

Numerical Simulations of One-Dimensional Shock Wave Propagation Problem for Molecular Hydrogen Based on Numerical Solution of Wang Chang – Uhlenbeck Equation

Yu. A. Anikin

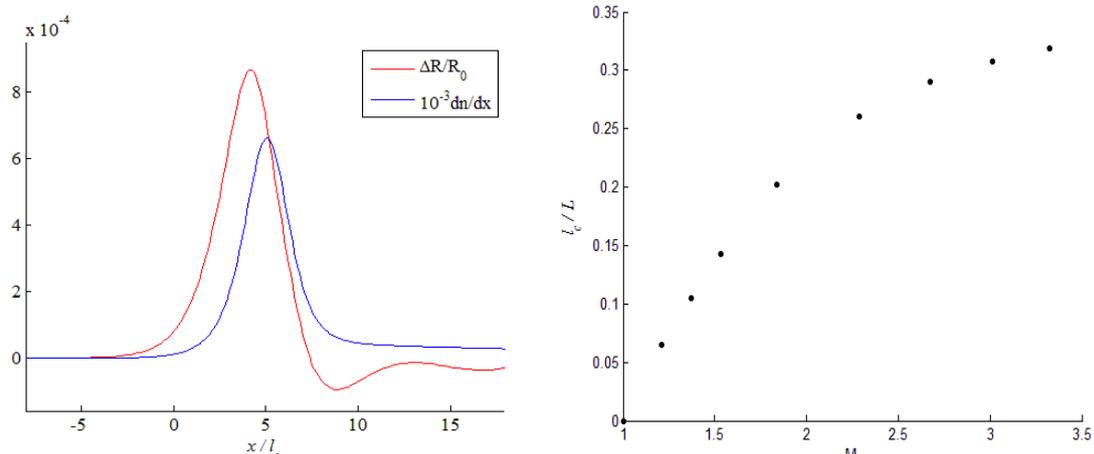
MIPT, Dolgoprudny, Moscow Oblast, 141701, Russia

AnikinYura@yandex.ru

Abstract

Numerical simulations of one-dimensional heat conduction and shock wave propagation problems for molecular hydrogen in temperature range $7 \div 450$ K based on numerical solution of Wang Chang – Uhlenbeck equation are implemented. Projection technique for collision integral calculation, which is completely conservative, is applied to increase the quality on the simulation. Differential scattering cross-sections of the molecules, which are necessary for the collision integral calculation, were predefined using quantum mechanical calculations and stored in a data set of the size 42 Mb. The quantum-mechanical calculations takes about 4500 computer hours. We obtain excellent agreement between the results of our simulation with corresponding experimental data. The heat conduction coefficient for the heat conduction problem and the mean width of the shock front for the shock wave propagation problem were compared.

Keywords: molecular hydrogen, Wang Chang – Uhlenbeck equation, collision integral, projection technique, shock wave



Deviation orthohydrogen/parahydrogen ratio R at the shock front (from the left). The thickness of the shock wave as a function of Mach number (from the right)

Thermal conductivity of normal hydrogen

T , K	λ_{calc} , mW/(m·K)	λ_{exp} , mW/(m·K)	T , K	λ_{calc} , mW/(m·K)	λ_{exp} , mW/(m·K)
50	37.8	37.2	200	134.6	132.8
100	71.3	68.0	300	187.6	186.6
150	104.1	110.9	400	230.9	231.0

УДК 519.634

Моделирование ударных волн в молекулярном водороде на основе прямого численного решения уравнения Ван Чанг – Уленбека

Ю.А. Аникин

МФТИ, Россия, г. Долгопрудный, 141701, Институтский переулок
AnikinYura@yandex.ru

Аннотация

Выполнено моделирование одномерных задач теплопроводности и ударной волны в разреженном молекулярном водороде в интервале температур $7 \div 450$ К на основе численного решения уравнения Ван Чанг – Уленбека. Для повышения качества моделирования применяется проекционный метод вычисления интеграла столкновений являющийся полностью консервативным. Требующиеся в процессе расчета интеграла столкновений дифференциальные сечения рассеяния молекул находились заранее с помощью квантово-механических расчетов и табулировались в массиве информации объемом ~ 42 Мб. Необходимые для этого вычисления заняли около 4500 машинных часов. Получено очень хорошее совпадение результатов моделирования с соответствующими экспериментальными данными. В качестве параметра сравнения в задаче теплопроводности используется коэффициент теплопроводности, а при моделировании ударной волны – средняя толщина фронта.

Ключевые слова: молекулярный водород, уравнение Ван Чанг – Уленбека, интеграл столкновений, проекционный метод, ударная волна.

1. Введение

Важным кинетическим уравнением, описывающим динамику разреженного газа, имеющего внутренние степени свободы, является уравнение Ван Чанг – Уленбека (ВЧ-У) [1]. Оно является полуклассическим по своему построению – молекулы газа, находящиеся в разных внутренних состояниях, рассматриваются как молекулы разного сорта, после чего применяется логика вывода классического уравнения Больцмана для смеси газов. Следует отметить, что при наличии вырождения внутренних состояний такой подход не является строгим [2], и точное описание газа молекул с вращательными степенями свободы дается уравнением Вальдмана – Снайдера получаемым полностью в рамках квантовой механики [3, 4]. Оно сводится к ВЧ-У если вырождение внутренних уровней энергии отсутствует.

Однако численное решение уравнения Вальдмана – Снайдера чрезвычайно трудоемко даже в случае простейших задач, и на практике течения разреженного многоатомного газа моделируются методами, имеющими в своей основе те или иные классические представления. В качестве примера можно привести расчет ударных волн в молекулярном азоте методом Монте-Карло [5] и численным решением классического аналога ВЧ-У [6, 7]. Движение молекул – как поступательное, так и вращательное – в этих работах предполагалось классическим и рассчитывалось методами молекулярной динамики. Обоснованием такого приближения служила малость кванта вращения молекулы азота $e_r/k_B = 2.89$ К.

По сравнению с другими газами молекула H_2 имеет аномально большой квант энергии вращения $e_r/k_B \approx 85$ К, и ее вращение является сугубо квантово-механическим даже при комнатных температурах. В данной работе было предпринято моделирование молеку-

лярного водорода на основе численного решения ВЧ-У с прямым вычислением интеграла столкновений. Требующиеся при этом дифференциальные сечения рассеяния получались заранее из квантово-механических расчетов проделанных на основе теории рассеяния жестких ротаторов, и табулировались в большем массиве информации (42 Мб).

Наиболее популярным способом решения задач динамики разряженного газа является прямое моделирование газа методом Монте-Карло. Его достоинством является простота и универсальность, а также то, что полная консервативность – по энергии, импульсу и веществу – «встроена» в метод естественным образом. Однако недостатком прямого моделирования выступает сравнительно медленное ($\sim N^{-1/2}$) уменьшение статистической погрешности вычислений от числа частиц участвующих в моделировании.

В данной работе применялся проекционный метод вычисления интеграла столкновений [6], который также обладает полной консервативностью и при этом, за счет использования качественных сеток интегрирования имеет лучшую сходимость статистической ошибки от количества узлов сетки интегрирования, что дает преимущество его применения в задачах чутких к случайной погрешности.

На основе построенного метода решались одномерные задачи теплопроводности и ударной волны. Было получено очень хорошее соответствие между рассчитанными ключевыми параметрами этих задач – коэффициента теплопроводности и ширины фронта ударной волны, и соответствующими значениями, определенными из экспериментов.

2. Нахождение дифференциальных сечений рассеяния

В выполненной работе водород изучался при температурах много меньших чем характерная температура кванта колебательной энергии молекулы $\varepsilon_{vib}/k_B \approx 6000$ К. В связи с этим колебательные степени свободы газа предполагались невозбужденными, а при расчете сечений рассеяния молекулы моделировались жесткими ротаторами с энергией вращения

$$E_i = e_r i(i+1) \quad (1)$$

Квант энергии вращения брался равным $e_r/k_B = 84.98$ К [8]. В газодинамических расчетах в пространстве вращательных степеней свободы вводилось обрезание $i \leq i_{\max} = 5$. Оценка максимальной температуры газа, при которой такое обрезание дает приемлемую точность, приводится в конце раздела.

В соответствии с принципом Паули четные вращательные уровни реализуются если суммарный спин ядер атомов в молекуле равен $S = 0$, а нечетные при $S = 1$. Первый тип молекул называется *параводородом*, а второй – *ортоводородом*. В отсутствие специальных катализаторов вероятность изменения S при столкновении молекул очень мала [9], и в данном исследовании орто- и параводород рассматривались как независимые газовые компоненты, не переходящие друг в друга.

В качестве потенциала межмолекулярного взаимодействия применялся потенциал из [10], полученный из прямых квантово-механических вычислений, и дающий для сечений неупругих переходов хорошее совпадение данных экспериментов с теоретическими расчетами [10, 11].

Дифференциальные сечения рассеяния находились на основе матрицы рассеяния $S_{\gamma\gamma'}^J$, вычисленной в соответствии с теорией рассеяния жесткого ротатора [12,13], методом логарифмической производной [14] (log-derivative method). Нижним индексом $\gamma \equiv j_1, j_2, j_{12}, L$ обозначены, соответственно: квантовые числа вращения ротаторов, их суммарный момент импульса $\mathbf{j}_{12} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2$, и орбитальный момент их относительного движения $\mathbf{J} = \mathbf{j}_{12} + \mathbf{L}$, а верхним индексом – полный момент импульса системы. Базис состояний, используемый при нахождении матрицы рассеяния, обрезался следующим образом: при достаточно малых значениях полной энергии E в базис входили все открытые пары j_1, j_2 и первая (по энергии) закрытая – такое обрезание позволяло находить сечения очень точно (см. комментарии

к табл.3 в Приложении). Кроме того, на это правило было наложено ограничение сверху $j_1, j_2 \leq i_{\max}$. Ошибка, связанная с таким ограничением, обсуждается в Приложении. После определения набора j_1, j_2 , остальные числа получаются естественным образом: j_{12} пробегает значения $|j_1 - j_2| \leq j_{12} \leq j_1 + j_2$, орбитальный момент L значения $|J - j_{12}| \leq L \leq J + j_{12}$.

Для обрезания вычислений по J вводился параметр точности tol_σ – расчет набора матриц \mathbf{S}^J обрывался на таком J , при котором для любого открытого канала рассеяния относительные значения вкладов в сумму полного сечения рассеяния

$$\bar{\sigma}_{j_1 j_2}^{j_1' j_2'}(E) = \frac{\pi}{(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)k_\gamma^2} \sum_J (2J + 1) \sum_{L, L', j_{12}, j_{12}'} |T_{\gamma\gamma'}|^2, \quad k_\gamma = \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}(E - E_{j_1} - E_{j_2})} \quad (2)$$

были меньше чем $tol_\sigma = 10^{-4}$ уже второй раз подряд (здесь $T_{\gamma\gamma'} = \delta_{\gamma\gamma'} - S_{\gamma\gamma'}^J$).

Для перехода $j_1, j_2, m_1, m_2 \rightarrow j_1', j_2', m_1', m_2'$ амплитуда рассеяния равна [12, 15]

$$q_{m, m'} = \frac{\sqrt{\pi}}{k_\gamma} \sum_J \sum_{j_{12}} \sum_{j_{12}'} \sum_L \sum_{L'} i^{L-L'} (-1)^{L+j_{12}+L'+j_{12}'+j_1+j_2+j_1'+j_2'+M-M'} \cdot [J] \sqrt{[j_{12}][j_{12}'] [L]} \cdot T_{\gamma\gamma'}^J \times \\ \times \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1' & j_2' & j_{12}' \\ m_1' & m_2' & -M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{12} & L & J \\ M & 0 & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{12}' & L' & J \\ M' & M - M' & -M \end{pmatrix} \cdot Y_L^{M-M'}(\hat{R}), \quad (3)$$

где $[n] = 2n + 1$, $M = m_1 + m_2$, $M' = m_1' + m_2'$ (в работе [12] аналогичное выражение имеет опечатку эквивалентную тому, что в третьем 3j-символе переставлены местами первый и второй столбец, в результате чего получаются неверные сечения). Что бы найти среднее сечение перехода $j_1, j_2 \rightarrow j_1', j_2'$ нужно просуммировать сечения по всем возможным ориентациям разлетающихся молекул и усреднить по ориентациям сталкивающихся:

$$\sigma(\theta) = \frac{1}{(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)} \sum_{m_2} \sum_{m_1} \sum_{m_2'} \sum_{m_1'} |q_{m, m'}|^2 \quad (4)$$

Вычисленные сечения раскладывались по полиномам Лежандра

$$\sigma_{j_1 j_2}^{j_1' j_2'}(\theta) = \sum_{n=0}^{n_{\max}} B_{j_1 j_2, j_1' j_2'}^n P_n(\cos \theta), \quad B_{j_1 j_2, j_1' j_2'}^n = \frac{2n+1}{2} \int_0^\pi \sigma_{j_1 j_2}^{j_1' j_2'}(\theta) P_n(\cos \theta) \sin \theta d\theta, \quad (5)$$

и, в конечном итоге, информация о них записывалась в виде набора коэффициентов B . Можно миновать этап вычисления дифференциальных сечений – если подставить (3)–(4) в (5), то после ряда математических преобразований получится прямое выражение для коэффициентов разложения [16]

$$B_{j_1 j_2, j_1' j_2'}^n = \sum_{j_{12}} \sum_{j_{12}'} \sum_{J^{(1)}, J^{(2)}} \sum_{L_1, L_2} \sum_{L_1', L_2'} [n] [J^{(1)}] [J^{(2)}] \sqrt{[L_1] [L_2] [L_1'] [L_2']} (-1)^{n+L_1+L_2+j_{12}+j_{12}'} \times \\ \times i^{L_1-L_1'} i^{L_2-L_2'} T_{\gamma_1 \gamma_1'}^{J^{(1)}} T_{\gamma_2 \gamma_2'}^{*J^{(2)}} \begin{pmatrix} L_1 & L_2 & n \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_1' & L_2' & n \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} L_1 & J^{(1)} & j_{12} \\ J^{(2)} & L_2 & n \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L_1' & J^{(1)} & j_{12}' \\ J^{(2)} & L_2' & n \end{matrix} \right\}, \quad (6)$$

где $\gamma_{1(2)} = j_1 j_2 j_{12}$, $L_{1(2)}$, $\gamma_{1(2)}' = j_1' j_2' j_{12}'$, $L_{1(2)}'$. Однако на практике такой способ вычисления коэффициентов гораздо более медленный чем первый. Тем не менее, совпадение коэффициентов, полученных обоими методами является важнейшей проверкой программной реализации алгоритма. Также, для повышения надежности, рассчитанные полные сечения при тестировании алгоритма сравнивались на предмет совпадения с аналогичными сечениями, вычисляемыми программой MOLSCAT [17].

По мере увеличения порядка полинома коэффициенты разложения несут информацию о все более тонких деталях дифференциального сечения и уменьшаются в своем значении.

Поэтому слишком малые коэффициенты – удовлетворяющие условию $B^n < 10^{-4} B^0$ – отбрасывались. Кроме того, для сжатия записываемого массива вдвое использовалось равенство

$$k_{j_1 j_2}^2 (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) \sigma_{j_1 j_2}^{j_1 j_2}(\theta) = k_{j_1' j_2'}^2 (2j_1' + 1)(2j_2' + 1) \sigma_{j_1' j_2'}^{j_1 j_2}(\theta) \quad (7)$$

следующее из симметричности матрицы рассеяния.

Сетка значений полной энергии E задавалась в интервале энергий $(0, 120) \cdot e_r$. Шаг сетки равнялся $0.04e_r$ на интервале $(7, 36) \cdot e_r$, после чего плавно увеличивался до значения $0.125e_r$ на интервале $(100, 120) \cdot e_r$. Для высокой точности вычислений при низких температурах на интервале $(0, 7) \cdot e_r$ брался малый шаг $0.005e_r$. В сумме энергетическая сетка состояла из 3268 узлов, которые дали около 10.35 млн. коэффициентов разложения, для записи которых потребовался массив размером 42 Мб. Суммарные затраты на расчет эквивалентны 1120 часам вычислений на 4 ядрах процессора Core 2 Quad Q9550 (2.83 ГГц).

Для оценки ограничения на максимальную температуру моделируемых задачи которое накладывается введенным обрезанием j_{\max} , использовалась точность определения теплоемкости вращательных степеней свободы

$$c_{\text{int}} = \frac{k_B}{mT^2} \left(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right), \quad \langle \dots \rangle = \frac{1}{Z_{\text{rot}}} \sum (\dots) (2i+1) e^{-E_i/T}, \quad Z_{\text{rot}} = \sum (2i+1) e^{-E_i/T} \quad (8)$$

С принятым $j_{\max} = 5$ отклонения c_{int} от своего точного значения составляют приблизительно 1% и 3% при температурах $T = 380\text{ К}$ и $T = 450\text{ К}$, соответственно. Последняя температура была выбрана в качестве предельной в данном исследовании.

3. Вычисление интеграла столкновений

Уравнение Ванг Чанг – Уленбека имеет вид [1]

$$\frac{\partial}{\partial t} f^i(\xi, \mathbf{r}, t) + \xi \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} f^i(\xi, \mathbf{r}, t) = I^i(\xi, \mathbf{r}, t), \quad (9)$$

где $f^i(\xi, \mathbf{r}, t)$ – функция распределения молекул находящихся на i -ом вращательном уровне энергии (далее зависимость функций от переменных \mathbf{r} и t опускается в обозначениях для краткости записи), а интеграл столкновений дается выражением

$$I^i(\xi) = \sum_{j,k,l} \int \left\{ \frac{(2i+1)(2j+1)}{(2k+1)(2l+1)} f^k(\xi') f^l(\xi_1') - f^i(\xi) f^j(\xi_1) \right\} \sigma_{ij}^{kl}(\theta, g) g \sin \theta d\xi_1 d\theta d\varepsilon, \quad (10)$$

где ξ', ξ_1' – скорости молекул после столкновения, получившиеся после отклонения на угол θ и поворота на азимутальный угол ε вектора относительной скорости $\mathbf{g} = \xi - \xi_1$ молекул до столкновения (с учетом изменения его длины при неупругом столкновении).

Необходимо уточнить, какие именно сечения должны использоваться в (10) при столкновении тождественных частиц – параводорода с параводородом или ортоводорода с ортоводородом. В связи с тем, что вывод ВЧ-У повторяет вывод обычного, классического, уравнения Больцмана, в (10) задействованы именно сечения различимых частиц. С другой стороны проделанные ранее квантово-механические расчеты дадут сечения, аналогом которых является выражение $\sigma_{ij}^{kl}(\theta) + \sigma_{ij}^{lk}(\pi - \theta)$ в случае различимых частиц [12]. Это не создает трудностей, поскольку интеграл столкновений не изменится, если в (10) подставить сечения

$$\tilde{\sigma}_{ij}^{kl}(\theta) = \frac{1}{2} \left[\sigma_{ij}^{kl}(\theta) + \sigma_{ij}^{lk}(\pi - \theta) \right] \quad (11)$$

Таким образом, в случае, когда числа i, j в интеграле (10) имеют одну и ту же четность, вычисленные квантово-механические сечения следует делить вдвое.

Численное интегрирование (10) осуществлялось с применением проекционного метода [6, 18]. В пространстве скоростей вводится однородная (но не обязательно кубическая) сетка ξ_γ ограниченная сферой радиуса ξ_{cut} , в узлах которой определяется сеточная функция распределения f_γ^i аппроксимирующая точную функцию $f^i(\xi)$. Для вычисления интеграла на каждом временном шаге разыгрывается равномерная сетка интегрирования узлы которой задают параметры рассеяния (сетка генерируется с учетом того, что переходы между пара- и ортоводородом отсутствуют):

$$\left\{ \xi_{\alpha_\nu}, \xi_{\beta_\nu}, \theta_\nu, \varepsilon_\nu, i_\nu, j_\nu, k_\nu, l_\nu; \nu = 1, \dots, N_{\text{int}} \right\}$$

Здесь $\xi_{\alpha_\nu}, \xi_{\beta_\nu}$ – скорости молекул до столкновения. Скорости разлета молекул $\xi'_\nu, \xi'_{1,\nu}$ в общем случае не будут попадать на узлы скоростной сетки и аппроксимация произведения функций распределения в этих скоростях $f_{\text{interp}}^{k_\nu} f_{\text{interp}}^{l_\nu}$ осуществляется той или иной интерполяцией по соседним узлам. В соответствии с проекционным методом численная аппроксимация (10) в скоростном узле γ и для p -го вращательного уровня, дается суммой

$$I_\gamma^p = \frac{\pi^2 (N_{\text{para}}^2 + N_{\text{ortho}}^2)^2 N_0 V_\xi}{2 N_{\text{int}}} \sum_{\nu=1}^{N_{\text{int}}} \left[\delta_{p i_\nu} \delta_{\gamma, \alpha_\nu} + \delta_{p j_\nu} \delta_{\gamma, \beta_\nu} - \delta_{p k_\nu} \left\{ r_\nu \delta_{\gamma, \lambda_\nu + s_\nu} + (1 - r_\nu) \delta_{\gamma, \lambda_\nu} \right\} - \delta_{p l_\nu} \left\{ r_\nu \delta_{\gamma, \mu_\nu - s_\nu} + (1 - r_\nu) \delta_{\gamma, \mu_\nu} \right\} \right] \Psi_\nu, \quad (12)$$

$$\Psi_\nu = \left[\frac{(2i_\nu + 1)(2j_\nu + 1)}{(2k_\nu + 1)(2l_\nu + 1)} f_{\text{interp}}^{k_\nu} f_{\text{interp}}^{l_\nu} - f_{\alpha_\nu}^{i_\nu} f_{\beta_\nu}^{j_\nu} \right] g_\nu \sigma_{i_\nu, j_\nu}^{k_\nu, l_\nu}(\theta_\nu, g_\nu) \sin \theta_\nu, \quad g_\nu = |\xi_{\beta_\nu} - \xi_{\alpha_\nu}|$$

Здесь δ – символ Кронекера; N_0 – количество узлов скоростной сетки; $V_\xi = N_0 \Delta \xi_x \Delta \xi_y \Delta \xi_z$ – ее объем; $N_{\text{para}}, N_{\text{ortho}}$ – число вращательных уровней в соответствующих компонентах принятых к рассмотрению (соответственно, в этой работе $N_{\text{para}} = N_{\text{ortho}} = 3$). Множитель $(N_{\text{para}}^2 + N_{\text{ortho}}^2)^2$ представляет собой количество возможных типов переходов $i, j \rightarrow k, l$.

Проекционные узлы $\lambda_\nu + s_\nu, \lambda_\nu$ и $\mu_\nu - s_\nu, \mu_\nu$ выбираются из скоростных узлов соседних с $\xi'_\nu, \xi'_{1,\nu}$, причем таким образом, чтобы коэффициент энергетической интерполяции

$$r_\nu = \frac{K_0 - K_1}{K_2 - K_1}, \quad K_1 = \frac{\xi_{\lambda_\nu}^2 + \xi_{\mu_\nu}^2}{2}, \quad K_2 = \frac{\xi_{\lambda_\nu + s_\nu}^2 + \xi_{\mu_\nu - s_\nu}^2}{2}, \quad K_0 = \frac{\xi_{\alpha_\nu}^2 + \xi_{\beta_\nu}^2}{2} + E_{i_\nu} + E_{j_\nu} - E_{k_\nu} - E_{l_\nu} \quad (13)$$

удовлетворял условию $0 \leq r_\nu \leq 1$. Кроме того, для этих узлов должно выполняться условие

$$\xi_{\lambda_\nu} + \xi_{\mu_\nu} = \xi_{\lambda_\nu + s_\nu} + \xi_{\mu_\nu - s_\nu} = \xi_{\alpha_\nu} + \xi_{\beta_\nu} \quad (14)$$

Выбор узлов, удовлетворяющих (14) всегда возможен благодаря однородности скоростной сетки. Подробнее о выборе проекционных узлов можно найти в [19].

Для вычисленного интеграла столкновений выполняется дискретный аналог закона сохранения вещества, энергии и импульса

$$\sum_{\gamma, p} I_\gamma^p = 0, \quad \sum_{\gamma, p} \left(\frac{1}{2} \xi_\gamma^2 + E_p \right) I_\gamma^p = 0, \quad \sum_{\gamma, p} \xi_\gamma I_\gamma^p = 0 \quad (15)$$

В этом легко убедиться, подставив (12) в любую из сумм (15) и поменяв местами порядки суммирования по ν и γ, p . Закон сохранения вещества будет выполняться с учетом тривиального равенства $\sum_{\gamma, p} \delta_{p n_\nu} \delta_{\gamma, n_\nu} = 1$, а законы сохранения энергии и импульса будут выпол-

няться с учетом равенств (13) и (14), соответственно. Такое соответствие свойств аппроксимации (12) важнейшим физическим свойствам точного интеграла столкновений позволяет получать устойчивые и физически адекватные численные решения.

Из соображений симметрии нетрудно заметить, что в одномерных задачах функция распределения и интеграл столкновений зависят только от двух переменных в скоростном пространстве: ξ_x и $\xi_\rho = \sqrt{\xi_y^2 + \xi_z^2}$. Использование такой аксиальной симметрии позволяет сделать вычисления менее затратными, т.к. скоростная сетка будет состоять уже из гораздо меньшего количества узлов.

Далее удобно работать с функцией $\Phi(\xi_\rho, \xi_x) = \xi_\rho f(\xi_\rho, \xi_x)$. После умножения (9) на ξ_ρ левая часть сохранит неизменный вид, а правую часть можно преобразовать к виду

$$J^i \equiv \xi_\rho I^i = \sum_{j,k,l} \int \left[\frac{(2i+1)(2j+1)}{(2k+1)(2l+1)} \frac{\xi_\rho \xi_{1\rho}}{\xi'_\rho \xi'_{1\rho}} \Phi^k(\xi') \Phi^l(\xi'_1) - \Phi^i(\xi) \Phi^j(\xi_1) \right] \sigma_{i,j}^{k,l}(\theta) g \sin \theta d\theta d\varepsilon d\alpha d\xi_1 \quad (16)$$

Здесь $\xi = (\xi_\rho, \xi_x)$, α – угол, на который нужно развести двумерные вектора ξ и ξ_1 в трехмерном скоростном пространстве при нахождении относительной скорости сталкивающихся молекул. Интеграл (16) аппроксимируется выражением аналогичным (12)

$$J_\gamma^p = \frac{\pi^3 (N_{para}^2 + N_{ortho}^2)^2 N_0 S_\xi}{N_{int}} \sum_{\nu=1}^{N_{int}} \left[\delta_{p i_\nu} \delta_{\gamma, \alpha_\nu} + \delta_{p j_\nu} \delta_{\gamma, \beta_\nu} - \delta_{p k_\nu} \left\{ r_\nu \delta_{\gamma, \lambda_\nu + s_\nu} + (1-r_\nu) \delta_{\gamma, \lambda_\nu} \right\} - \delta_{p l_\nu} \left\{ r_\nu \delta_{\gamma, \mu_\nu - s_\nu} + (1-r_\nu) \delta_{\gamma, \mu_\nu} \right\} \right] \Psi_\nu, \quad (17)$$

$$\Psi_\nu = \left[\frac{(2i_\nu+1)(2j_\nu+1)}{(2k_\nu+1)(2l_\nu+1)} (\xi_{\alpha_\nu})_\rho (\xi_{\beta_\nu})_\rho f_{interp}^{k_\nu, n_\nu} f_{interp}^{l_\nu, m_\nu} - \Phi_{\alpha_\nu}^{i_\nu, n_\nu} \Phi_{\beta_\nu}^{j_\nu, m_\nu} \right] g_\nu \sigma_{i_\nu, j_\nu}^{k_\nu, l_\nu}(\theta_\nu, g_\nu) \sin \theta_\nu$$

Здесь $S_\xi = N_0 \Delta \xi_\rho \Delta \xi_x$ – площадь, которую занимает скоростная сетка, теперь имеющая вид полукруга; $f_{interp}^{k_\nu} f_{interp}^{l_\nu}$ – некоторая интерполяция функции $\Phi^{k_\nu}(\xi') \Phi^{l_\nu}(\xi'_{1,\nu}) / (\xi'_\nu \xi'_{1,\nu})$.

4. Схема решения уравнения ВЧ-У и детали интегрирования

Для решения ВЧ-У применялась схема с расщеплением по физическим процессам – на отдельном временном шаге последовательно решались уравнения релаксации и переноса

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi_{rel}}{dt} &= J, \quad \Phi_{rel}(0) = \Phi(t), \\ \frac{\partial \Phi_{con}}{\partial t} + \xi_x \frac{\partial \Phi_{con}}{\partial x} &= 0, \quad \Phi_{con}(0) = \Phi_{rel}(\tau), \\ \Phi(t+\tau) &= \Phi_{con}(\tau) + O(\tau^2) \end{aligned} \quad (18)$$

Для вычисления решения уравнения релаксации применялась схема, в которой функция распределения непрерывно меняется в процессе расчета интеграла столкновения (17)

$$\left(\Phi_\gamma^p \right)_{new} = \Phi_\gamma^p + \tau \delta J_\gamma^{p,(v)}, \quad (19)$$

где $\delta J_\gamma^{p,(v)}$ – ν -й член в сумме (17). Нетрудно показать, что в пределе $N_{int} \rightarrow \infty$ такая схема выполняет точное интегрирование по времени уравнения релаксации. Кроме того, (19) удобна тем, что позволяет эффективно поддерживать неотрицательность решения – если из-

за статистических флуктуаций очередной вклад $\delta J_{\gamma}^{p,(v)}$ давал отрицательное значение Φ_{γ}^p в каком-либо скоростном узле, такой вклад отбрасывался, а функции распределения возвращалось старое значение. Применялись сетки интегрирования такого размера, что бы число отброшенных узлов интегрирования было не больше $(10^{-4} - 10^{-5})N_{\text{int}}$.

Уравнение переноса из (18) аппроксимировалось TVD-схемой [20, 21] с MC-лимитером, сохраняющей монотонность решения и имеющей порядок точности $O(h^2)$, где h – шаг пространственной сетки.

Для интегрирования (17) использовались псевдослучайные сетки Коробова [22] (*оптимальные параллелепипедальные сетки*). При интегрировании по области имеющей размерность s создается кубическая сетка единичного размера и мощностью p , где p – некоторое простое число

$$\mathbf{x}_k = \left(\left\{ \frac{a_1 k}{p} \right\}, \left\{ \frac{a_2 k}{p} \right\}, \dots, \left\{ \frac{a_s k}{p} \right\} \right), \quad a_n = a^{n-1} \bmod p, \quad k = 1, 2, \dots, p \quad (20)$$

Здесь фигурной скобкой обозначена операция взятия дробного остатка. Целочисленный *оптимальный коэффициент* $a \leq p$, выступающий вторым параметром при построении сетки, определяется заранее, по алгоритмам которые можно найти в [22]. На каждом временном шаге постоянная сетка (20) сдвигалась периодическим образом на случайный вектор \mathbf{R}

$$\tilde{\mathbf{x}}_k = \{ \mathbf{x}_k + \mathbf{R} \} \quad (21)$$

Наконец, после соответствующей калибровки и сдвига полученная кубическая сетка принимала форму параллелепипеда, описывающего область интегрирования. Те узлы сетки, которые не попадали в область интегрирования, отбрасывались. В итоге, мощность окончательно получающейся сетки интегрирования приблизительно равнялась $N_{\text{int}} \approx p(\pi/4)^2$. (Такой множитель возникает из-за того, что скоростная сетка, имеющая вид полукруга, занимает приблизительно $\pi/4$ площади описывающего ее прямоугольника.)

Сечения энергетически запрещенных переходов

$$\frac{\xi_{\alpha_v}^2 + \xi_{\beta_v}^2}{2} + E_{i_v} + E_{j_v} < E_{k_v} + E_{l_v}$$

равны нулю по определению. Поэтому такие узлы входили в число N_{int} , определяющее множитель перед суммой в (17), но из суммирования исключались. Также принимались нулю сечения таких столкновений, при которых скорости разлета молекул лежали за пределами сферы обрезания скоростного пространства. Такое приближение оправдано экспоненциальной малостью таких вкладов в интеграл столкновений.

У молекулярного водорода в районе комнатных температур и ниже характерные значения неупругих сечений на два-три порядка меньше сечений упругих столкновений. При вычислении (17) с помощью однородной сетки интегрирования это приводит к тому, что в пространственных областях, где упругие столкновения играют определяющую роль – например, на фронте ударной волны – значимый вклад в интегральную сумму внесет только $(N_{\text{para}} + N_{\text{ortho}})^2 (N_{\text{para}}^2 + N_{\text{ortho}}^2)^{-2} = 1/9$ часть сетки, дающая упругие столкновения. Это, в свою очередь, приведет к повышенной статистической погрешности вычислений. Более эффективным подходом является разделение интеграла столкновений на упругую и неупругую часть, и вычисление каждой из них посредством собственной сетки интегрирования. В большинстве вычислений проделанных в данной работе, для каждой части интеграла использовались сетки одинакового размера, и таким образом доля упругих столкновений в общей сетке повышалась до $1/2$.

5. Расчет задач теплопроводности и ударной волны

При вычислении задачи теплопроводности в газе в качестве начального условия задавался относительно небольшой ($\Delta T/T = 0.005 \div 0.01$) линейный перепад температур, который выставлялся таким образом, чтобы изучаемая температура находилась посередине между стенками. В качестве граничного условия на стенках использовалось условие диффузного рассеяния. Расстояние между стенками бралось равным $H = 10^5 l_c$, где

$$l_c = \tau_c \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}, \quad \tau_c = \frac{4}{5} \frac{\eta}{\rho} \quad (22)$$

– длина свободного пробега в газе, значение вязкости η для нормального водорода бралась из [23]. Такое большое H бралось с тем расчетом, чтобы за время вычисления задачи, функция распределения вдали от стенок сохраняла свою линейную зависимость от пространственной координаты. Это позволяло обходиться грубыми пространственными сетками и убыстрить вычисления. Во всех расчетах число узлов сетки бралось равным $N_x = 40$, применялась скоростная сетка с шагами $\Delta \xi_\rho = 0.13$ и $\Delta \xi_x = 0.18$. В зависимости от задачи временной шаг брался равным $\tau = (1.2 \div 1.7) \times 10^{-2} \tau_c$.

Расчет решения шел до тех пор, пока функция распределения не становилась стационарной (с точностью до малых случайных отклонений), после чего на ее основе находился средний тепловой поток, температурное распределение и, в конечном итоге, коэффициент теплопроводности. В табл. 1 приведена температурная зависимость вычисленного коэффициента теплопроводности разреженного нормального водорода, в сравнении со значениями, найденными экспериментально [24]. Максимальные различия не превышают 5 %, а в области комнатных температур имеющиеся отклонения лежат в пределах погрешности экспериментальных данных.

При расчёте ударной волны применялись граничные условия

$$\begin{aligned} \Phi^i(x_0) &= P_i^{(0)} \frac{\xi_\rho}{\sqrt{2\pi \tilde{T}_0^3}} \exp\left[-\frac{\xi_\rho^2 + (\xi_x - u_0)^2}{2\tilde{T}_0}\right], \\ \Phi(x_1) &= n_1 P_i^{(1)} \frac{\xi_\rho}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\xi_\rho^2 + (\xi_x - u_1)^2}{2}\right] \end{aligned} \quad (23)$$

Здесь $\tilde{T}_0 = T_0/T_1$ – отношение температур газа до прохождения ударной волны и после. Соответственно, единицей скорости в задаче служила $\sqrt{k_B T_1/m}$ – среднеквадратичная скорость молекул за фронтом волны, а единицей концентрации взята концентрация фона. Распределения внутренних степеней свободы на границах также имели максвелловский вид

$$P_i = \text{const} \cdot (2i + 1) \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (24)$$

с температурой T_0 , T_1 , соответственно. Разные компоненты водорода имели независимые нормировочные константы, подобранные таким образом, чтобы на фоне орто- и параводород находились между собой в термодинамическом равновесии (нормальный водород)

$$R_0 = \frac{\sum_{i=0} P_i^{(0)}}{\sum_{i=\Pi} P_i^{(0)}} = 3 \frac{\sum_{i=0} (2i + 1) \exp\{-E_i/(k_B T_0)\}}{\sum_{i=\Pi} (2i + 1) \exp\{-E_i/(k_B T_0)\}}, \quad (25)$$

и что бы соотношение R оставалось неизменным после прохождения ударной волны (в силу отсутствия переходов между компонентами). Здесь и далее с помощью сокращений $i = \text{П}, \text{О}$ обозначены семейства индексов $i = 0, 2, \dots$, и $i = 1, 3, \dots$ соответственно.

Таблица 1

Коэффициент теплопроводности нормального водорода

T, K	$\lambda_{\text{calc}}, \text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$	$\lambda_{\text{exp}}, \text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$	T, K	$\lambda_{\text{calc}}, \text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$	$\lambda_{\text{exp}}, \text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$
35	27.5	27.0	175	119.6	117.2
50	37.8	37.2	200	134.6	132.8
75	54.3	52.6	250	162.6	161.3
100	71.3	68.0	300	187.6	186.6
125	88.0	84.3	350	210.2	209.6
150	104.1	110.9	400	230.9	231.0

Температуры T_0, T_1 задавались в качестве входящих параметров, а макропараметры u_0, u_1, n_1 получались из соотношений Гюгонио для газа с внутренними степенями свободы. Применялись соотношения, записанные в системе отчета двигающейся с ударной волной, поэтому условия (23) позволяли получить стационарное решение. Положение фронта волны задавалось на достаточном удалении от границ, что бы макропараметры успели отрелаксировать к своим граничным значениям. Неизменность местоположения фронта было удобным критерием качества дискретизации скоростного пространства – если профиль концентрации медленно «плыл», шаги сетки уменьшались. В конечном итоге использовалась скоростная сетка с шагами $\Delta\xi_\rho = 0.16$ и $\Delta\xi_x = 0.23$. Временной шаг брался в пределах $\tau = (0.7 \div 1.5) \times 10^{-2} \tau_{c,0}$, где $\tau_{c,0}$ – среднее время между столкновениями молекул фона (о шаге пространственной сетки написано ниже). Характерные скорости, с которыми перемещались получавшиеся «стационарные» решения, были порядка $10^{-3} \div 10^{-4}$.

На рис. 1 изображен профиль плотности в ударной волне с $T_0 = 120 \text{ K}$, $T_1 = 400 \text{ K}$ и числом Маха $M = 3.32$. После резкого скачка (именно он далее будет называться «фронт волны»), концентрация начинает плавно возрастать до граничного значения n_1 за счет установления равновесия между вращательными и поступательными степенями свободы.

На рис. 2 показана зависимость средней толщины фронта (в единицах средних длин пробега молекул фона) от числа Маха волны. Во всех случаях бралось $T_0 = 120 \text{ K}$. Толщина определялась по формуле

$$L = \frac{\tilde{n}_1 - n_0}{(dn/dx)_{\text{max}}}, \quad (26)$$

где \tilde{n}_1 – концентрация газа непосредственно после скачка. Она может быть определена с той или иной степенью точности непосредственно из профиля плотности, но для большей формализованности \tilde{n}_1 вычислялась из соотношений Гюгонио для волны, двигающейся с той же скоростью, но в газе без внутренних степеней свободы. Такое приближение оправданно выполнением условия $Z_{rot} \gg L/l_c$, где

$$Z_{rot} = \frac{\tau_{rot}}{\tau_c}$$

Здесь τ_{rot} – времени релаксации вращательных степеней свободы. Для нормального водорода $Z_{rot} \sim 250 - 300$ в районе комнатных температур, причем при понижении температуры величина Z_{rot} повышается [25, 26].

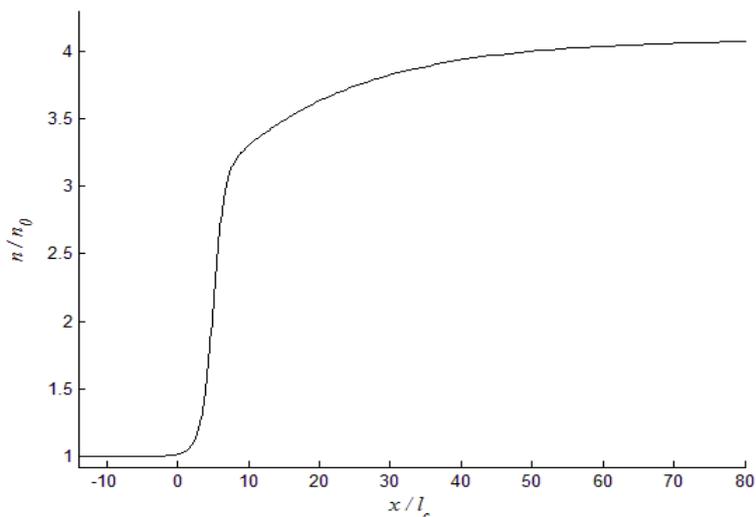


Рис. 1. Профиль концентрации ударной волны в нормальном водороде; $T_0 = 120\text{ К}$, $T_1 = 400\text{ К}$; единицей длины взята l_c фона

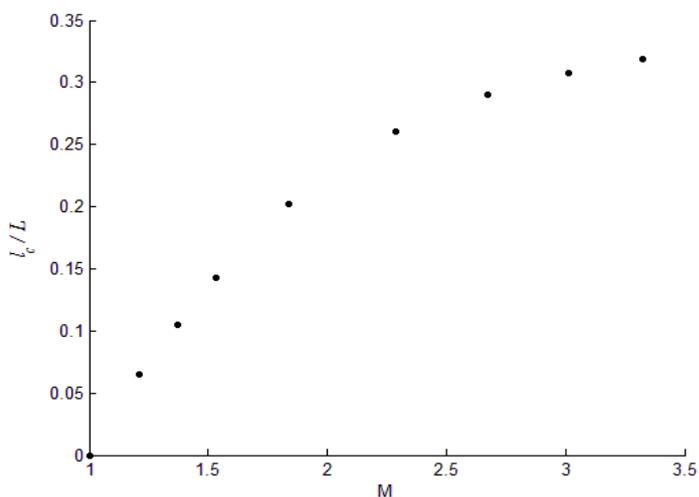


Рис. 2. Зависимость толщины фронта ударной волны от числа Маха

В экспериментальной работе [27] для волны с $T_0 = 298\text{ К}$ и $T_1 = 373\text{ К}$ (число Маха $M = 1.389$) толщина фронта была определена равной $L_{\text{exp}} = 13.4 \times 10^{-5}\text{ см}$ (при $P_0 = 1\text{ атм}$), что очень близко к значению $L_{\text{calc}} = 13.12 \times 10^{-5}\text{ см}$, полученному из моделирования.

В районе скачка и в пределах его некоторой окрестности использовалась однородная пространственная сетка с размером шага $h = (0.02 \div 0.03) \cdot L$ в зависимости от задачи. За пределами этой области (размером около $(2 \div 3)L$) применялась неоднородная сетка, причем размер шагов экспоненциально растягивался по мере отхода от фронта.

При расчете задач ударной волны наблюдался интересный эффект пространственного разделения компонент водорода. В стационарной задаче, из-за отсутствия переходов между пара- и ортоводородом, соотношение долей компонент R не меняется после прохождения ударной волны. Однако на самом фронте наблюдались локальные отклонения R от фонового значения (25), вызванные различием в сечениях рассеяния молекул пара- и ортоводорода. На рис. 3, показаны графики относительных значений этих отклонений совместно с графиками безразмерной производной концентрации газа указывающей на местоположение фронта.

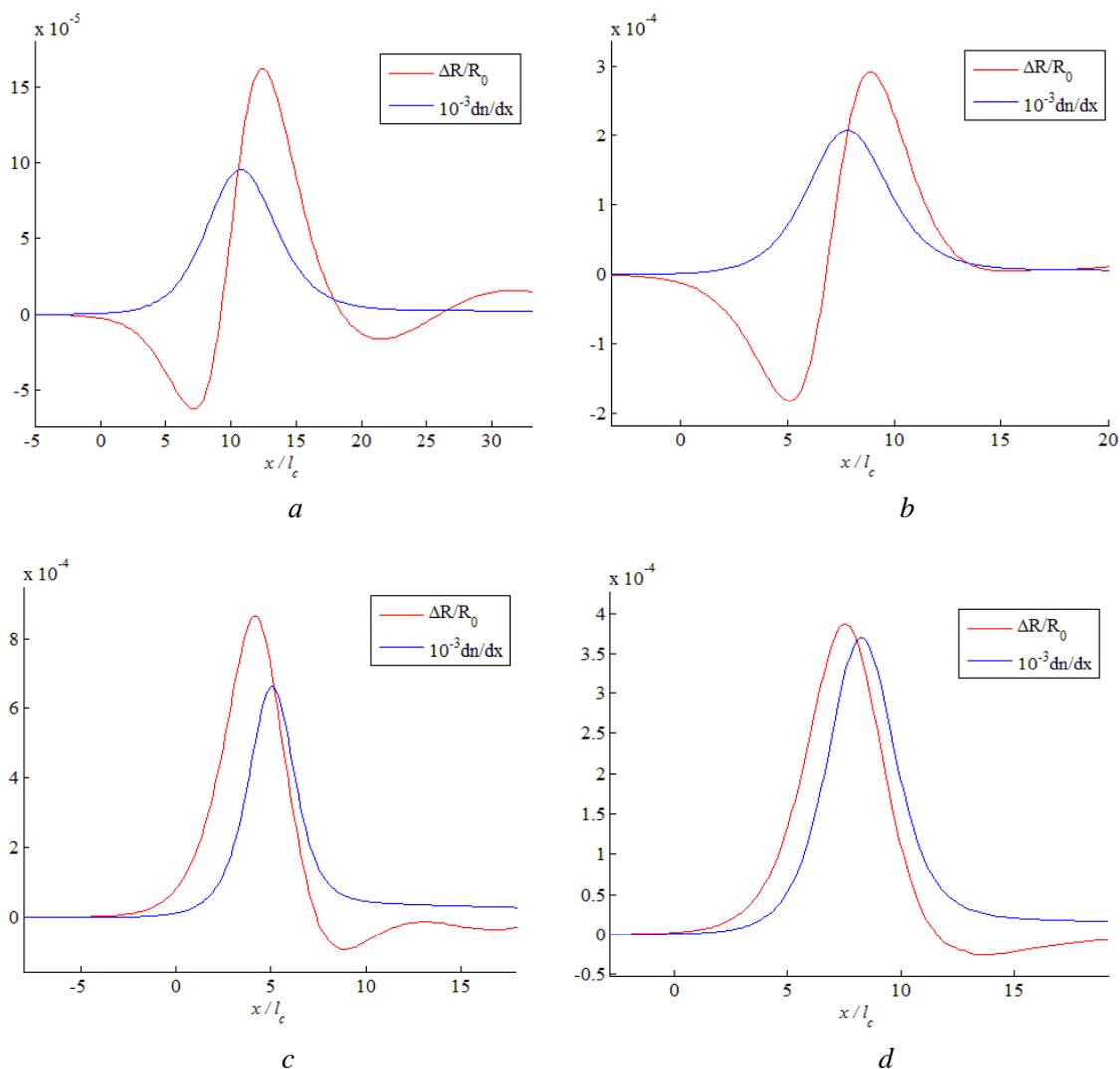


Рис. 3. Относительное отклонение R в районе фронта волны, в сравнении с производной концентрации; Единицы длины и концентрации – l_c и n_0 фона; а) $T_0 = 120\text{ K}, T_1 = 170\text{ K}, M = 1.53$; б) $T_0 = 120\text{ K}, T_1 = 200\text{ K}, M = 1.84$; в) $T_0 = 120\text{ K}, T_1 = 400\text{ K}, M = 3.32$; д) $T_0 = 200\text{ K}, T_1 = 400\text{ K}, M = 2.31$

На рис. 4 представлены аналогичные результаты для случая ударной волны при низких температурах, с $T_0 = 7\text{ K}$ и $T_0 = 12\text{ K}$.

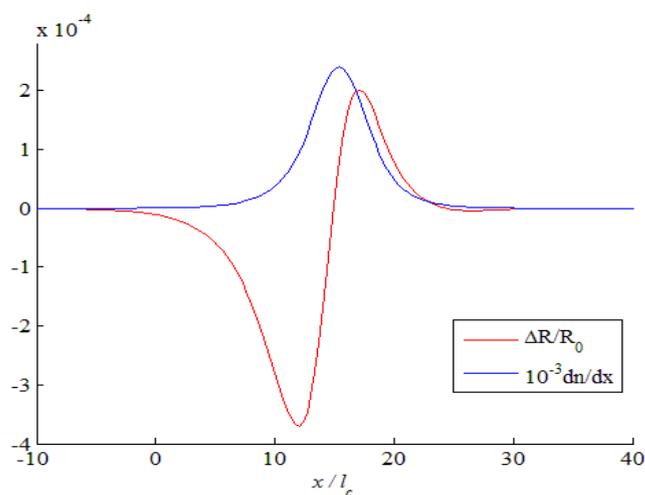


Рис. 4. Относительное отклонение R на фронте ударной волны с $T_0 = 7\text{ K}, T_1 = 18\text{ K}, M = 2.35$

При этом, в отличие от предыдущих случаев, использовался водород, неравновесный по соотношению орто- и пара- компонент, поскольку нормальный водород при такой температуре фона состоит практически исключительно из параводорода. Задавалось соотношение $R_0 = 2.85$.

Из-за слабости указанного эффекта на заключительных этапах расчетов приходилось использовать большие сетки интегрирования с $N_{\text{int}} \approx 2 \times 10^6$ для того, чтобы ослабить случайные флуктуации пиков R . Кроме того, профили R усреднялись на временном промежутке $\Delta t \sim (15 \div 20) \tau_c$. При этом расчет одного временного шага на пространственных сетках состоящих из $N_x = 280 - 310$ узлов, занимал $45 \div 60$ секунд вычислений одного ядра процессора Core i7-4700HQ (2.40 ГГц).

6. Модельный интеграл неупругих столкновений

Малость сечений неупругих переходов в молекулярном водороде приводит к тому, что неупругая часть интеграла столкновений, как правило, играет «вспомогательную» роль – она слабо влияет на эволюцию функции распределения в сильнонеравновесных областях течения (обычно представляющих наибольший интерес для исследователя), лишь обеспечивая медленную релаксацию макропараметров в последующих, слабо неравновесных, областях. Это создает предпосылку для создания гибридного модельного интеграла

$$I^i(\xi, \mathbf{r}, t) = \sum_j \int \left\{ f^i(\xi') f^j(\xi'_1) - f^i(\xi) f^j(\xi_1) \right\} g \sigma_{ij}^{\theta, g}(\theta, g) \sin \theta d\varepsilon d\xi_1 + I_r^i, \\ I_r^i = \frac{f_{eq}^i - f^i}{\tau_{rel}}, \quad \tau = \begin{cases} \tau_{\Pi}, & i = \Pi \\ \tau_{\text{O}}, & i = \text{O} \end{cases}, \quad (27)$$

в котором упругая часть вычисляется точным образом, а неупругая строится по образцу обычного модельного интеграла столкновений. Разные времена релаксации введены в (27) в связи с тем, что скорости вращательной релаксации значительно различаются у разных компонент водорода. Значения τ_{rel} , а также параметры равновесной функции

$$(f_{eq})_{\gamma}^i = C_A (2i+1) \exp\left(-\frac{E_i + (\xi_{\gamma} - \mathbf{u})^2 / 2}{T_{eq}}\right) \xi_{\rho, \gamma}, \quad A = \Pi, \text{O} \quad (28)$$

находятся из условий полной консервативности I_r^i , и того, что модельный интеграл должен приводить к таким же скоростям релаксации внутренней энергии, что и точный интеграл столкновений.

Чтобы найти скорости релаксации, которые дает интеграл (10), сделаем модельное приближение, что локальная функция распределения всюду имеет максвелловский вид в скоростном пространстве и некоторое неравновесное распределение P_i вращательных степеней свободы. Такое допущение оправдано относительной малостью I_r^i в сильнонеравновесных областях и, соответственно, пренебрежимой малостью ошибки его вычисления.

После подстановки такой приближенной функции распределения в уравнение релаксации, записанное на основе (10), и выполнения интегрирования по скоростному пространству, получается уравнение эволюции для коэффициентов P_i :

$$\frac{dP_i}{dt} = n \sum_{j,k,l} \left\{ \frac{(2i+1)(2j+1)}{(2k+1)(2l+1)} P_k P_l \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) - P_i P_j \right\} C_{ij}^{kl}, \\ C_{ij}^{kl} = \sqrt{\frac{m^3}{4\pi m (k_B T)^3}} \int_0^{\infty} \bar{\sigma}_{ij}^{kl}(g) \exp\left(-\frac{mg^2}{4k_B T}\right) g^3 dg, \quad \Delta E = E_k + E_l - E_i - E_j \quad (29)$$

Здесь $\bar{\sigma}_{ij}^{kl}$ – полное сечение перехода $i, j \rightarrow k, l$, а g – относительная скорость сталкивающихся молекул. На основе (29) можно вычислить искомые скорости релаксации

$$\frac{dE_A}{dt} = \sum_{i=A} \frac{dP_i}{dt} E_i \quad (30)$$

Условие консервативности модельного интеграла по энергии и веществу дают соотношение

$$\frac{W_{\Pi}^{eq} - W_{\Pi}}{\tau_{\Pi}} + \frac{W_{O}^{eq} - W_{O}}{\tau_{O}} = 0, \quad W_A = E_A + K_A, \quad W_A^{eq} = E_A^{eq} + K_A^{eq}, \quad A = \Pi, O,$$

$$E_A = \sum_{i=A, \gamma} f_{\gamma}^i E_i, \quad K_A = \sum_{i=A, \gamma} f_{\gamma}^i \frac{\xi_{\rho, \gamma}^2}{2}, \quad E_A^{eq} = n_A \langle E_i \rangle_A, \quad K_A^{eq} = \frac{n_A}{2} \langle \xi^2 \rangle, \quad n_A = \sum_{\gamma, i=A} f_{\gamma}^i \quad (31)$$

Знаками усреднения записаны операции

$$\langle \dots \rangle = \frac{\sum_{\gamma} (\dots) \exp\left(-\frac{(\xi_{\rho, \gamma} - \mathbf{u})^2}{2T_{eq}}\right) \xi_{\rho, \gamma}}{\sum_{\gamma} \exp\left(-\frac{(\xi_{\rho, \gamma} - \mathbf{u})^2}{2T_{eq}}\right) \xi_{\rho, \gamma}}, \quad \langle \dots \rangle_A = \frac{\sum_{i=A} (\dots) (2i+1) \exp\left(-\frac{E_i}{T_{eq}}\right)}{\sum_{i=A} (2i+1) \exp\left(-\frac{E_i}{T_{eq}}\right)}$$

Из консервативности интеграла по импульсу получается соотношение

$$\frac{U_{\Pi}^{eq} - U_{\Pi}}{\tau_{\Pi}} + \frac{U_{O}^{eq} - U_{O}}{\tau_{O}} = 0, \quad U_A = \sum_{i=A, \gamma} \xi_{x, \gamma} f_{\gamma}^i, \quad U_A^{eq} = n_A \langle \xi_x \rangle \quad (32)$$

Необходимые последние два уравнения связи даются выражением

$$\frac{E_A^{eq} - E_A}{\tau_A} = \frac{dE_A}{dt}, \quad A = \Pi, O \quad (33)$$

где правая часть находится посредством (29)–(30). Необходимый для этих вычислений параметр T определялся как температура максвелловской функции распределения

$$(f_M)_{\gamma} = \text{const} \cdot \exp\left[-\frac{(\xi_{\rho, \gamma} - \mathbf{u}_0)^2}{2T}\right] \xi_{\rho, \gamma},$$

имеющей энергию поступательного движения $K_{\Pi} + K_{O}$ и импульс $U_{\Pi} + U_{O}$.

Уравнения связи (31)–(32) несложно упростить до системы двух уравнений

$$y_1 \equiv (E_O^{eq} - E_O)(W_{\Pi}^{eq} - W_{\Pi}) + (E_{\Pi}^{eq} - E_{\Pi})(W_O^{eq} - W_O) Q = 0, \quad Q = \frac{dE_O}{dt} \left[\frac{dE_{\Pi}}{dt} \right]^{-1},$$

$$y_2 \equiv (U_O^{eq} - U_O)(W_{\Pi}^{eq} - W_{\Pi}) - (U_{\Pi}^{eq} - U_{\Pi})(W_O^{eq} - W_O) = 0, \quad (34)$$

решая которую можно найти параметры T_{eq}, u . После чего определяются времена релаксации

$$\tau_{\Pi} = (E_{\Pi}^{eq} - E_{\Pi}) \left[\frac{dE_{\Pi}}{dt} \right]^{-1}, \quad \tau_O = -\frac{W_O^{eq} - W_O}{W_{\Pi}^{eq} - W_{\Pi}} \tau_{\Pi}. \quad (35)$$

Решение (34) осуществлялось методом Ньютона. Необходимые для этого частные производные несложно получить из определений E_A^{eq} , K_A^{eq} и U_A^{eq} .

У системы (34) имеются нефизичные решения, когда одно из времен релаксации, посчитанное с помощью (35), будет отрицательным. Что бы избежать попадания в такие корни, и попутно сократить количество вычислений, начальные значения T_{eq} и u задавались достаточно близкими к точным. В качестве начального u подставлялось ранее определенное u_0 – точное u всегда лежит очень близко к этому значению (это обусловлено тем, что компоненты водорода имеют очень близкие скорости потоков). Для нахождения T_{eq} запишем первое равенство (34) используя приближение $K_A \approx (3/2) P_A T$ (P_A – доля компоненты А)

$$(1+Q)(E_O^{eq} - E_O)(E_{\Pi}^{eq} - E_{\Pi}) + (E_O^{eq} - E_O) \frac{3}{2} P_{\Pi} (T_{eq} - T) + (E_{\Pi}^{eq} - E_{\Pi}) \frac{3}{2} P_O (T_{eq} - T) Q = 0 \quad (36)$$

При небольших отклонениях от равновесия это уравнение можно переписать в виде.

$$(1+Q)(T_{eq} - T_{\Pi})(T_{eq} - T_O) c_{\Pi}^{rot} c_O^{rot} + \frac{3}{2} c_O^{rot} (T_{eq} - T_O)(T_{eq} - T) + \frac{3}{2} c_{\Pi}^{rot} (T_{eq} - T_{\Pi})(T_{eq} - T) Q = 0 \quad (37)$$

Здесь T_A – вращательные температуры соответствующие энергиям E_A , c_A^{rot} – вращательная теплоемкость чистых компонент. Один из корней квадратного уравнения (37) является паразитным и отбрасывается после проверки с помощью (35). Нетрудно показать, что разложение

$$E_A^{eq} - E_A \approx (T_{eq} - T_A) c_A^{rot}$$

имеет ошибку порядка $O(\Delta T^3)$ если c_A^{rot} вычисляется в точке $(T_{eq} + T_A)/2$, поэтому окончательное решение находилось посредством нескольких итераций. Благодаря такой методике, а также из-за сравнительно слабой зависимости c_A^{rot} от температуры, найденное приближенное T_{eq} было близко к точному значению даже в случае сильной разницы температур, возникающей после прохождения волны с большими числами Маха.

Коэффициенты C_{ij}^{kl} находились заранее на подробной температурной сетке, после чего интерполировались степенными полиномами, и конечная информация о них записывались в виде коэффициентов полиномиального разложения в небольшом массиве размером 14.4 кб. В итоге, при прохождении скоростного теста модельная часть (27) определялась в 10 раз быстрее упругого интеграла вычисляемого с помощью небольшой сеткой интегрирования в $N_{int} = 15$ тыс. узлов. В связи с этим можно считать, что использование интеграла (27) позволяет увеличить скорость вычислений вдвое по сравнению с точным интегралом.

В табл. 2 приведены значения коэффициентов теплопроводности λ_{model} , полученные с применением модельного интеграла столкновений, в сравнении с коэффициентами λ_{exact} , вычисленными на основе точного интеграла (10). В третьем столбце таблицы записаны коэффициенты теплопроводности λ_{el} , рассчитанные только на основе упругой части интеграла столкновений. Таким образом, модельный интеграл позволяет определять величину вклада неупругой части в значение коэффициента теплопроводности с $12 \div 15$ % точностью.

Таблица 2

Коэффициенты теплопроводности, определенные разными интегралами столкновений

T, K	$\lambda_{\text{exact}}, \text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$	$\lambda_{\text{model}}, \text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$	$\lambda_{\text{el}}, \text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$
300	187.6	187.3	189.7
400	230.9	231.4	234.9

В задаче ударной волны с $T_0 = 120 \text{ K}$, $T_1 = 400 \text{ K}$ модельный интеграл дал очень хорошее совпадение результатов с расчетами, выполненными на основе точного интеграла столкновений – полученное значение L было больше ширины точной волны лишь на 0.2 %. На рис. 5 для обоих интегралов показан профиль скачка температуры газа, возникающий за фронтом, с последующей медленной релаксацией температуры к значению T_1 (из-за близости результатов и относительной малости скачка, такое сравнение удобно для визуализации).

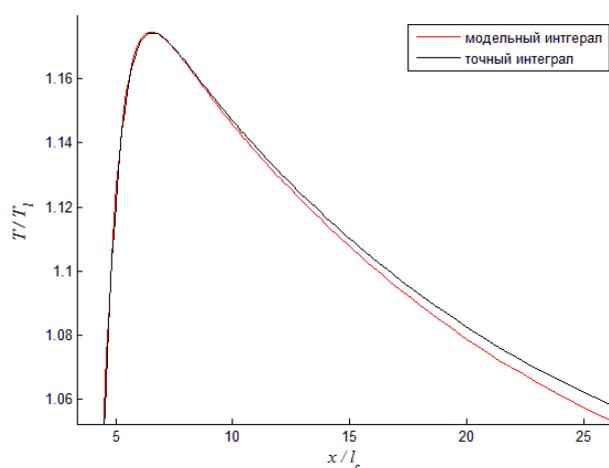


Рис. 5. Сравнение профилей температур за фронтом волны с $T_0 = 120 \text{ K}$, $T_1 = 400 \text{ K}$, $M = 3.32$, полученных точным (10) и модельным интегралом (27) столкновений

Модельный интеграл также дает эффект пространственного разделения компонент, однако получающийся профиль R имеет только качественное соответствие с точным аналогом – как видно из рис. 6 максимальное отклонения R от фонового значения больше на 80 % чем на рис. 3, с.

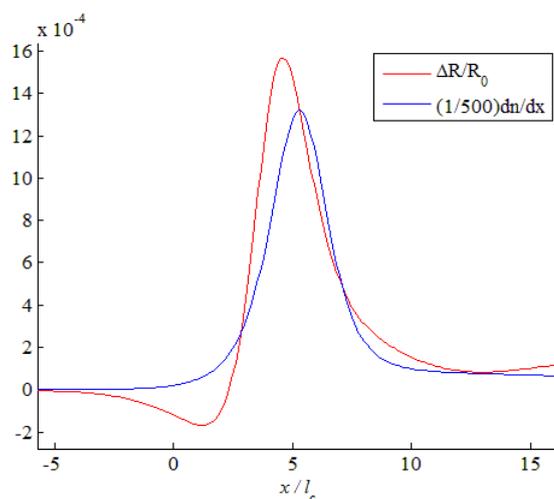


Рис. 6. Относительное отклонение R на фронте ударной волны с $T_0 = 120 \text{ K}$, $T_1 = 400 \text{ K}$, вычисленной с использованием модельного интеграла (27)

7. Статистическая ошибка вычислений

Тест на случайную ошибку вычисления интеграла столкновений осуществлялся в задаче теплопроводности – критерием погрешности служило отклонение теплового потока q от своего стационарного значения. Сравнивались применяемые в основном исследовании сетки Коробова, с сетками интегрирования созданных генератором случайных чисел (далее – сетки Монте-Карло). На рис. 7 показана зависимость относительного значения средне-квадратичного отклонения теплового потока, от числа узлов сетки интегрирования.

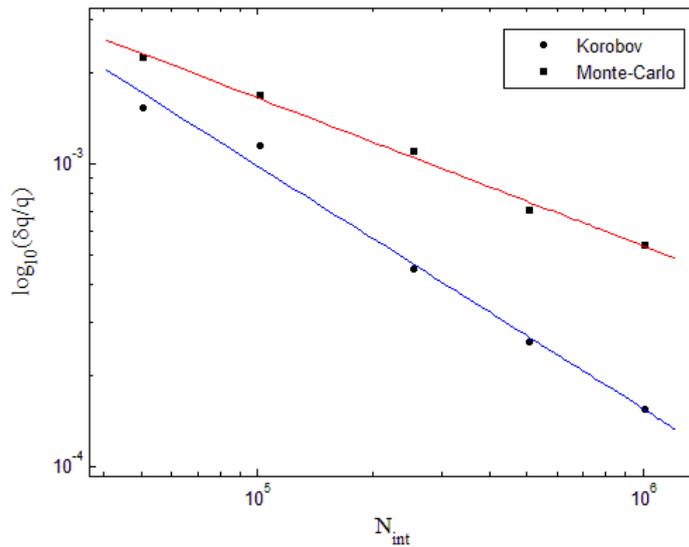


Рис. 7. Зависимость случайной погрешность вычисления теплового потока от мощностей применяемых сеток интегрирования; сравниваются сетки Коробова и полностью случайные сетки Монте-Карло

В обоих случаях результаты вычислений очень хорошо ложатся на аппроксимирующие прямые отображающие степенные зависимости

$$\frac{\delta q}{q} = 0.46 \times N^{-0.489} \quad (38)$$

для сеток Монте-Карло и

$$\frac{\delta q}{q} = 10.20 \times N^{-0.803} \quad (39)$$

для сеток Коробова.

Итак, применявшиеся сетки Коробова дают меньшую и спадающую по более быстрому закону случайную ошибку вычислений, чем сетки Монте-Карло. В итоге, при мощностях сеток, использовавшихся при определении эффекта пространственного разделения компонент, сетки Монте-Карло дали бы погрешность примерно в пять раз большую, чем сетки Коробова. Соответственно, при их использовании, для достижения одинакового уровня точности результата, потребовались бы в 25 раз более длительные вычисления.

8. Заключение

Было выполнено моделирование молекулярного водорода в диапазоне температур $T = 7 \div 450 \text{ K}$ на основе численного решения уравнения Ван Чанг – Уленбека. Необходимые для этого дифференциальные сечения рассеяния молекул находились заранее из прямых квантово-механических вычислений. Были проведены расчеты для 3268 значений полной

энергии. Для табулирования полученных сечений потребовался массив информации размером ~ 42 Мб.

В случае задачи теплопроводности было получено очень хорошее совпадение вычисленных и экспериментально определенных коэффициентов теплопроводности – максимальные отклонения не превышали 5% и лежали в ограниченной области температур $T \sim 70 \div 170$ К. За пределами этого диапазона погрешность результата не превышали точность самих экспериментов. Возможным объяснением наличия такой области отклонений может быть локальная неточность применявшегося DJ-потенциала.

При расчете одномерной ударной волны наблюдалась ее правильная структура – после резкого скачка плотности до промежуточного значения следовало ее плавное возрастание до величины, предписанной соотношениями Гюгонио для молекулярного водорода. В соответствии с условием $Z_{rot} \gg 1$ плотность газа непосредственно за скачком приблизительно равнялась плотности, которая будет за ударной волной, двигающейся с той же скоростью в газе без внутренних степеней свободы. С точки зрения проверки качества моделирования сильнонеравновесных течений, наиболее интересной является область самого скачка. К сожалению, встречается мало экспериментальных работ, посвященных структуре фронта ударной волны в водороде – большинство представленных в литературе исследований фокусируются на релаксационном «хвосте» волны за ним. В результате, прямая проверка толщины фронта L была проведена только для волны с $M = 1.39$ – ее значение определенное оптическим методом в работе 1953 года отличалось лишь на 2 % от толщины вычисленной в этой работе.

На фронте ударной волны наблюдался интересный эффект слабого пространственного разделения пара- и ортоводорода, аналогичное разделению на ударной волне компонент смеси разных газов. Из-за слабости эффекта для его четкого вычленения из случайных флуктуаций концентраций компонент потребовались вычисления на больших сетках интегрирования, имеющих, в сумме, порядка $N_{int} \approx 4 \times 10^6$ узлов.

В данной работе также разработан гибридный интеграл столкновений, в котором часть, отвечающая за неупругие столкновения, заменялась модельным интегралом, что позволило вдвое сократить количество вычислений. Было получено хорошее соответствие результатов задач теплопроводности и ударной волны вычисленных с применением такого интеграла, с результатами аналогичных задач, рассчитанных с помощью точного интеграла.

Приложение

В табл. 3 приведены полные сечения рассеяния молекул параводорода друг с другом для случая $E = 50e_v$, вычисленные на основе базисов:

V3, включает $j_1, j_2: 00, 20, 22, 40, 42, 44$. Расчет занял 280 секунд на одном ядре Core2Duo.

V2, включает $j_1, j_2: 00, 20, 22, 40, 42, 44, 60, 62$. Расчет занял 1750 секунд.

V1, включает $j_1, j_2: 00, 20, 22, 40, 42, 44, 60, 62, 64, 80$. Расчет занял 7100 секунд.

Таблица 3

Вычисленные сечения рассеяния (приведенные в единицах Å^2) для молекул параводорода, в зависимости от использованного квантово-механического базиса

Переходы	V1	V2	V3	Ошибка, %	Переходы	V1	V2	V3	Ошибка, %
00 → 00	41.91	–	41.90	–0.02	22 → 22	44.47	–	–	0.0
00 → 20	1.814	–	–	0.0	22 → 40	0.136	–	0.135	–1.1
00 → 22	0.901	–	0.902	0.02	22 → 42	0.272	0.271	0.267	–1.6

Продолжение таблицы 3									
Переходы	B1	B2	B3	Ошибка, %	Переходы	B1	B2	B3	Ошибка, %
00 → 40	1.210e-2	1.211e-2	1.184e-2	-2.2	22 → 44	1.140e-3	1.143e-3	1.185e-3	4.0
00 → 42	8.557e-3	8.532e-3	8.379e-3	-2.1					
00 → 44	2.936e-5	2.929e-5	2.935e-5	-0.05	40 → 40	45.20	45.20	45.15	-0.1
					40 → 42	0.977	0.976	1.023	4.6
20 → 20	43.46	-	43.45	-0.02	40 → 44	2.456e-3	2.471e-3	2.791e-3	13.7
20 → 22	2.440	-	2.443	0.12					
20 → 40	0.161	-	0.158	-1.8	42 → 42	47.05	47.05	47.03	-0.05
20 → 42	3.635e-2	3.628e-2	3.598e-2	-1.0	42 → 44	6.396e-2	6.457e-2	6.812e-2	6.5
20 → 44	1.405e-4	1.410e-4	1.461e-4	4.0					
					44 → 44	52.31	-	52.26	-0.09

При вычислении основного массива сечений именно базис B3 являлся максимальным базисом в случае рассеяния параводород-параводород. Базис B2 содержит все открытые при данной энергии состояния, а в базис B1 дополнительно входят две запрещенные пары вращательных чисел. (Базис только с одной запрещенной парой $j_1 = 6, j_2 = 4$ в рамках заданного в таблице округления давал такие же сечения как B1, и в таблице был опущен). Иными словами, B1 с хорошей точностью можно считать предельным базисом, дающим точные сечения. Относительно них определялась относительная ошибка вычисления сечений, найденных с помощью базиса B3 (приведена в пятой колонке таблицы). Также был выполнен расчет аналогичных сечений для случая $E = 81e_r$, но краткости ради таблица сечений опущена, а ошибки, которые дает базис B3 при этой энергии далее будут указываться в скобках рядом с соответствующими ошибками при энергии $E = 50e_r$.

Далее вращательные числа 0 и 2 будут называться «внутренними», а «внутренними состояниями» – состояния в которых оба вращательных числа являются внутренними. Из табл.2 можно увидеть, что неупругие переходы, связанные с изменением какого-либо вращательного числа на $\Delta J > 2$ имеют очень малые сечения, поэтому такие переходы будут называться «слабыми». Приведенные в таблице ошибки можно упорядочить следующим образом:

- 1) Все сечения упругих рассеяний имеют очень малую ошибку – для внутренних состояний ошибка не превышает 0.02 % (0.04 %), для внешних – 0.09 % (0.26 %).
- 2) Сечения неупругих переходов между внутренними состояниями также имеют малую ошибку не превышающую 0.12 % (0.25 %).
- 3) Сечения неупругих переходов с внутренних состояний на внешние имеют ошибку, не превышающую 4.0 % (5.6 %). Для переходов, не являющихся слабыми – 1.8 % (3.5 %).
- 4) Неупругие переходы между внешними состояниями имеют ошибку 4.6 % и 6.5 %, (8.4 % и 8.8 %), а слабый переход 40 → 44 имеет ошибку 13.7 % (21 %).

На основе этого можно сделать вывод, что сечения, вычисленные с помощью B3, позволяют:

- a) Очень точно определять величины слабо завязанные на неупругие рассеяния, например – находить коэффициенты переноса или определять структуру фронта ударной волны.
- b) Хорошо описывать процессы, связанные с неупругими рассеяниями, поскольку значимые ошибки будут появляться только для сравнительно редко встречающихся столкно-

вений (молекул с $j=0$ и $j=4$, или с $j=2$ и $j=4$), поэтому неточность нахождения какой-либо интегральной величины, например τ_{rot} , не будет превышать единичных процентов.

Литература

1. Wang Chang C.S. and Uhlenbeck G.E. Transport phenomena in polyatomic gases. 1951. University of Michigan Research Report N CM-681.
2. Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976.
3. Snider R.F. Quantum_mechanical modified boltzmann equation for degenerate internal states // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. № 4. Pp. 1051–1060.
4. Thomas M.W., Snider R.F. Boltzmann equation and angular momentum conservation // J. Statistical Phys. 1970. V. 2. № 1. Pp. 61–81.
5. Koura K. Monte Carlo direct simulation of rotational relaxation of diatomic molecules using classical trajectory calculations: Nitrogen shock wave // Phys. Fluids. 1997. V. 9. № 11. Pp. 3543–3549.
6. Черемисин Ф.Г. Решение кинетического уравнения Больцмана для многоатомного газа // Журн. вычисл. матем. и матем. физ. 2012. Т. 52. № 2. С. 270–287.
7. Аникин Ю.А., Додулад О. И. Решение кинетического уравнения для двухатомного газа с использованием дифференциальных сечений, рассчитанных методом классических траекторий // Журн. вычисл. матем. и матем. физ. 2013. Т. 53. № 7. С. 175–193.
8. Cdcdc Veirs D. K., Rosenblatt G. M. Raman line positions in molecular hydrogen: H₂, HD, HT, D₂, DT, and T₂ // J. Mol. Spectrosc. 1987. V. 121. № 2. Pp. 401–419.
9. Milenko Yu. Ya., Sibileva R. M., Strzhemechny M.A. Natural ortho-para conversion rate in liquid and gaseous hydrogen // Journal of Low Temperature Physics. 1997. V. 107. № 1. Pp. 77–92.
10. Diep P., Johnson J. K. An accurate H₂–H₂ interaction potential from first principles // J. Chem. Phys. 2000. V.112. № 10. P. 4465–4473; Diep P., Johnson J. K. Erratum: “An accurate H₂–H₂ interaction potential from first principles” [J. Chem. Phys. 112, 4465 (2000)]//J. Chem. Phys. 2000. V. 113. № 8. Pp. 3480–3481.
11. Maté B., Thibault F., Tejada G., Fernández J. M., Montero S. Inelastic collisions in para-H₂: translation-rotation state-to-state rate coefficients and cross sections at low temperature and energy // J. Chem. Phys. 2005. V.122. № 6. Pp. 064313(1–8).
12. Takayanagi K. The production of rotational and vibrational transitions in encounters between molecules // Adv. At. Mol. Phys. 1965. V. 1. Pp. 149–194.
13. Green S. Rotational excitation in H₂–H₂ collisions: Close-coupling calculations // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 6. Pp. 2271–2277.
14. Johnson B.R. The multichannel log-derivative method for scattering calculations // J. Comp. Phys. 1973. V. 13. № 3. Pp. 445–449.
15. Blatt J. M., Biedenharn L. C. The Angular Distribution of Scattering and Reaction Cross Sections // Rev. Mod. Phys. 1952. V. 24. № 4. Pp. 258–272.
16. Schaefer J. Transport coefficients of dilute hydrogen gas, calculations and comparisons with experiments // Chem. Phys. 2010. V. 368. № 1–2. Pp. 38–48.
17. Hutson J. M., Green S. MOLSCAT version 14, 1994. Collaborative Computational Project № 6 of the UK Science and Engineering Research Council; <http://www.giss.nasa.gov/tools/molscat/>
18. Черемисин Ф.Г. Консервативный метод вычисления интеграла столкновений Больцмана // Доклады РАН. 1997. Т. 357. № 1. С. 53–56.
19. Аникин Ю.А. О точности проекционного счета интеграла столкновений // Журн. вычисл. матем. и матем. физ. 2012. Т. 52, №4, С. 1–23.
20. Harten A. High resolution schemes for hyperbolic conservation laws // J. Comput. Phys. 1983. V. 49. Pp. 357–393.

21. Sweby P.K. High resolution schemes using flux_limiters for hyperbolic conservation laws // SIAM J. Numer. Analysis. 1984. V. 21. Pp. 995–1011.
22. Коробов Н.М. Тригонометрические суммы и их приложения. М.: Наука, 1989.
23. Assael M. J., Mixafendi S., Wakeham W. A. The viscosity and thermal conductivity of normal hydrogen in the limit of zero density // J. Phys. Chem. Ref. Data 1986. V. 15. № 4. Pp. 1315–1322.
24. Assael M. J., Assael J.-A. M., Huber M. L., Perkins R. A., Takata Y. Correlation of the thermal conductivity of normal and parahydrogen from the triple point to 1000 K and up to 100 MPa // J. Phys. Chem. Ref. Data 2011. V. 40. № 3. Pp. 033101(1–13).
25. Huber P.W., Kantrowitz A. Heat-capacity lag measurements in various gases // J. Chem. Phys. 1957. V. 15. № 5. Pp. 275–284.
26. Sluijter C. G., Кнаар Н. F. P., Beenakker J. J. M. Determination of rotational relaxation times of hydrogen isotopes by sound absorption measurement at low temperatures // Physica 1964. V. 30. № 4. Pp. 745–762.
27. Greene E. F., Hornig D. F. The shape and thickness of shock fronts in argon, hydrogen, nitrogen, and oxygen // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 4. Pp. 617–624

Статья поступила в редакцию 14 декабря 2016 г.