

АСИМПТОТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СЛОЯ НЕРАВНОВЕСНОЙ ИОНИЗАЦИИ ВБЛИЗИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СТЕНКИ В ПЛАЗМЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГАЗОВ

М. С. Бенилов, Г. А. Тирский

(Москва)

Постановка и асимптотическое решение задачи об отклонении от ионизационного равновесия в умеренно ионизованном газе вблизи идеально каталитической стенки рассматривались ранее [1] в случае, когда ионизация атомов осуществляется электронным ударом, а в ион-электронной рекомбинации в качестве третьего тела участвует электрон. В данной работе рассматривается случай другой химической кинетики, когда наряду с реакциями ионизации и рекомбинации указанного типа важны также ионизация атомов при столкновениях с нейтральными молекулами и ион-электронная рекомбинация с участием нейтральной молекулы в качестве третьего тела.

1. **Постановка задачи.** Рассмотрим многокомпонентный умеренно ионизованный газ, состоящий из M нейтральных компонент, положительных однозарядных ионов атомов одной из нейтральных компонент (легко ионизирующейся присадки) и электронов. Ионизация атомов присадки может происходить при столкновениях как с электронами, так и с молекулами одной из нейтральных компонент (в дальнейшем будем приписывать этой компоненте номер I); в качестве третьего тела в ион-электронной рекомбинации могут участвовать электроны или молекулы первой компоненты. Для простоты изложения предполагаем, что газ в целом покоится и давление его постоянно; все бинарные коэффициенты диффузии вида D_{jk} , где индекс j относится к ионам или электронам, а индекс k — к любой из нейтральных компонент смеси, в рассматриваемом диапазоне изменения температуры газа зависят от нее одинаковым образом; во всем объеме газа разделением зарядов, а также изменением молярных концентраций нейтральных компонент можно пренебречь. Наконец, температуру газа будем считать заданной монотонно возрастающей функцией координаты y (ось y направлена по нормали от стенки).

В рамках сделанных предположений распределение квазинейтральной молярной концентрации заряженных частиц x как при наличии электрического тока, так и при его отсутствии описывается уравнением амбиполярной диффузии [2]. Это уравнение для рассматриваемой модели и граничные условия имеют вид

$$(d / dy) (nDdx / dy) = n^3 (k_{re}x + k_{r1}x_1) (x^2 - x_r^2)$$

$$y = 0, \quad x = 0; \quad y \rightarrow \infty, \quad x \rightarrow x_{r\infty}$$

$$D = 2D_i D_e (D_i + D_e)^{-1}, \quad D_j^{-1} = \sum_{k=1}^M x_k D_{jk}^{-1} \quad (j = i, e), \quad x_r = n_{er} n^{-1}$$

Здесь n — полная числовая концентрация частиц смеси, k_{re} , k_{r1} — константы скорости рекомбинации для реакций с участием в качестве третьего тела электронов и молекул первой компоненты соответственно, x_k — молярная концентрация k -й нейтральной компоненты, n_{er} — локальная химически равновесная концентрация заряженных частиц. Индексом ∞ здесь и ниже отмечены значения соответствующих величин в невозмущенной области вдали от стенки.

Преобразуем сформулированную задачу к безразмерным переменным $\eta = y/L$, $z = x/x_{r\infty}$, где L — характерный масштаб изменения температуры газа

$$(1.1) \quad \chi (az')' = b(1 + cz)(z^2 - r^2) \\ \eta = 0, z = 0; \quad \eta \rightarrow \infty, z \rightarrow 1$$

$$\chi = \frac{d_{1\infty}^2}{2L^2}, \quad d_1 = \left(\frac{2D}{k_{r1} n_1 n_{er}} \right)^{1/2}, \quad a = a(\eta) = \frac{nD}{n_{\infty} D_{\infty}}$$

$$b = b(\eta) = \frac{k_{r1} n^3}{k_{r1\infty} n_{\infty}^3}, \quad c = c(\eta) = \frac{k_{re} n_{er\infty}}{k_{r1} n_{1\infty}}, \quad r = \frac{x_r}{x_{r\infty}} = \theta^{s/4} e^{-t}$$

$$\theta = \theta(\eta) = T/T_{\infty}, \quad t = m\eta, \quad m = I/(2kT_{\infty}), \quad q = (1 - \theta)/\theta$$

Здесь n_1 — концентрация молекул первой компоненты, T — температура газа, I — потенциал ионизации атомов присадки, k — постоянная Больцмана, штрих означает дифференцирование по η . Величина d_1 имеет смысл локальной рекомбинационной длины для реакции рекомбинации с участием молекул первой компоненты. Введем также полную рекомбинационную длину по формуле

$$d = \left[\frac{2D}{(k_{re} n_{er} + k_{r1} n_1) n_{er}} \right]^{1/2}$$

Функция $c(\eta)$ характеризует величину отношения скоростей реакции с участием электрона и реакции с участием нейтральной молекулы.

Для случая плазмы продуктов сгорания со щелочной присадкой при $T_{\infty} = 2700$ К, давлении 1 атм, молярной концентрации присадки (атомов калия) 1%, молярной концентрации первой компоненты (молекул воды) 18%, беря выражения для k_{re} и k_{r1} из¹, находим $c_{\infty} = 0,7$. Отметим, что для указанного случая в определенном интервале температур функцию c можно, вообще говоря, приближенно принять постоянной¹.

В частном случае постоянной температуры газа $a \equiv b \equiv r \equiv 1$, $c \equiv \text{const}$ задача (1.1) имеет точное решение

$$z = \tau \{ \eta [(c + 1)/(2\chi)]^{1/2}, c \} \\ \tau(u, v) = (v^2 - 6vv - 10v - 3v + 1)(v^2 + 6vv + 2v - 3v + 1)^{-1} \\ v = \{ [3(v + 1)(3v + 8)]^{1/2} + 5 + 3v \} e^{2u}$$

¹ Мнацаканян А. Х., Найдис Г. В. Ионизация атомов и рекомбинация атомарных ионов и электронов в неравновесной атомно-молекулярной плазме. М., 1979. Препринт Ин-та высоких температур АН СССР, № 1-43.

В исходных переменных для молярной концентрации заряженных частиц и производной молярной концентрации на стенке (эта величина определяет, в частности, предельный поток частиц на стенку [2]) находим

$$(1.2) \quad x = x_r \tau \left(\frac{y}{d}, c \right), \quad \left(\frac{dx}{dy} \right)_w = \left(\frac{3c + 8}{3c + 3} \right)^{1/2} \frac{x_r}{d}$$

Здесь и ниже индекс w приписан значениям соответствующих величин на стенке.

Зависимость τ от u для $\nu = 0$ и $\nu = 2$ приведена на фиг. 1. Штриховой линией представлен график функции $\text{th } u$, являющейся предельной формой функции $\tau(u, \nu)$ при больших значениях параметра ν .

Для построения приближенного аналитического решения задачи (1.1) в общем случае переменной температуры газа применим асимптотический подход, предложенный в [1].

2. Предел горячей стенки ($\chi \rightarrow 0$). Внешнее асимптотическое разложение решения задачи (1.1) имеет вид

$$z(\eta; \chi) = r(\eta) + \dots$$

Внутреннее разложение имеет вид

$$z(\eta; \chi) = z_1(\eta_1) + \dots;$$

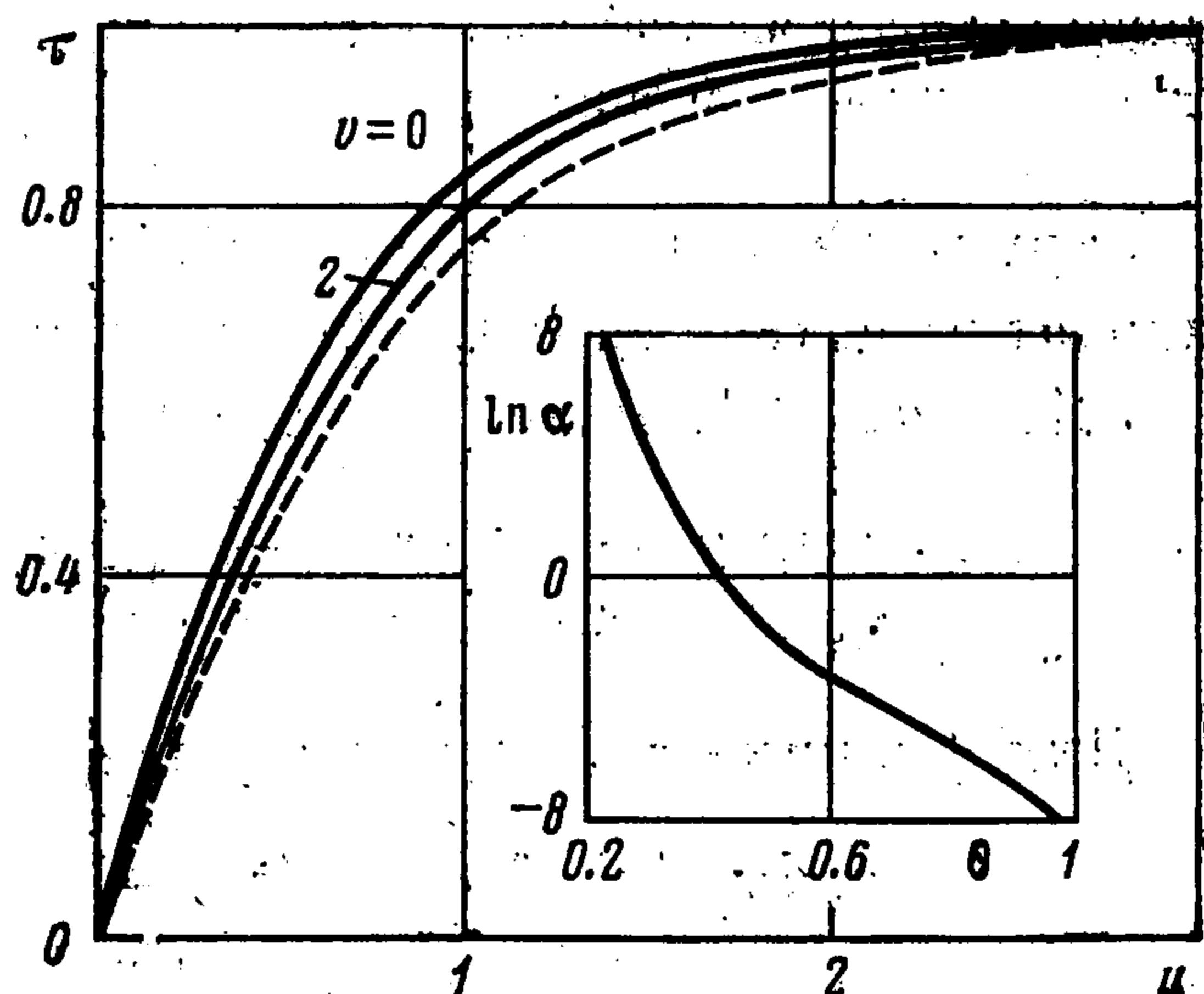
$$\eta_1 = \eta / \sqrt{\chi}$$

Для функции z_1 получаем краевую задачу

$$a_w d^2 z_1 / d\eta_1^2 = b_w (1 + c_w z_1) (z_1^2 - r_w^2)$$

$$\eta_1 = 0, \quad z_1 = 0;$$

$$\eta_1 \rightarrow \infty, \quad z_1 \rightarrow r_w$$



Фиг. 1

на основании решения которой для молярной концентрации заряженных частиц в неравновесном слое и производной молярной концентрации на стенке в исходных переменных находим

$$(2.1) \quad x = x_{rw} \tau \left(\frac{y}{d_w}, c_w r_w \right), \quad \left(\frac{dx}{dy} \right)_w = \left(\frac{3c_w r_w + 8}{3c_w r_w + 3} \right)^{1/2} \frac{x_{rw}}{d_w}$$

3. Предел холодной стенки ($\chi \rightarrow 0, m^{-1} \rightarrow 0$). Введем параметр сравнения $\gamma = \gamma(\chi)$, являющийся корнем уравнения $\gamma = \chi \ln^2 \gamma$. Можно показать, что]

$$\gamma = \chi \ln^2 \chi [1 + O((\ln \ln \chi^{-1}) / \ln \chi^{-1})]$$

Установим между малыми параметрами χ и m^{-1} следующее отношение порядка: $m / \ln \gamma^{-1} \rightarrow k_1$, где k_1 — заданная положительная постоянная.

Внешнее разложение решения задачи (1.1) связано с пределом $\chi \rightarrow 0, m^{-1} \rightarrow 0$, η фиксировано и имеет вид

$$(3.1) \quad z(\eta; \chi, m) = r [1 + a (2\theta^{1/2} b)^{-1} (k_1 q')^2 \exp(mq - \ln \gamma^{-1}) + \dots]$$

Заметим, что при указанном предельном переходе функция $r = r(\eta; m)$ стремится к нулю, поэтому при вычислении второго члена разложения (3.1) ионизацией электронным ударом и рекомбинацией с участием в качестве третьего тела электрона пренебрегалось по сравнению с ионизацией при столкновениях с нейтральными молекулами и рекомбинацией с участием в качестве третьего тела молекулы. С другой стороны, во внешней части возмущенной области, где $r = O(1)$, это пренебрежение, очевидно, не оправдано и разложение (3.1) справедливо в общем случае лишь в первом приближении. Разложение, справедливое во внешней части возмущенной области в следующих приближениях, связано с пределом $\chi \rightarrow 0$, $m^{-1} \rightarrow 0$, $\eta_2 = m q(\eta)$ фиксировано.

С физической точки зрения последнее разложение справедливо в области, где температура газа еще слабо отличается от невозмущенной температуры и локальная химически равновесная концентрация заряженных частиц имеет тот же порядок величины, что и невозмущенная концентрация. В этой области идут реакции ионизации и рекомбинации обоих типов. Разложение (3.1) справедливо во внутренней части химически равновесной области, где $r \ll 1$ и реакции с участием электронов имеют второстепенное значение по сравнению с реакциями с участием молекул.

Структура решения задачи в области неравновесного слоя существенно зависит от величины $k_1 q_w$. Рассмотрим три случая.

3.1. $k_1 q_w < 1$. Разложение неравновесного слоя имеет вид

$$z(\eta; \chi, m) = \exp(-m q_w) z_3(\eta_3) + \dots; \\ \eta_3 = \eta \ln \gamma^{-1} \exp[(\ln \gamma^{-1} - m q_w) / 2]$$

Для функции z_3 получаем задачу

$$a_w d^2 z_3 / d\eta_3^2 = b_w (z_3^2 - \theta_w^{5/2}) \\ \eta_3 = 0, z_3 = 0; \quad \eta_3 \rightarrow \infty, z_3 \rightarrow \theta_w^{5/4}$$

На основании решения этой задачи в исходных переменных находим

$$(3.2) \quad x = x_{rw} \tau \left(\frac{y}{d_{1w}}, 0 \right), \quad \left(\frac{dx}{dy} \right)_w = \frac{2\sqrt{6}}{3} \frac{x_{rw}}{d_{1w}}$$

3.2. $k_1 q_w = 1$. Введем параметр $f(\chi, m) = \ln \gamma^{-1} - m q_w$. Рассмотрим три случая.

3.2.1. $f \rightarrow \infty$. Этот случай аналогичен случаю $k_1 q_w < 1$. Все выражения, полученные в п. 3.1, справедливы и в данном случае.

3.2.2. $f \rightarrow k_2$ (k_2 — некоторая заданная постоянная). Разложение неравновесного слоя имеет вид

$$z(\eta; \chi, m) = \exp(-m q_w) z_4(\eta_4) + \dots; \quad \eta_4 = \eta \ln \gamma^{-1}$$

Для функции z_4 получаем уравнение

$$\exp(-k_2) a_w d^2 z_4 / d\eta_4^2 = b_w [z_4^2 - \theta_w^{5/2} \exp(-2k_1 q_w' \eta_4)]$$

Введем вспомогательную функцию α , пропорциональную отношению локальной рекомбинационной длины для реакции рекомбинации с учт-

стием молекул к характерному масштабу изменения функции t

$$\alpha = \frac{d_1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{dt}{dy} \right) = -t' \left(\frac{a\chi}{br} \right)^{1/2}$$

Введем новые переменные

$$\eta_5 = -k_1 q_w' \eta_4 - 2 \ln \alpha_w, \quad z_5 = z_4 \alpha_w^{-2} \theta_w^{-5/4}$$

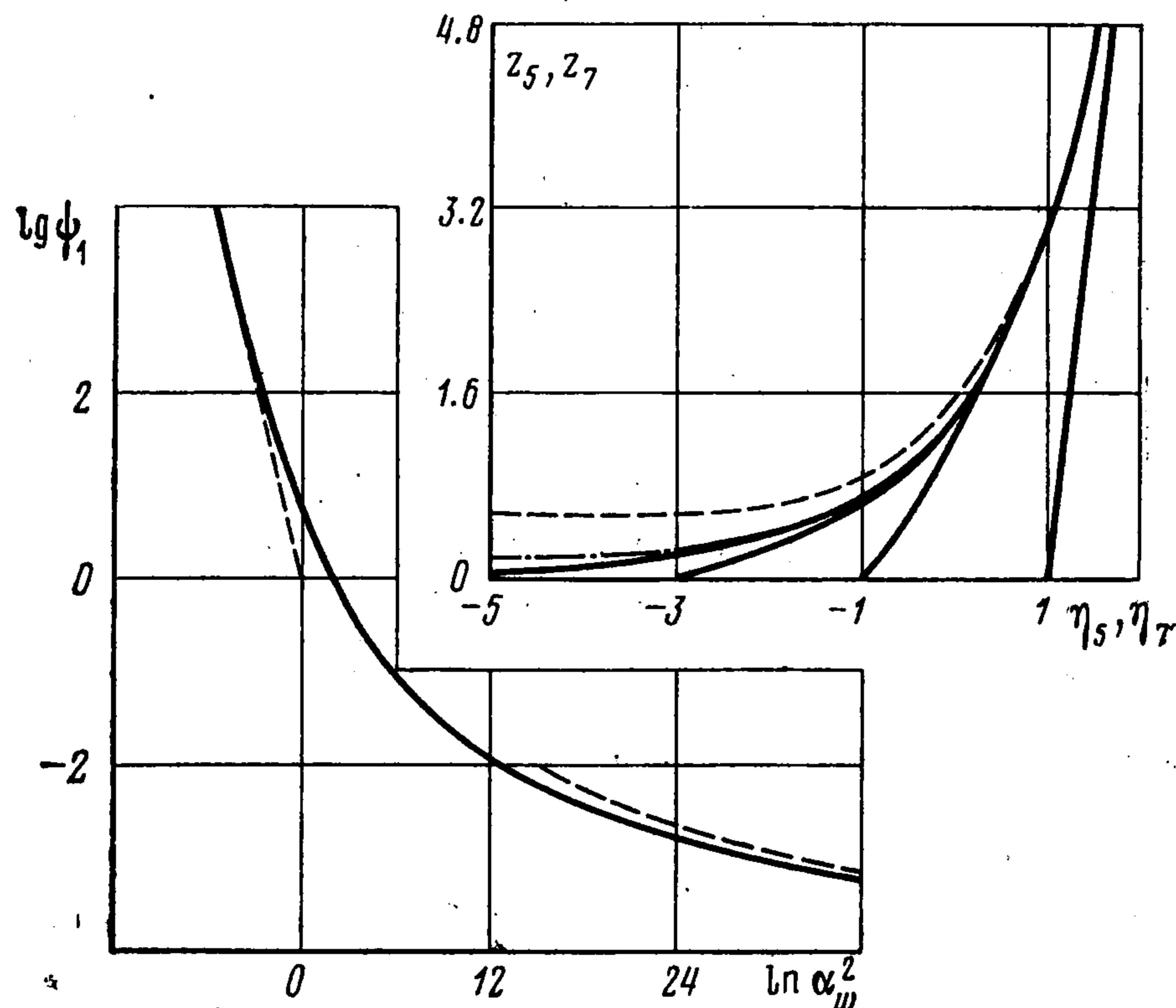
$$\alpha_w = -k_1 q_w' \left[\frac{a_w \exp(-k_2)}{b_w \theta_w^{5/4}} \right]^{1/2} = O(1)$$

Для функции $z_5(\eta_5)$ получаем задачу.

$$(3.3) \quad d^2 z_5 / d\eta_5^2 = z_5^2 - \exp(2\eta_5)$$

$$(3.4) \quad \eta_5 = -2 \ln \alpha_w, \quad z_5 = 0; \quad \eta_5 \rightarrow \infty, \quad z_5 \sim \exp \eta_5 + 1/2 + \dots$$

На фиг. 2 сплошными линиями представлен график функции $z_5(\eta_5)$ для разных значений параметра α_w ($\ln \alpha_w^2 = 5; 3; 1; -1$), полученной



Фиг. 2

численным решением нелинейной краевой задачи (3.3), (3.4). Штриховой линией нанесена асимптотика функции z_5 при $\eta_5 \rightarrow \infty$, определяемая вторым выражением (3.4).

В исходных переменных для молярной концентрации заряженных частиц в неравновесном слое и производной молярной концентрации на стенке находим

$$(3.5) \quad \begin{aligned} x &= x_{rw} \alpha_w^2 z_5 [(-dt/dy)_w y - 2 \ln \alpha_w] \\ (dx/dy)_w &= \sqrt{2} \alpha_w^3 \psi_1 x_{rw} / d_{1w}; \quad \psi_1 = (dz_5/d\eta_5)_w \end{aligned}$$

График функции $\psi_1 = \psi_1(\alpha_w)$ приведен на фиг. 2. Штриховыми линиями нанесены зависимости, определяемые асимптотическими выражениями

при больших и малых значениях параметра α_w , которые имеют вид

$$\alpha_w \rightarrow 0, \psi_1 = 2 / (\sqrt{3}\alpha_w^3); \quad \alpha_w \rightarrow \infty, \psi_1 = R \ln^{-3}\alpha_w$$

$$R = [(\sqrt{6}/2) \text{ и } (0; 0, -6)]^3 = 4.134$$

Здесь $\text{sn}(s; g_2, g_3)$ — эллиптический интеграл первого рода в нормальной форме Вейерштрасса [8].

3.2.3. $f \rightarrow -\infty$. Область химически неравновесного слоя в этом случае неоднородна и состоит из переходного и рекомбинационного слоев, в каждом из которых справедливо свое асимптотическое разложение.

Разложение переходного слоя имеет вид

$$z(\eta; \chi, m) = \gamma z_6(\eta_6) + \dots; \quad \eta_6 = (\eta - \delta) \ln \gamma^{-1}$$

Здесь через δ обозначен корень алгебраического уравнения $\alpha(\delta) = 1$. Можно показать, что $\delta = O(f/m) = o(1)$.

Уравнение (1.1) в первом приближении после замены переменных

$$\eta_6 = \eta_7 / (-k_1 q_w'), \quad z_6 = z_7 a_w (k_1 q_w')^2 / b_w$$

принимает канонический вид (3.3) (вместо индекса 5 будет индекс 7). Граничное условие для этого уравнения при $\eta_7 \rightarrow \infty$ совпадает со вторым граничным условием (3.4); другим граничным условием является условие затухания функции z_7 при $\eta_7 \rightarrow -\infty$

$$\eta_7 \rightarrow -\infty, \quad z_7 \rightarrow 0; \quad \eta_7 \rightarrow \infty, \quad z_7 \sim \exp \eta_7 + 1/2 + \dots$$

На фиг. 2 штрихпунктирной линией показан график функции $z_7(\eta_7)$, полученной точным численным решением сформулированной задачи.

Для последующего сращивания необходима асимптотика функции z_7 при $\eta_7 \rightarrow -\infty$. Можно показать, что эта асимптотика имеет вид

$$z_7 \sim 6 / \eta_7^2 + \dots$$

В исходных переменных для молярной концентрации заряженных частиц в переходном слое находим (индекс δ приписан значениям соответствующих величин при $\eta = \delta$)

$$(3.6) \quad x = x_{r\delta} z_7 [\sqrt{2} (y - y_\delta) / d_{1\delta}]$$

Разложение рекомбинационного слоя связано с пределом $\chi \rightarrow 0$, $m^{-1} \rightarrow 0$, $\eta_8 = \eta / \delta < 1$ фиксировано и имеет вид

$$z(\eta; \chi, m) = \chi \delta^{-2} z_8(\eta_8) + \dots$$

Для функции z_8 получаем краевую задачу

$$(3.7) \quad a_w d^2 z_8 / d\eta_8^2 = b_w z_8^2$$

$$\eta_8 = 0, \quad z_8 = 0; \quad \eta_8 \rightarrow 1, \quad z_8 \sim 6 a_w b_w^{-1} (1 - \eta_8)^{-2} + \dots$$

На основании решения этой задачи в исходных переменных находим ($\text{pe}(u; g_2, g_3)$ — эллиптическая функция Вейерштрасса [8])

$$(3.8) \quad x = x_{r\delta} \frac{d_{1\delta}^2}{y_\delta^2} 2 \text{pe} \left[\frac{2}{\sqrt{6}} \frac{y_\delta - y}{y_\delta}; 0, -6R^2 \right], \quad \left(\frac{dx}{dy} \right)_w = 4R \frac{d_{1\delta}^2}{y_\delta^2} \frac{x_{r\delta}}{\delta}$$

3.3. $k_1 q_w > 1$. Этот предельный случай качественно подобен предыдущему. Отличие состоит в том, что в данном предельном случае рекомбинационный слой уже не является асимптотически тонким.

Прямое разложение (3.1) справедливо в данном случае при $\eta > \eta_s$, где через η_s обозначен корень алгебраического уравнения $k_1 q(\eta_s) = 1$. Важно подчеркнуть, что параметр η_s не зависит в отличие от введенного ниже параметра η_{s1} от малых параметров χ и m^{-1} .

Разложение переходного слоя имеет вид

$$z(\eta; \chi, m) = \gamma z_9(\eta_9) + \dots; \quad \eta_9 = (\eta - \eta_{s1}) \ln \gamma^{-1}$$

Здесь через η_{s1} обозначен корень алгебраического уравнения $\alpha(\eta_{s1}) = 1$. Заметим, что $\eta_{s1} = \eta_s + o(1)$. Для функции z_9 получаем задачу, аналогичную задаче для функции z_7 . Поэтому для концентрации заряженных частиц в переходном слое в исходных переменных вновь получаем выражение (3.6), если в этом последнем индекс δ заменить на индекс $s1$ (здесь и ниже индексы s и $s1$ приписаны значениям соответствующих величин при $\eta = \eta_s$, $\eta = \eta_{s1}$ соответственно).

Разложение рекомбинационного слоя имеет вид

$$z(\eta; \chi, m) = \chi z_{10}(\eta) + \dots; \quad \eta < \eta_s$$

Для функции z_{10} получаем краевую задачу

$$(3.9) \quad \begin{aligned} (d/d\eta)(adz_{10}/d\eta) &= bz_{10}^2 \\ \eta = 0; z_{10} = 0; \eta \rightarrow \eta_s, z_{10} &\sim 6a_s b_s^{-1} (\eta_s - \eta)^{-2} + \dots \end{aligned}$$

Эта задача в общем случае не имеет аналитического решения и должна решаться численно.

4. Обсуждение результатов. Один из основных выводов работы состоит в том, что физическая картина отклонения от ионизационного равновесия вблизи идеально каталитической стенки, установленная в [1] для случая ионизации электронным ударом и рекомбинации с участием в качестве третьего тела только электронов, по существу остается той же самой и для рассматриваемого в данной работе случая химической кинетики. Это говорит об определенной общности указанной картины.

Из полученных решений видно, что в случае холодной стенки наличие ионизации и рекомбинации с участием электронов не влияет на решение задачи в первом приближении. Это вполне понятно, поскольку в области химического равновесия конкретный механизм протекания реакций не влияет на решение в первом приближении, а в области неравновесного слоя концентрация электронов в случае холодной стенки мала и реакции с их участием имеют второстепенное значение по сравнению с реакциями с участием нейтральных молекул (предполагается, что в невозмущенной области скорости реакций обоих типов сравнимы и величина s имеет порядок единицы). С другой стороны, если в невозмущенной области скорости реакций с участием электронов существенно превосходят скорости реакций с участием молекул, т. е. $s \gg 1$, то этот вывод, вообще говоря, несправедлив. Для описания таких ситуаций в асимптотическую постановку задачи необходимо ввести малый параметр, связанный с величиной s^{-1} .

Асимптотические решения, полученные выше для различных предельных случаев, при соответствующих предельных переходах согласуются между собой. В частности, второе выражение (2.1) при $r_w \rightarrow 1$ и $r_w \rightarrow 0$ согласуется со вторыми выражениями

(1.2) и (3.2); выражение (3.5) при $\alpha_w \rightarrow 0$ и $\alpha_w \rightarrow \infty$ согласуется со вторыми выражениями (3.2) и (3.8); задача (3.9) при $\eta_s \rightarrow 0$ становится тождественной задаче (3.7).

На основании полученных результатов можно сформулировать следующую методику нахождения для заданных конкретных условий производной молярной концентрации заряженных частиц на стенке (эта величина определяет, как указано выше, предельный поток частиц на стенку). Сначала вычисляется параметр α_w . Если $\alpha_w \ll 1$, то следует пользоваться второй формулой (2.1). Если $\alpha_w = O(1)$, то следует пользоваться формулой (3.5). Если $\alpha_w \gg 1$, то определяется «толщина» неравновесного слоя y_{s1} ; если изменение величин nD и $k_{r1}n^3$ на этой толщине невелико, то можно воспользоваться второй формулой (3.8), в противном случае следует численно решать задачу (3.9).

Учет реакций с участием нейтральных молекул приводит к существенному смещению точки y_{s1} в область меньших температур.

В качестве примера рассмотрим простейшую модель с экспоненциальным законом распределения температуры газа

$$\theta = 1 + (\theta_w - 1)e^{-\eta}$$

Будем считать, что заряженные частицы взаимодействуют с нейтралами, как максвелловские молекулы [4], тогда $nD \sim T$ и $a = \theta$; $k_{r1} \sim T^{-9/2}$, тогда $b = \theta^{-16/2}$. В этих предположениях находим

$$\alpha = m\sqrt{\chi} (1 - \theta) \theta^{13/2} e^{m(1-\theta)/(2\theta)}$$

Рассчитанная по этой формуле при $m = 9.3$, $\kappa = 10^{-6}$ зависимость $\alpha(\theta)$ изображена на фиг. 1. Точке $\alpha = 1$ соответствует значение θ , равное 0.411. Таким образом, в рамках принятой модели с экспоненциальным распределением температуры газа величина T_{s1} не зависит от температуры стенки и при $T_\infty = 2700$ К равна 1110 К; тогда как аналогичная величина, рассчитанная для тех же значений определяющих параметров по соответствующим формулам работы [1], составляет 1630 К.

В случае горячей стенки выражения, полученные в данной работе, согласуются с соответствующими выражениями работы [1]. В случае холодной стенки по причинам, обсуждавшимся выше, такое согласование отсутствует.

Поступила 16 I 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Бенилов М. С., Турский Г. А. Асимптотическая теория химически неравновесного слоя вблизи идеально каталитической стенки. ПММ, 1980, т. 44, вып. 2.
2. Бенилов М. С., Турский Г. А. О токах насыщения на зонд в плотной плазме. ПМТФ, 1979, № 6.
3. Янке Е., Эмде Ф., Леш Ф. Специальные функции. М., «Наука», 1977.
4. Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М., «Мир», 1976.