

On Some Features of the Implementation of Nonequilibrium Processes in Gases at High and Low Temperatures

V. Yu. Levashov

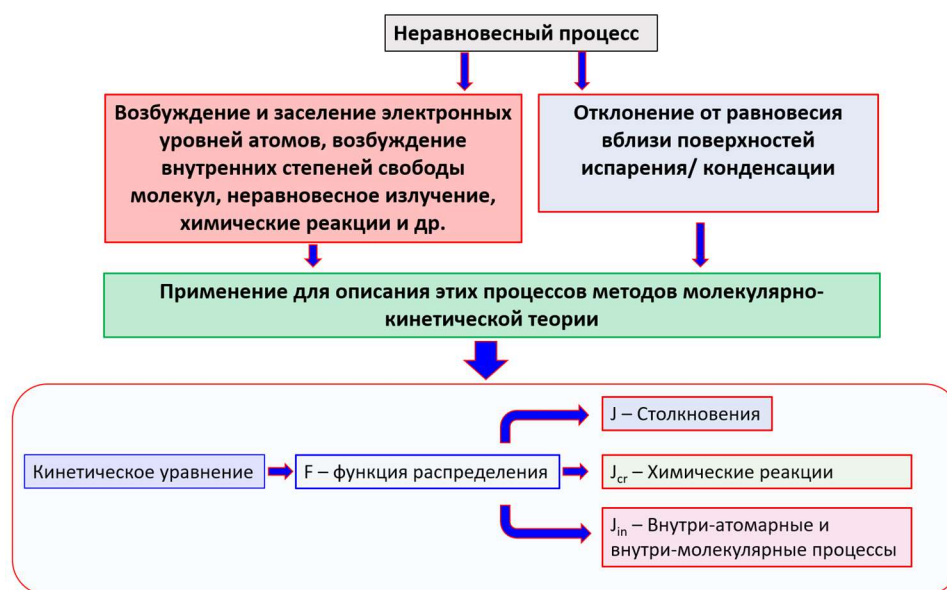
*Institute of Mechanics, Lomonosov Moscow State University,
Moscow, 119192, Russia*

vyl69@mail.ru, levashovvy@imec.msu.ru

Abstract

Based on a review of the literature, the paper presents examples of non-equilibrium processes that occur at high and low temperatures. It highlights some of the characteristics and differences in the behavior of such non-equilibrium processes. It is noted that, despite the differences in the conditions under which the processes under consideration take place, they can be described using methods based on the kinetic theory of gases.

Keywords: evaporation, bulk condensation, shock wave, contact discontinuity, Boltzmann kinetic equation.



Nonequilibrium processes under different conditions

УДК 533.9

О некоторых особенностях реализации неравновесных процессов в газах при высоких и низких температурах

В. Ю. Левашов

*НИИ Механики Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,
Москва, 119192, Мичуринский проспект, 1
vyl69@mail.ru, levashovvy@imec.msu.ru*

Аннотация

В работе на базе анализа литературных данных приведены примеры неравновесных процессов, реализующихся при высоких и низких температурах. Показаны некоторые особенности и отличия протекания таких неравновесных процессов. Отмечается, что несмотря на различия в условиях протекания рассматриваемых процессов, их описание возможно осуществлять на базе методов кинетической теории газов.

Ключевые слова: non-equilibrium processes, kinetic theory of gases, high-temperature gases, shock waves, evaporation, condensation, the Boltzmann kinetic equation.

1. Введение

Традиционно неравновесными считают процессы, происходящие в системах, выведенных из состояния термодинамического равновесия. При этом параметры такой неравновесной системы могут изменяться как в пространстве, так и во времени. В ходе неравновесного процесса реализуется самопроизвольный переход системы в состояние термодинамического равновесия, который называется релаксацией, а время, в течение которого этот переход совершается – временем релаксации [1]. Как отмечается в [2], неравновесные процессы протекают не с бесконечно малой, а с конечной скоростью, причем время реализации процесса может быть существенно меньше времени релаксации. Далее, на базе литературных данных, представлены примеры реализации неравновесных процессов в различных условиях, выделены некоторые особенности протекания таких процессов.

Одна из возможных ситуаций реализации неравновесных процессов связана с процессами, протекающими в высокотемпературных газовых смесях. Такого рода ситуации наблюдаются, например, в ударно-нагретых газах. Неравновесные условия, реализующиеся в таких случаях, могут быть вызваны неравновесным заселением возбужденных электронных состояний атомов и молекул, процессами ионизации, диссоциации, возбуждением колебательных состояний молекулы и другими процессами. Необходимость и важность исследования такого рода процессов и разработка соответствующих методов их описания напрямую связана с задачами создания современных космических аппаратов. С другой стороны, неравновесные процессы могут реализовываться в условиях, когда температура газовой среды не высока. В качестве примера такого рода ситуаций можно привести задачи, связанные с моделированием неравновесных процессов испарения-конденсации.

Методы описания неравновесных процессов, такие, например, как методы неравновесной термодинамики [3, 4], молекулярно-кинетической теории [5], молекулярно-динамического моделирования [6] и т.д. хорошо разработаны и не являются предметом данной статьи. Здесь важно отметить, что несмотря на тот факт, что неравновесные процессы могут реали-

зовываться при существенно различных условиях, методы описания неравновесных ситуаций остаются едиными. Одним из подходов, который используется (рассматривается) в настоящей работе, является кинетический уровень описания, базирующийся на понятии функции распределения молекул. При этом, в зависимости от условий реализации того или иного процесса описание может осуществляться или с использованием понятия функции распределения молекул (атомов) по скоростям, или (в случае необходимости учета внутренних степеней свободы) рассматриваются функции распределения молекул, находящихся в некотором квантовом состоянии с определенной внутренней энергией [5].

Основным уравнением кинетической теории газов является кинетическое уравнение Больцмана (КУБ). Это уравнение описывает изменение функции распределения молекул газа по скоростям, вызванное, в том числе, и столкновениями частиц друг с другом. В простейшем случае для газа нейтральных частиц в отсутствии химических превращений это уравнение имеет следующий вид [5]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{\xi} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} = J \quad (1)$$

Здесь f – функция распределения молекул по скоростям; t – время; $\vec{\xi} = (\xi_x, \xi_y, \xi_z)$ – молекулярные скорости; $\vec{r} = (x, y, z)$ – радиус вектор; J – интеграл столкновений, учитывающий изменение функции распределения в результате столкновения молекул.

Для случая химических реакций, а также внутримолекулярных (внутриатомных) процессов уравнение (1) должно быть заменено системой кинетических уравнений, при этом каждое уравнение, входящее в эту систему, будет описывать эволюцию функции распределения заданного сорта молекул с учетом возможности их взаимного превращения. Важно отметить, что вид интеграла столкновений в этом случае также изменяется, поскольку в него, в общем случае, должны входить слагаемые, учитывающие изменение функции распределения не только в результате столкновений, но и за счет химических превращений и перехода атома (молекулы) из одного энергетического состояния в другое. При этом важно отметить, что задачу построения последовательной кинетической теории химически реагирующих газов нельзя считать окончательно решенной [7].

Получение решений на базе КУБ даже для однокомпонентной химически не реагирующей системы связано с определенными вычислительными трудностями. В то же время информация о эволюции функции распределения молекул (атомов) по скоростям зачастую является излишне детальной с точки зрения практических приложений. В этой связи существуют подходы, позволяющие перейти от детального микроскопического описания, т.е. от уравнения вида (1), к уравнениям, описывающим изменения макроскопических величин, таких как плотность, температура, давление и др. Подход, позволяющий осуществить такого рода переход в случае химически нейтральных газов или газовых смесей, представлен, например в [5]. Построение газодинамических уравнений для химически реагирующих газов является более сложной задачей. Некоторые подходы, позволяющие получить газодинамические уравнения из системы кинетических уравнений, обсуждаются в [8–11].

В настоящей работе, на примере процессов, реализующихся при высоких и низких температурах, показаны некоторые особенности возникновения и реализации неравновесных процессов, а также связанные с этими особенностями методы их описания.

2. Высокотемпературные неравновесные процессы

Одним из основных «инструментов», позволяющих в земных условиях исследовать процессы в различных газах при высоких температурах, являются ударные трубы [12–14]. Скорости движения ударной волны, достигаемые в такого рода установках в настоящее время, превышают 11.0 км/с [14, 15], а температура газа непосредственно за фронтом волны может достигать десятков тысяч градусов [12, 13, 16]. Очевидно, что при таких условиях за фронтом ударной волны могут реализовываться различные физико-химические процессы,

сопровождающиеся изменением вращательной, колебательной и электронной энергии партнеров по столкновению [17], а также различные виды химических превращений, таких, как например, ионизация, диссоциация и т.д. [13]. При этом скорости различных процессов могут быть существенно различными [18].

Практическая значимость и необходимость учета неравновесных процессов в высокотемпературных газах связана, прежде всего с получением достоверной информации о величинах тепловых потоков к поверхности аппарата при его движении в атмосфере Земли или других планет солнечной системы [2], при этом, при определенных условиях вклад радиационной составляющей в величину теплового потока становится преобладающим [19]. В этой связи, корректный учет неравновесных процессов становится актуальным.

Далее, на примере данных по излучению в атомарном аргоне, молекулярном кислороде и воздухе показаны особенности протекания (реализации) неравновесных высокотемпературных процессов.

2.1. Атомарный аргон

Атомарный аргон является удобным объектом исследования, поскольку в этом случае число физико-химических процессов ограничено. В частности, отсутствует: возбуждение колебательных степеней свободы, процессы диссоциации и т.д. Основные процессы, происходящие в такой среде связаны с заселением (возбуждением) энергетических уровней атома, процессами ионизации, а также с обеднением возбужденных состояний в результате высвечивания кванта света соответствующей длины волны.

Согласно [20] атом аргона содержит более 400 энергетических уровней. Схема энергетических уровней представлена на рис. 1. Из рисунка видно, что первый возбужденный уровень соответствует энергии 11.548 эВ, а при превышении энергии в 15.76 эВ атом аргона ионизуется. Очевидно, что процесс ионизации из возбужденного состояния является более выгодным.

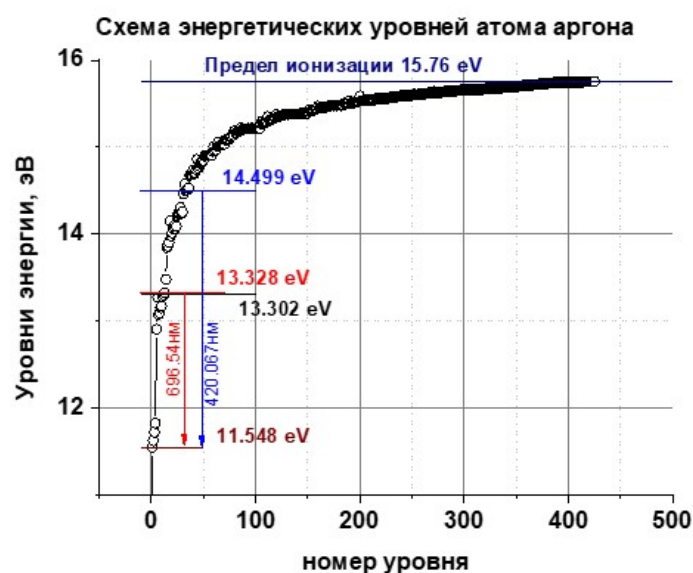


Рис. 1. Схема энергетических уровней атома аргона

В условиях высоких температур процесс заселения верхних (возбужденных) энергетических состояний реализуется в результате меж-атомарных столкновений. «Обеднение» возбужденного состояния осуществляется за счет столкновительных переходов на более высокие энергетические уровни, а также в результате самопроизвольного перехода в низшие энергетические состоя, сопровождающееся процессом излучения, регистрируемого в эксперименте. По временной эволюции излучения на определенных длинах волн можно судить о концентрации

атомов, находящихся в определенном возбужденном состоянии, поскольку интенсивность излучения пропорциональна концентрации данного возбужденного состояния [21].

На рис. 1, для примера, показаны длины волн излучения, соответствующие различным энергетическим переходам. Данные по временным эволюциям излучения на различных длинах волн представлены на рис. 2.

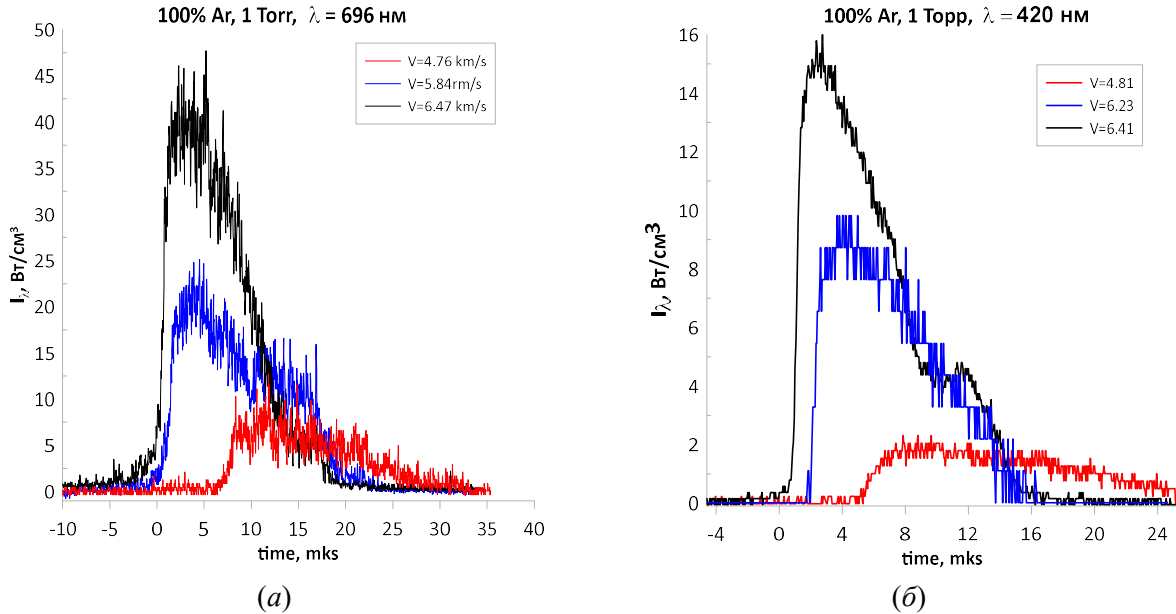


Рис. 2. Осциллограммы излучения аргона при начальном давлении 1 Торр на длине волны: (а) – 696 нм, (б) – 420 нм

Как видно из рис. 2, после прихода ударной волны к исследуемому газу (момент времени $t = 0$) наблюдается резкое увеличение интенсивности излучения. Важно отметить, что в зависимости от скорости ударной волны, а соответственно и температуры газа за фронтом ударной волны, наблюдается задержка в начале появления излучения. Проявление задержки хорошо видно для случая, когда скорость ударной волны меньше 5 км/с. Задержка начала излучения достигает величины > 6 мкс. Интересно также отметить, что интенсивность излучения на длине волны 420 нм (рис. 2, б), т.е. для более высокого энергетического уровня (14.49 эВ) в несколько раз меньше аналогичной величины для длины волны 696 нм (рис. 2, а) (13.33 эВ).

Следует отметить, что реализующиеся в газе после прихода ударной волны процессы заселения по возбужденным состояниям не являются равновесными. Для подтверждения этого факта на рис. 3 представлены данные по концентрациям возбужденных состояний, рассчитанных в предположении о больцмановском распределении по возбужденным состояниям, т.е. на базе следующего соотношения [21]:

$$\frac{n_i}{n_0} = \frac{g_i}{g_0} e^{-\frac{(E_i - E_0)}{kT_{Bol}}} \quad (2)$$

Здесь g_0, g_i – статвеса основного и возбужденного состояния соответственно; T_{Bol} – температура заселения; n_0, n_i – концентрация основного и возбужденного состояния соответственно; E_0, E_i – энергия основного и возбужденного состояния соответственно. При установлении термодинамического равновесия значения всех температур становятся одинаковыми, однако, как видно из рис. 3 вычисление по выражению (2) при $T_{Bol} = T$ приводит к существенному завышению концентрации возбужденного состояния. Экспериментальные данные по временной эволюции заселенности возбужденных состояний получены из выражения [21]:

$$I = h\nu A_i n_i g_i, \quad (3)$$

где ν – частота излучения; A_i – коэффициент Эйнштейна для соответствующего возбужденного состояния.

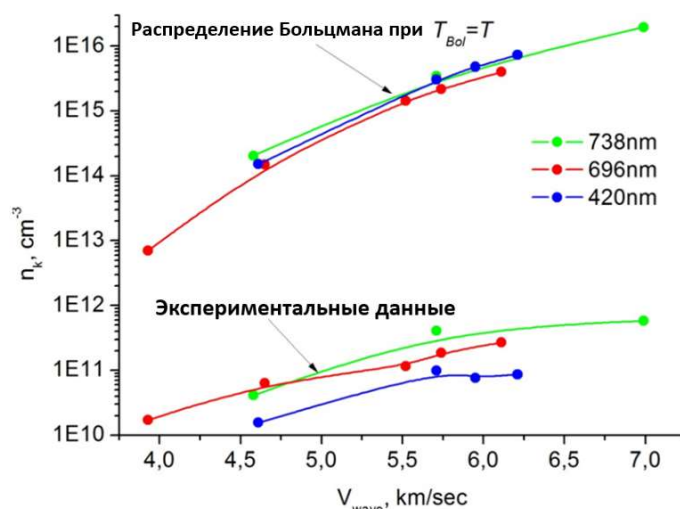


Рис. 3. Сравнение экспериментально измеряемой и вычисленной по выражению (3) заселенностей возбужденного состояния в предположении $T_{Bol} = T$

Реализация неравновесных процессов также видна при более детальном рассмотрении поведения излучения на начальном этапе сразу после прихода ударной волны. Пример экспериментальной эволюции излучения на начальном этапе на длине волны 696 нм представлен на рис. 4.



Рис. 4. Начальный этап эволюции излучения при начальном давлении 1 Торр на длине волны 696 нм при скорости ударной волны 6 км/с

Из рисунка видно, что после прихода ударной волны наблюдается небольшое увеличение интенсивности излучения, далее следует спад интенсивности, а затем резкое ее нарастание. Такой немономонный характер поведения не может быть описан в рамках равновесного подхода. Выполненный в [22] численный анализ начального участка эволюции излучения

показал, что основное влияние на немонотонность излучения оказывают электроны, образующиеся в результате ступенчатой ионизации.

Таким образом, экспериментальные и численные данные по эволюции излучения в атомарном аргоне показали неравновесный характер заселения излучающих (возбужденных) состояний в ударно-нагретом аргоне.

2.2. Молекулярный кислород

В качестве другого типа неравновесных процессов, далее представлены результаты экспериментального и численного моделирования процессов в молекулярном кислороде. В отличие от атомарного газа в молекулярных газах возможно возбуждение вращательных и колебательных степеней свободы, а также протекание химических реакций, таких, например, как процесс диссоциации. Как отмечается в [17] для возбуждения различных степеней свободы требуется различное число столкновений, как следствие существует иерархия времен релаксации соответствующих процессов. Наиболее быстрым процессом, является поступательная релаксация [13]. При температурах порядка 10^3 К (т.е. при характерных температурах в ударно-нагретом газе) времена релаксационных процессов в молекулярном газе образуют следующую иерархию:

$$\tau_T < \tau_{RT} \ll \tau_V \ll \tau_{ch} \ll \tau_{el}, \quad (4)$$

где $\tau_T, \tau_{RT}, \tau_V, \tau_{el}$ – времена установления равновесия по поступательным, вращательным, колебательным и электронным степеням свободы; τ_{ch} – характерное время химических превращений. Таким образом, в молекулярных газах также реализуются неравновесные процессы.

Спектроскопические методы исследования процессов в ударно-нагретых газах позволяют разделить зоны протекания неравновесных процессов и получить данные временной эволюции различных макропараметров нагретого газа. Например, в [23] приведены данные по эволюции колебательной температуры молекулы O_2 для диапазона температур $4000 \div 10000$ К. Результаты получены путем сравнения отношения сечений поглощения молекулярного кислорода для двух различных длин волн, полученных из эксперимента, с аналогичной теоретически рассчитанной величиной [24].

Полученные данные показали, что в зависимости от диапазона температур ударно нагретого газа реализуются различные режимы процесса диссоциации. В частности, при начальных температурах за фронтом ударной волны не превышающих 6000 К процесс диссоциации молекулы O_2 начинается в условиях поступательно-колебательного равновесия. В то же время повышение температуры выше 6000 К приводит к ситуации, при которой процесс диссоциации начинается до момента достижения колебательно-поступательного равновесия. Экспериментальные данные по максимальной колебательной температуре T_v^{max} за фронтом ударной волны в зависимости от начальной температуры T_0 представлены на рис. 5. Из рисунка видно, что повышение температуры выше 6000 К приводит к замедлению роста максимальной колебательной температуры. С увеличением до 10800 К разница между T_v^{max} и T_1 достигает 1500 К. Данный факт связан с началом диссоциации кислорода до момента достижения колебательно-поступательного равновесия.

Полученные экспериментальные данные могут быть использованы для построения кинетической модели процесса диссоциации кислорода. При этом константы скорости термической диссоциации могут быть получены для условий термически неравновесной диссоциации, т.е. когда колебательная температура существенно отличалась от поступательной.

При описании процесса термически-неравновесной диссоциации константа скорости диссоциации обычно представляется в виде

$$k_d(T, T_v) = k_d^0(T) \cdot Z(T, T_v), \quad (5)$$

где $Z(T, T_v)$ – фактор неравновесности.

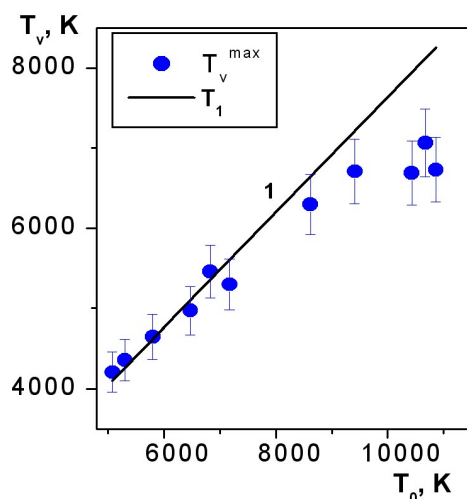


Рис. 5. Максимальная колебательная температура $T_v^{\max}$ за фронтом ударной волны в зависимости от начальной температуры T_0 . Линия 1 – температура в точке максимального поглощения сигнала, рассчитанная в предположении колебательно-поступательного равновесия до начала диссоциации. Точки – экспериментальные данные

Результаты обработки экспериментальных данных, а также численного моделирования позволили предложить следующие рекомендации для величин k_d^0 и $Z(T, T_v)$ [25]:

$$k_d^0 = 3.87 \times 10^{27} T^{-3.1} \cdot \exp(-59380/T), \quad 6000 < T < 11000 \text{ K}, \quad (6)$$

$$k_d^0 = 2 \times 10^{15} T^{0.3} (1 - \exp(-2238/T)) \exp(-59380/T), \quad 2000 < T < 6000 \text{ K}, \quad (7)$$

$$Z = \exp\left\{-\alpha \times \left(1 - \frac{T_v}{T}\right)\right\}, \quad (8)$$

$$\alpha = 817.07 - 0.243 \cdot T + 2.42 \times 10^{-5} \cdot T^2 - 8.05 \times 10^{-10} \cdot T^3 \quad (9)$$

Пример эволюции фактора неравновесности Z в зависимости от отношения температур T_v/T , а также от времени представлены на рис. 6 (а) и (б) соответственно.

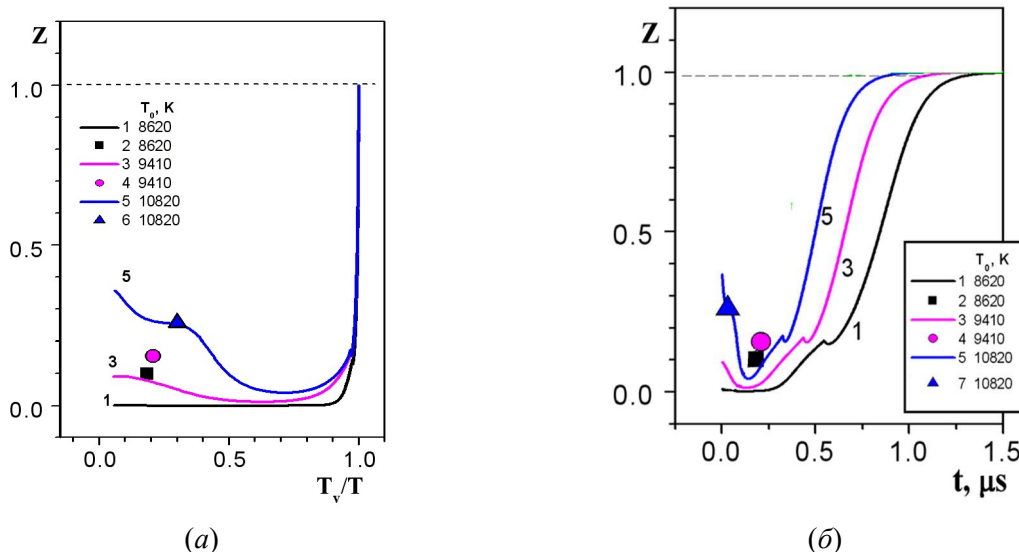


Рис. 6. Коэффициент неравновесности Z для различных условий в ударной волне: (а) – как функция от отношения температур T_v/T , (б) – как функция от лабораторного времени за фронтом ударной волны. Кривые 1, 3, 5 – результаты моделирования с использованием эмпирической модели. Символы – результаты обработки экспериментальных данных

Экспериментальные и расчетные временные профили поступательной и колебательной температуры, полученные на базе предложенной модели, представлены на рис. 7. Из рисунка видно, что термическое равновесие устанавливается примерно к моменту времени 1 мкс после прихода ударной волны к молекулярному газу. Таким образом имеется другой вид неравновесности, связанный с различием поступательной и колебательной температур, а также с неравновесным характером процесса диссоциации.

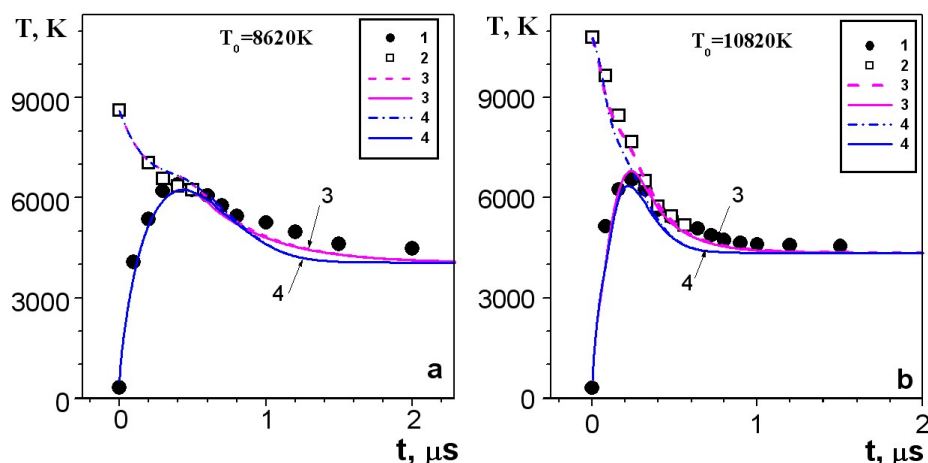


Рис. 7. Профили колебательной T_v и поступательной T температур за фронтом ударной волны для режимов: (a) – $P_0 = 1$ Торр, $V = 3.95$ км/с, $T_0 = 8620$ К; (b) – $P_0 = 0.8$ Торр, $V = 4.44$ км/с, $T_0 = 10820$ К. Символы 1 (T_v) и 2 (T) – измеренные температуры. Кривые 3 (T , T_v) рассчитаны значения

2.3. Воздух

Процессы, сочетающие в себе как внутриаомарные, так и внутримолекулярные виды неравновесности, а также неравновесные химические превращения могут наблюдаться в газовых смесях. Одним из примеров такого рода смеси является воздух. В общем случае в ударно-нагретой воздушной смеси могут осуществляться процессы поступательной и колебательной релаксации, процессы ионизации, а также образование новых компонентов. Важно отметить, что соотношение по длительности протекания равновесного и неравновесного процесса существенно зависит от скорости ударной волны. Также следует отметить, что зачастую для расчета величин теплового потока на поверхность аппарата, движущегося в атмосфере планет солнечной системы, используется модель локального термодинамического равновесия, однако, такой подход не всегда является оправданным [26] и может при моделировании приводить к неправильным величинам лучистых потоков [27]. В [28] отмечается, что существует целый подкласс задач о неравновесном излучении, в которых приходится отказываться от сильно упрощающих предположений о термализации элементарных физико-химических процессов и распределений по внутренним энергетическим состояниям (внутренним степеням свободы частиц).

В качестве примера иллюстрации различной длительности протекания неравновесного процесса, а также соотношения неравновесного и равновесного процессов, на рисунках далее приведены данные по временной эволюции излучения на различных длинных длинах волн от ударно нагретого воздуха в различных условиях.

На рисунке 8 приведен пример временных зависимостей интенсивности излучения на длинах волн: $\lambda = 213, 391$ и 420 нм при $p_0 = 0.25$ Торр, $V_{SW} = 10$ км/с. Излучение на длине волны 213 нм входит в спектральную систему полос излучения молекулы NO. Излучение на длинах волн 391 и 420 нм принадлежит системе полос молекулярного иона N_2^+ . Регистрация излучения на этих длинах волн практически сразу за фронтом ударной волны говорит о ре-

лизующихся химических реакциях, приводящих к образованию соответствующих компонентов смеси. При этом, как показывают расчеты, равновесие в смеси наступает существенно позже [28].

Анализ рисунка 8 показывает, что линия излучения молекулы NO (213 нм) характеризуется резким всплеском в интервале времени от нуля до 0.25 мкс, что связано с неравновесностью протекания процесса. Далее излучение переходит в равновесную стадию с последующим затуханием интенсивности к моменту $t = 3.0$ мкс. Излучение двух линий молекулярного иона N_2^+ (391 нм и 420 нм) имеет несколько иной характер. Неравновесная зона растянута во времени до момента $t = 2.0$ мкс, а равновесная зона не имеет четко выраженного характера. Излучение полностью затухает к моменту времени $t = 8$ мкс. Обе спектральные кривые примерно повторяют друг друга, но пик интенсивности у линии $\lambda = 391$ нм примерно вдвое больше, чем у линии $\lambda = 420$ нм.

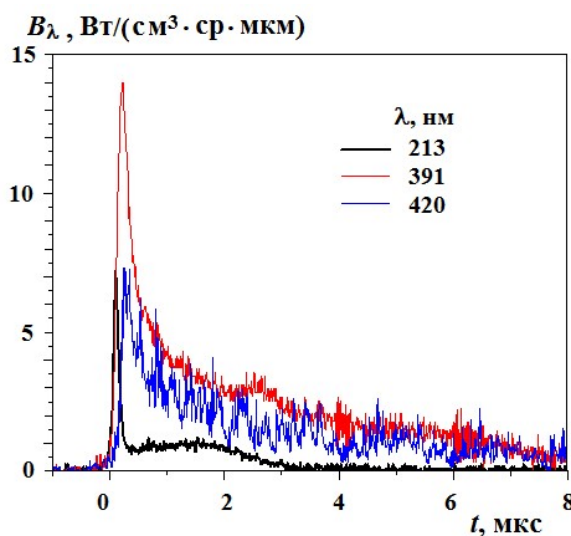


Рис. 8. Эволюция интенсивности излучения на длинах волн $\lambda = 213, 391$ и 420 нм в ударно нагретом воздухе при $p_0 = 0.25$ Торр, $V_{SW} = 10$ км/с и ширине спектрального интервала $\Delta\lambda = 4$ нм

На рисунке 9 показана зависимость характера временного изменения излучения молекулы NO (213 нм) от скорости ударной волны. Из рисунка хорошо видно, что скоростях движения ударной волны меньше 10 км/с излучение характеризуется четко выраженными неравновесной и равновесной зонами, т.е. присутствует четко выраженный максимум излучения, равновесная область с интенсивностью излучения существенно меньшей пиковой и последующий спад. При увеличении скорости ударной волны после пикового излучения также наблюдается четко выраженная зона равновесного излучения, однако величина интенсивности излучения в этой равновесной зоне начинает приближаться к пиковой интенсивности в неравновесной зоне, а при скорости ударной волны 11.4 км/с интенсивность неравновесного излучения становится немного меньше равновесного.

Таким образом сразу после прихода ударной волны в воздухе реализуются неравновесные физико-химические процессы, причем в большинстве случаев пиковая интенсивность неравновесного излучения существенно превосходит излучение из равновесной зоны. Данный факт должен учитываться при моделировании.

Следует отметить, что любой из описанных выше процессов, а именно, возбуждение энергетических уровней атома, возбуждение колебательных степеней свободы, процессы диссоциации и т.д. связаны с поглощением тепла, что, как следствие, приводит к изменению температуры газовой смеси. Помимо этого, данные процессы приводят к изменению компонентного состава газовой смеси и следовательно, к изменению теплофизических свойств

среды (в частности теплопроводности), что приводит к изменению величины конвективного теплового потока. В то же время, процесс высвечивания, за счет перехода на низкие электронные состояния, приводит к возникновению дополнительной радиационной составляющей к величине теплового потока. Как видно из представленных выше данных, в зависимости от скорости движения ударной волны вклад неравновесной составляющей в общий тепловой поток может быть значителен.

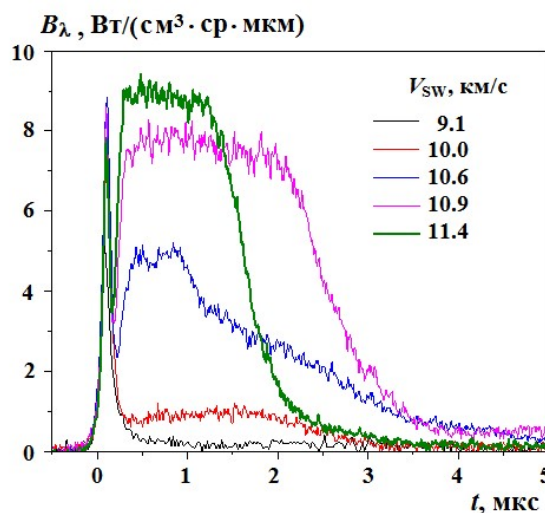


Рис. 9. Временная зависимость интенсивности излучения на длине волны $\lambda = 213$ нм молекулы NO в ударно нагретом воздухе при $p_0 = 0.25$ Торр и различных значениях скорости ударной волны V_{sw} и ширине спектрального интервала $\Delta\lambda = 4$ нм

Краткий итог описания рассмотренных здесь высокотемпературных неравновесных процессов показан на рис. 10.

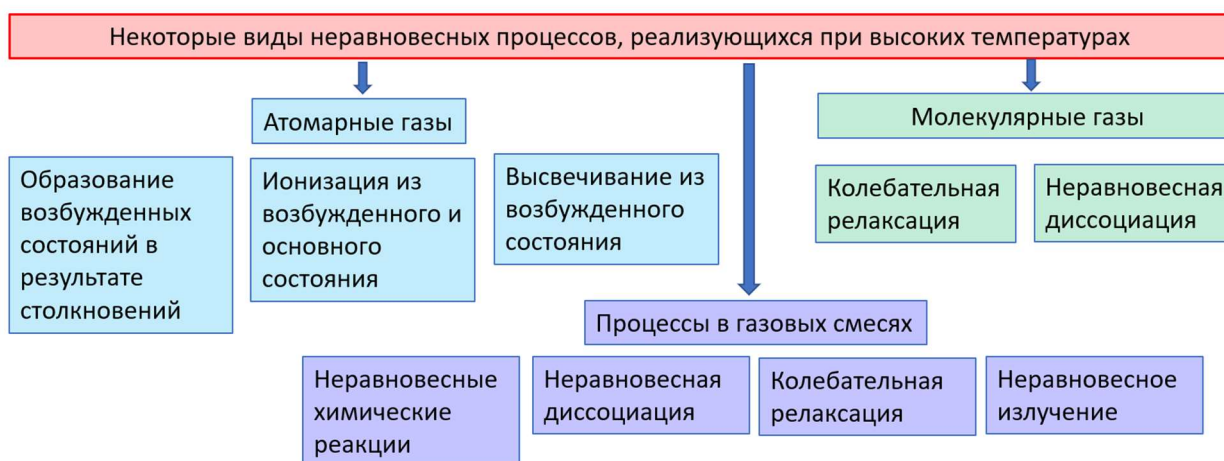


Рис. 10. Некоторые виды неравновесных процессов, реализующихся при высоких температурах

Как следует из рис. 10 процессы, реализующиеся в высокотемпературных газовых смесях, включают в себя как внутриатомные, так и внутримолекулярные процессы, а также химические реакции, приводящие к образованию новых молекул.

3. Неравновесные процессы вблизи поверхностей испарения/конденсации

Неравновесные процессы могут реализовываться также и при низких температурах. Очевидно, что в таких условиях возбуждение внутренних степеней свободы или электронных состояний атомов и молекул не реализуется, но в то же время возможны ситуации, когда равновесие по поступательным степеням свободы установиться не успевает, а применение уравнений механики сплошной среды может приводить к некорректным результатам. Для оценки степени неравновесности рассматриваемой ситуации можно использовать параметры неравновесности, из расчета которых можно определить корректность использования квазиравновесной схемы или методов физической кинетики в каждом конкретном случае. В качестве такого рода параметров можно, например, отметить следующие:

- Число Кнудсена (Kn), определяемое как отношение средней длины свободного пробега молекул к характерному размеру системы.
- Отношение характерных времен осуществления соответствующих процессов.

Зачастую неравновесность процесса при невысоких температурах вызвана наличием поверхностей, ограничивающих область течения. При этом ситуация существенно усложняется при условиях, когда на поверхностях, ограничивающих исследуемую область, могут реализовываться процессы испарения/конденсации. Как отмечается в [5], в общем случае, при рассмотрении задач с испарением и конденсацией, ни температура, ни скорость газа, которые необходимы при использовании в качестве граничных условий для уравнений механики сплошной среды, не равны температуре и скорости межфазной поверхности. При описании таких ситуаций возникает необходимость в формулировании граничных условий на межфазных поверхностях, которые ограничивают рассматриваемые области. Обычно в качестве таковых достаточно успешно применяются так называемая квазиравновесная схема [29], однако ее применение может приводить к некорректным результатам.

На рисунке 11 на примере процесса десублимации углекислого газа показаны различия в результатах, получаемых на базе квазиравновесного и неравновесного подхода [30]. Предполагается, что давление (P_∞) и температура (T_∞) углекислого газа вдали от поверхности конденсации известны. Температура криопанели (T_w) также считается заданной и постоянной.

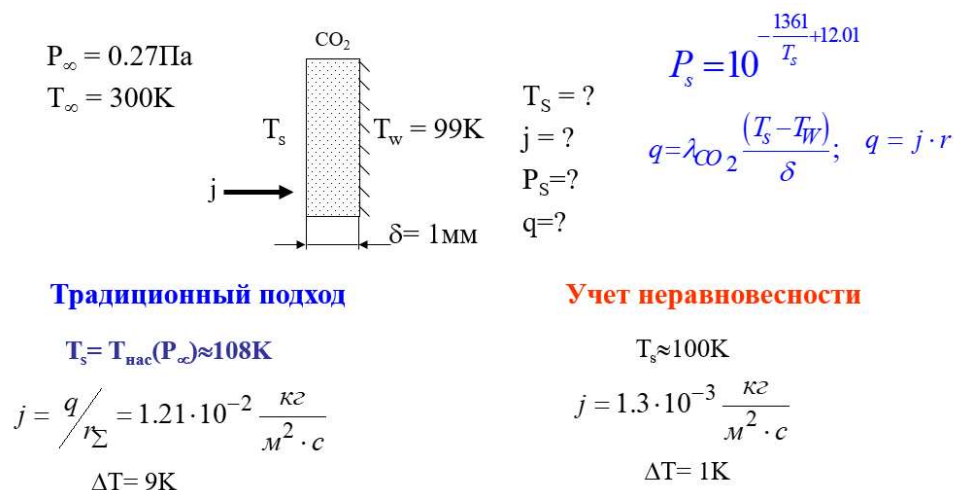


Рис. 11. Десублимация углекислого газа на криопанели

Если предполагать, что интенсивность процесса невелика, то можно считать, что толщина слоя конденсата (δ) практически не изменяется. Зависимость давления насыщенных паров от температуры, величина теплового потока через слой конденсата, а также соотношение между плотностью потока массы j и теплотой парообразования r задаются выражениями,

выделенными на рисунке синим цветом. Для нахождения четырех неизвестных величин требуется еще одно соотношение. В квазиравновесной схеме считают, что температура межфазной поверхности соответствует по линии насыщения давлению. В то же время возможно использование стационарного кинетического (неравновесного) соотношения, устанавливающего взаимосвязь между интенсивностью процесса конденсации j , а также величинами P_∞ , T_∞ , P_S и T_S [31].

Как видно из рисунка 11 различия в перепаде температур по слою конденсата, а, следовательно, и в величине отводимого теплового потока достигают 9 раз. Таким образом, неравновесные условия вблизи межфазной поверхности могут существенно влиять на результаты расчетов. Важно отметить, что в рассмотренной выше ситуации оценка длины свободного пробега молекул по параметрам пара на бесконечности дает величину около 2 см. При оценке длины свободного пробега при параметрах, соответствующих температуре 100 К, полученной при использовании неравновесного подхода, получаем величину около 7 см. Эти оценки показывают, что на расстоянии несколько сантиметров от поверхности конденсации существует неравновесный слой – слой Кнудсена, в котором изменение макропараметров обусловлено взаимными столкновениями молекул, движущихся к/от поверхности конденсированного слоя. Применение для описания уравнений механики сплошной среды (УМСС) в этом случае не является корректным [5].

На рисунке 12 показана функция распределения молекул по скоростям в непосредственной близости к поверхности конденсации, а также на расстоянии 20 длин свободного пробега и на бесконечности. Из рисунка видно, что вблизи поверхности конденсации функция распределения является разрывной, но уже на расстоянии нескольких длин свободного пробега (около 20) происходит перестройка функции распределения в результате столкновений частиц друг с другом и приближение функции к максвелловскому распределению. Таким образом вблизи межфазной поверхности необходимо осуществлять описание изменения макропараметров с учетом эффектов неравновесности.

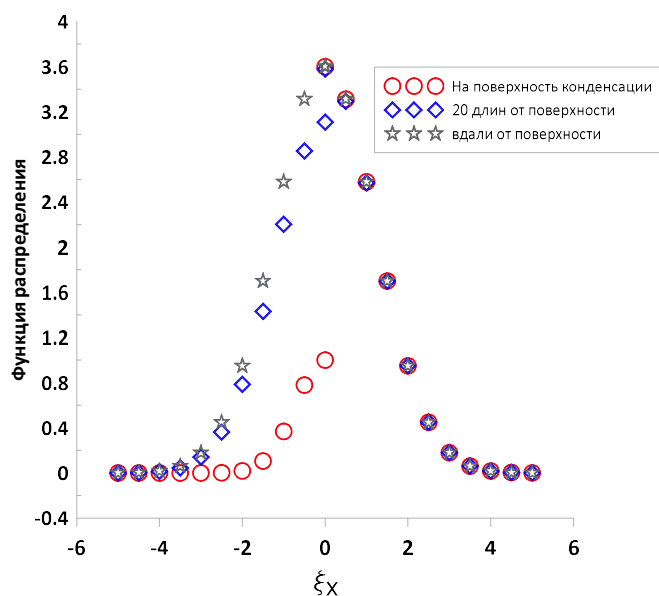


Рис. 12. Функция распределения молекул по скоростям на различных расстояниях от межфазной поверхности

Вопросам, связанным с особенностями описания процессов при наличии испарения/конденсации, а также применением методов кинетической теории для этих процессов, посвящено достаточно большое количество публикаций (см., например, обзор [32]). Одна из основных идей, развиваемая в этих работах, состоит в том, что применение методов кинетической теории газов для задач с испарением/конденсацией позволяет получить необходимые

граничные условия для уравнений механики сплошной среды. Одним из первых, кто обратил внимание на необходимость дополнительных соотношений для замыкания системы уравнений механики сплошной среды при рассмотрении задачи с испарением/конденсацией, был М. Плессет [33]. В качестве такого дополнительного соотношения в [33] была взята формула Герца – Кнудсена [34, 35], позволяющая, при определенных условиях, определить величину плотности потока массы испаряющегося вещества.

Основным уравнением кинетической теории газов является кинетическое уравнение Больцмана (КУБ), однако решение его во всей макроскопической области, т.е. в области, размер которой существенно (в несколько сотен раз) превосходит среднюю длину свободного пробега молекул, связано с вычислительными трудностями. В качестве возможного подхода, позволяющего «снабдить» уравнения механики сплошной среды корректными граничными условиями, и, как следствие, избежать указанных выше сложностей, возможно использовать КУБ совместно УМСС. В этом случае КУБ на решается в узкой ($10 \div 15$ длин свободного пробега молекул) неравновесной зоне вблизи межфазной поверхности, а в остальной области решение осуществляется на базе УМСС. На границах этих областей осуществляется процедура сшивания решений [36].

В то же время для применения данного подхода КУБ также должно быть «снабжено» корректными граничными условиями на межфазной поверхности в виде функции распределения молекул по скоростям, движущимся от межфазной поверхности. Также необходимо иметь информацию о температуре этой поверхности.

В общем виде функция распределения молекул по скоростям, летящих от поверхности конденсированной фазы, состоит из суммы двух частей – первая описывает молекулы испарившиеся f_e , а вторая – отразившиеся f_r от межфазной поверхности [37]. При этом из всех падающих на поверхность частиц только часть – β конденсируется на этой поверхности, в то время как другая – $(1-\beta)$ отражается. Таким образом, функцию распределения молекул, летящих от поверхности конденсированной фазы (f_+) можно представить в следующем виде:

$$f_+ = f_e + f_r = f_e + (1 - \beta)f_i \quad (10)$$

Здесь f_i – функция распределения молекул, падающих на поверхность конденсированной фазы; β – коэффициент конденсации.

Таким образом, для построения необходимой для КУБ функции распределения f_+ необходима информация о испарительной части функции распределения f_e и коэффициенте конденсации. Одним из возможных инструментов, позволяющих получить требуемую информацию, являются методы молекулярно-динамического моделирования [6]. Важно отметить, что сшивание молекулярно-динамических и кинетических решений на каждом временном шаге при проведении расчетов не представляется возможным, поскольку характерный временной масштаб кинетических процессов существенно (на несколько порядков) превышает время молекулярно-динамических процессов. В качестве возможной альтернативы представляется перспективным нахождение граничных условий для КУБ на языке функции распределения молекул по скоростям из МД подходов и дальнейшее использование этой функции при осуществлении дальнейших расчетов. В [36, 38–40] показаны примеры применения методов молекулярно-динамического моделирования для определения граничной функции распределения для КУБ. При этом рассмотрены различные подходы – один базируется на раздельном нахождении испарительной и функции распределения и коэффициента конденсации, другой на моделировании процессов в конденсированной и газовой фазе на базе единого молекулярно-динамического описания. Расчеты показали, что функция распределения молекул, движущихся от межфазной границы, близка к полумаксвелловской функции распределения с нулевой переносной скоростью и температурой межфазной поверхности, а коэффициенты испарения и конденсации близки к единице.

Полученные данные по функции распределения по скоростям для частиц, движущихся от межфазной поверхности, позволили получить решения задач с испарением и конденсацией с применением шивного метода решения.

В [41] метод совместного решения КУБ и УМСС был применен для анализа структуры течения, формирующейся вблизи поверхности испарения, при внезапном повышении температуры межфазной поверхности. Анализ результатов численного расчета показал, что структура течения представляет собой совокупность нескольких зон: неравновесная кинетическая область (слой Кнудсена); область равномерного потока, в которой скорость, плотность и температура не изменяются по координате; контактный разрыв и область с равномерным потоком за движущейся ударной волной. Полученные результаты позволили записать соответствующие законы сохранения на каждой из поверхности разрыва [16]. Для замыкания полученной системы уравнений были использованы кинетические соотношения, описывающие взаимосвязь между величиной потока массы испаряющегося вещества, плотностью испаряющегося вещества и плотностью пара на внешней границе слоя Кнудсена, а также между интенсивностью испарения и разностью температур поверхности испарения, и температурой пара на внешней границе слоя Кнудсена [31]. Полученная в результате система уравнений позволила восстановить структуру течения без решения нестационарной задачи на базе КУБ и УМСС.

Образование ударно-волновой структуры при испарении наблюдалось также и экспериментально [42]. Здесь исследовался процесс испарения с поверхности сверхтекучего гелия (He-II) в результате воздействия короткого теплового импульса, подаваемого на нагреватель. Пример экспериментальной интерферограммы, полученной через $t_d = 90$ мкс после подачи на нагреватель теплового потока $q = 40$ Вт/см² длительностью $t_H = 50$ мкс представлен на рис. 13, б. На рис. 13, а показана $X - t$ диаграмма процесса испарения. Начальная температура паров гелия 1.74 К.

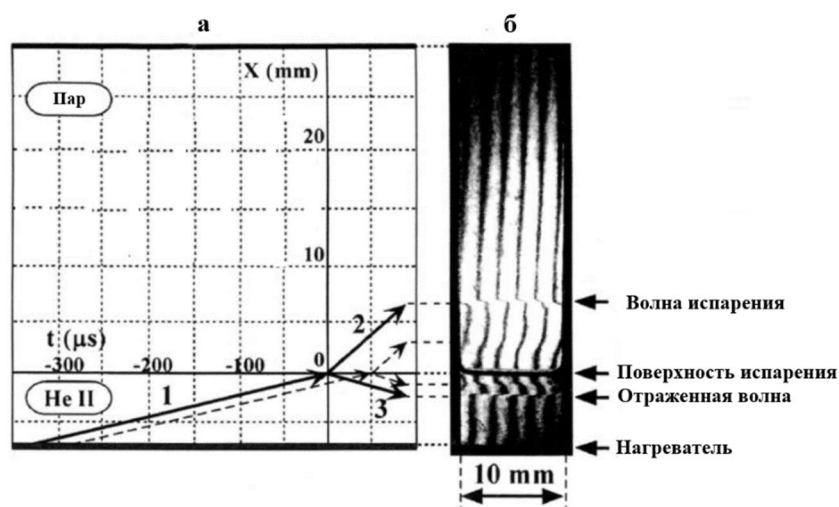


Рис. 13. Процесс испарения сверхтекучего гелия при воздействии теплового импульса: (а) $X - t$ диаграмма процесса испарения; (б) интерферограмма, показывающая волну испарения и тепловой импульс. $T_0 = 1.74$ К, $q = 40$ Вт/см², $t_H = 50$ мкс, $t_d = 90$ мкс [42]

На рисунке 14 показаны результаты сравнения экспериментальных данных [39] с результатами расчетов скорости и параметров пара вблизи поверхности испарения, выполненных по методике [41]. Результаты приведены для случая, когда начальная температура паров гелия равняется 1.74 К. Важно отметить, что в [42] не приводятся данные по температуре межфазной поверхности. В этой связи, на рис. 14 показаны величины температур межфазной поверхности, при которых были получены данные. Также следует отметить следующее. В [42] не ставилась задача определения именно структуры течения, в этой связи, а также в силу экспериментальных ограничений, разделения в экспериментальных данных между зонами

сразу за волной и за слоем Кнудсена отсутствует. На рис. 14 расчетные данные представлены для области сразу за головной волной. Из рисунка видно, что предложенная в [41] упрощенная методика с удовлетворительной точностью совпадает с экспериментальными данными по скорости головной волны. В то же время, различия в величинах плотности и температуры возрастают с ростом отношений давлений P_e/P_0 . Вероятно это связано с неопределенностью в положении измерительной аппаратуры

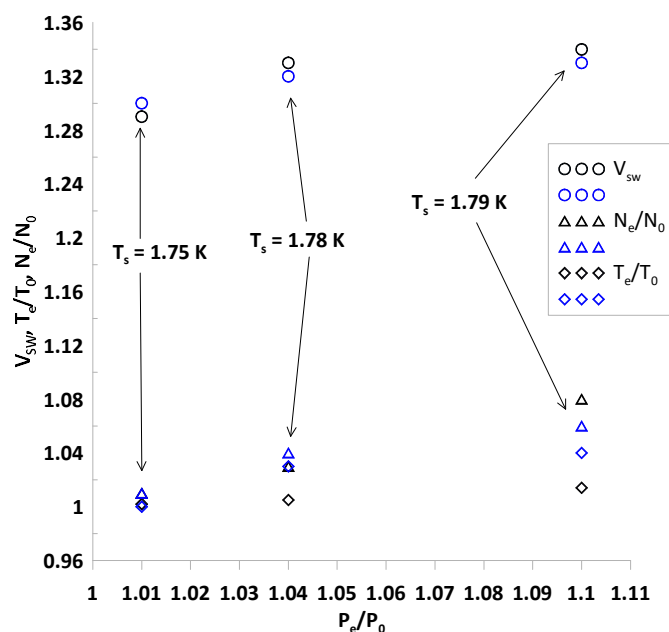


Рис. 14. Безразмерная скорость головной волны – V_{sw} ; отношение температур – T_e/T_0 ; отношение плотностей – N_e/N_0 в зависимости от отношения давлений P_e/P_0 при $T_0 = 1.74$ К. Черным цветом обозначены данные экспериментов [42], синим цветом – расчеты по методике [41]

Применение кинетических и молекулярно-динамических подходов к моделированию процесса конденсации пара в дозвуковом и сверхзвуковом режимах конденсации на поверхности представлено в [43]. В качестве кинетического подхода используется один из методов решения кинетического уравнения Больцмана – метод моментов [5], при этом использовалось 6-ти моментное приближение [5, 44]. Молекулярно-динамическое моделирование осуществлялось аналогично задаче об испарении/конденсации [40].

Постановка задачи, рассматриваемой в ходе численного моделирования, аналогична экспериментальным данным по конденсации струи CO_2 на поверхности криопанели [43]. Результаты эксперимента показали, что при определенных условиях примерно через 5 секунд после начала эксперимента, перед криопанелью наблюдается появление слоя повышенной плотности, который сохраняется на протяжении всего времени до прекращения подачи газа через 20 секунд. Толщина слоя повышенной плотности, медленно увеличивается со временем. Из результатов наблюдений был сделан вывод о формировании вблизи поверхности конденсации квазистационарной ударной волны, существующей до прекращения потока. Возможность реализации условий, при которых вблизи поверхности конденсации формируется стационарная ударная волна отмечалась в [45]. В этой работе показано, что при дозвуковых скоростях движения пара имеется единственное решение, а при сверхзвуковых – бесконечное множество решений, но только определенный набор параметров позволяет получить решения со структурой ударной волны. Результаты анализа процесса конденсации могут быть наглядно представлены в трехмерном пространстве $\rho_\infty/\rho_s, M_\infty, T_\infty/T_s$ [42] – рис. 15. Как отмечается в [45] конденсация в дозвуковом режиме возможна только тогда, когда решение в

пространстве координат $\rho_\infty/\rho_s, M_\infty, T_\infty/T_s$ располагается на криволинейном треугольнике АОВ. При сверхзвуковой конденсации любая точка пространства слева от поверхности АЕВ соответствует возможному режиму конденсации, но только параметры, расположенные на криволинейном треугольнике АЕВ, приводят к решению в виде структуры ударной волны. Пример различных вариантов решений при конденсации со сверхзвуковой скоростью ($M_\infty = 14, T_\infty = 95 \text{ K}, n_\infty = 0.3696 \text{ нм}^{-3}$) представлен на рис. 16. Результаты получены для различных температур поверхности конденсации. Кружками обозначены результаты молекулярно-динамических расчетов, линиями – результаты моментного решения. Из результатов видно, что существует множество решений, но только единственное решение ($T_s = 84.899 \text{ K}$) реализуется с образованием профиля, соответствующего профилю ударной волны.

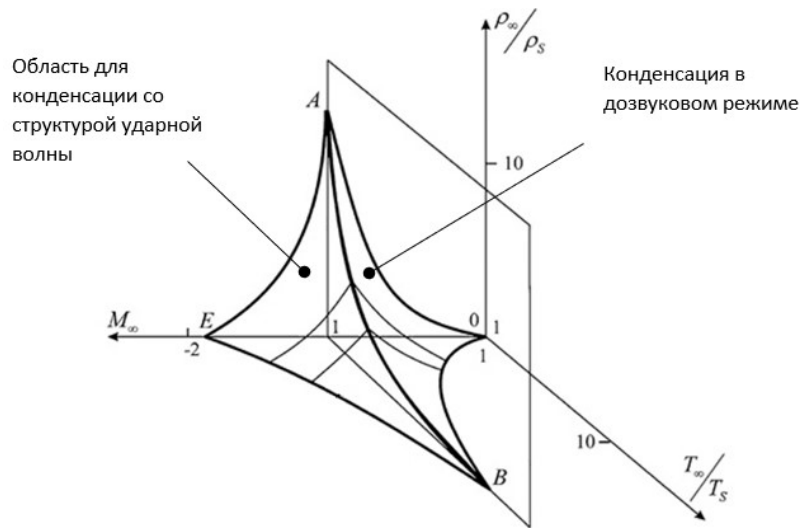


Рис. 15. Схематичное представление результатов задачи о конденсации

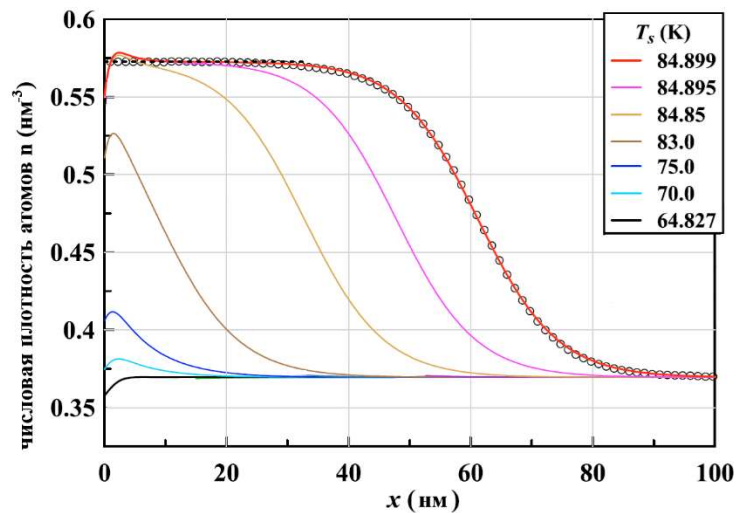


Рис. 16. Профили числовой плотности атомов, рассчитанные моментным методом для случая стационарной конденсации газового потока со сверхзвуковой скоростью ($M_\infty = 14, T_\infty = 95 \text{ K}, n_\infty = 0.3696 \text{ нм}^{-3}$) при различных температурах поверхности конденсации. Криогенная поверхность расположена на координате $x = 0$. Символы кружок – профили, полученные молекулярно-динамическим расчетом

В [31] для расчета интенсивности конденсации (плотности потока массы) в диапазоне существования одномерного стационарного решения при дозвуковых скоростях потока конденсирующегося пара предлагается следующее выражение:

$$j_k = 1.67 \frac{P_\infty - P_s}{\sqrt{2\pi RT_\infty}} \left(1 + 0.51 \cdot \ln \frac{P_\infty}{P_s} \sqrt{\frac{T_s}{T_\infty}} \right) \quad (11)$$

Проведенный в [43] анализ процесса конденсации в дозвуковом и сверхзвуковом режимах конденсации для различного набора параметров показал, что в рассматриваемом диапазоне параметров результаты, полученные на базе кинетического соотношения (11), достаточно хорошо согласуются с результатами, полученными на базе моментного метода решения кинетического уравнения Больцмана (рис. 17). На рис. 17 показана зависимость температуры поверхности конденсации как функция от скорости потока газа, нормированной на скорость звука, для трех значений температур T_∞ и фиксированной концентрации $n_\infty = 0.048446 \text{ нм}^{-3}$.

В качестве другого варианта неравновесных процессов, реализующихся не на поверхности испарения/конденсации, а в объеме пара, можно отметить процесс образования конденсированной фазы в пересыщенном паре. Такого рода процессы могут наблюдаться не только в высокоскоростных газовых потоках [46, 47], но и вблизи поверхности испарения. Как отмечается в [31], пар, образующийся при испарении, является пересыщенным, при этом степень пересыщения растет с увеличением интенсивности процесса испарения. Как следствие возможен процесс объемной конденсации, сопровождающийся образованием и изменением размера капель конденсированной фазы [48]. Образующиеся в результате гомогенной конденсации капли могут приводить к изменению параметров среды в непосредственной близости к поверхности испарения, что, в свою очередь, может приводить к изменению интенсивности процесса испарения. Подходы, позволяющие оценить влияние процесса объемной конденсации на интенсивность испарения и параметры течения, представлены в [49–52]. Определение параметров образовавшихся капель может осуществляться на базе кинетического уравнения для функции распределения капель по размерам [53], или методов молекулярно-динамического моделирования [54]. Таким образом, неравновесные процессы могут реализовываться и при низких температурах при условии наличия поверхности, ограничивающей область течения, а также при фазовых превращениях на поверхности и в объеме.

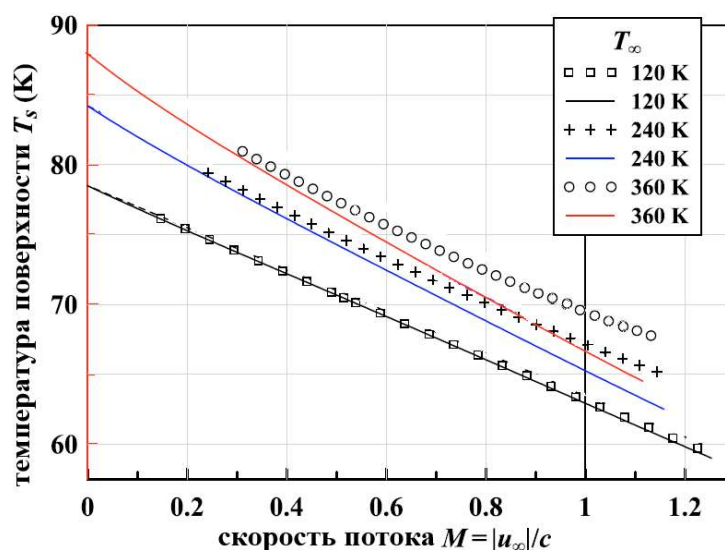


Рис. 17. Температура поверхности как функция скорости потока газа для различных температур набегающего потока (T_∞) и заданной концентрации $n_\infty = 0.048446 \text{ нм}^{-3}$. Символами показаны результаты моментного подхода, сплошные линии – данные полученные с использованием выражения (11)

Краткий итог описания рассмотренных здесь низкотемпературных неравновесных процессов можно представить в виде следующей схемы (рис. 18). Рисунок показывает, что рассмотренные в работе неравновесные процессы связаны с процессами вблизи поверхностей

испарения/конденсация, а также при образовании конденсированной фазы в объеме пересыщенного пара.

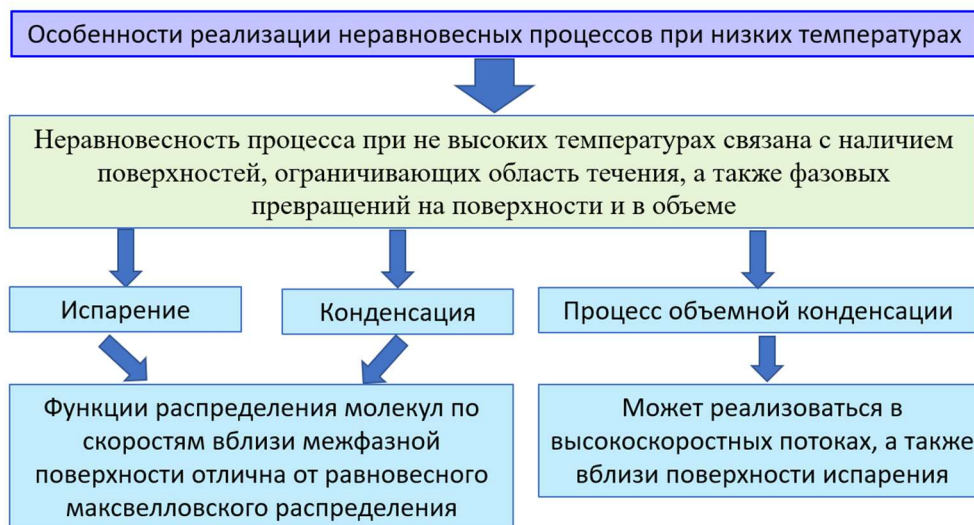


Рис. 18. Неравновесность при низких температурах

4. Заключение

Представленные в работе результаты показывают особенности и отличия протекания неравновесных процессов при высоких и низких температурах. На примере процессов в высокотемпературных газовых смесях, продемонстрировано, что в данных условиях эффекты неравновесности связаны с образованием возбужденных состояний атомов, процессами колебательной релаксации и неравновесной диссоциации молекул, неравновесным излучением, а также различными химическими реакциями. Рассмотренные в работе низкотемпературные неравновесные эффекты связаны с неравновесностью по поступательным степеням свободы и реализуются вблизи поверхностей испарения/конденсации, а также в результате спонтанной конденсации при переходе пара в пересыщенное состояние. В то же время, несмотря на различия в условиях протекания рассматриваемых процессов, их описание возможно осуществлять на базе методов кинетической теории газов.

Благодарности и ссылки на гранты

Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова.

Литература

1. Сивухин Д. В. Общий курс физики : учебное пособие для вузов. В 5 т. Т. 2. Термодинамика и молекулярная физика. М.: Физматлит, 2006. 544 с.
2. Степановских Е. И., Брусницына Л. А. Неравновесные явления в химических процессах. Изд-во Урал. ун-та, 2020. 264 с.
3. Пригожин И. Р. Введение в термодинамику необратимых процессов / Пер. с англ. канд. хим. наук В. В. Михайлова ; Под ред. акад. Н. С. Акулова. Москва: Изд-во иностр. лит., 1960. 127 с.
4. Зубарев Д. Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971.
5. Коган М. Н. Динамика разреженного газа. М.: Наука, 1967.
6. Rapaport D. C. The art of molecular dynamics simulation. Second Edition, Cambridge University Press, 2004.
7. Колесниченко Е. Г. Кинетические уравнения теории химически реагирующих газов. М.: Из-во Московского университета, 1983. 148 с.

8. Nagnibeda A., Kustova E. *Kinetic Theory of Transport and Relaxation Processes in Non-equilibrium Reacting Gas Flows*, Springer, 2008.
9. Kolesnichenko E. G., Gorbachev Yu. E. *Physical-chemical gas-dynamics: Challenges and solutions*. AIP Conf. Proc. 17 October 2013; 1558 (1): pp. 1042–1045.
10. Колесниченко Е. Г., Горбачев Ю. Е. Влияние колебательной неравновесности на скорости химических реакций // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. 2011. Т. 12. <http://chemphys.ipmnet.ru/issues/2011-12/articles/350/>
11. Колесниченко Е. Г., Горбачев Ю. Е. О кинетике химических реакций в однотемпературных газовых смесях // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. 2013. Т. 14, вып. 2. <http://chemphys.ipmnet.ru/issues/2013-14-2/articles/391/>
12. Гейдон А., Герл И. *Ударная труба в химической физике высоких температур*. М.: Мир, 1966.
13. Ступоченко Е.В., Лосев С.А., Осипов А.И. *Релаксационные процессы в ударных трубах*. М.: Наука, 1965.
14. Козлов П. В., Забелинский И. Е., Быкова Н. Г., Левашов В. Ю., Герасимов Г. Я., Котов М. А. Исследование характеристик ударно нагретых газов на экспериментальном комплексе ЭКУД // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. 2024. Т. 25, вып. 6 <http://chemphys.ipmnet.ru/issues/2024-25-6/articles/1138/>
15. Герасимов Г. Я., Козлов П. В., Забелинский И. Е., Быкова Н. Г., Левашов В. Ю. Исследование радиационных характеристик высокотемпературных газов, проведенное в ударных трубах // *Химическая физика*. 2022. Т. 41. № 8. С. 17–30.
16. Черный Г. Г. *Газовая динамика*. М.: Наука, 1988. 424 с
17. Осипов А. И., Уваров А. В. Кинетические и газодинамические процессы в неравновесной молекулярной физике // *УФН*. 1992. Т. 162. № 11. С. 1–42.
18. Brandis A. M., Johnson C. O., Cruden B. A. Investigation of non-equilibrium radiation for Earth entry. AIAA Paper 2016-3690.
19. Суржигов С. Т. Расчет неравновесного излучения ударных волн в воздухе с использованием двух моделей // *Изв. РАН. МЖГ*. 2019. № 1. С. 99–114.
20. Kramida A., Ralchenko Yu., Reader J., and NIST ASD Team (2024). NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.12), [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/asd> [2026, July 6]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
21. Ельяшевич М. А. *Атомная и молекулярная спектроскопия*. М.: Эдиториалс УРСС. 2001. 896 с.
22. Левашов В. Ю., Козлов П. В., Быкова Н. Г., Забелинский И. Е. Особенности излучения аргоновой плазмы на начальном этапе за фронтом ударной волны // *Химическая физика*. 2021. Т. 40. № 1. С. 16–23.
23. Забелинский И. Е., Ибрагимова Л. Б., Шаталов О. П. Измерение колебательной температуры кислорода за фронтом сильной ударной волны в условиях термической и химической неравновесности // *Изв. РАН. МЖГ*. 2010. № 3. С. 159–167.
24. Быкова Н. Г., Кузнецова Л. А. Исследование абсорбционных характеристик молекулярного кислорода в системе Шумана–Рунге при высоких температурах. I. Расчеты спектров поглощения // *Оптика и спектроскопия*. 2008. Т. 105. № 5. С. 732–737.
25. Ibragimova L. B., Sergievskaya A. L., Levashov V. Yu., Shatalov O. P., Tunik Yu V., Zabelinskii I. E. Investigation of oxygen dissociation and vibrational relaxation at temperatures 4000–10 800 K // *Journal of Chemical Physics*. 2013. Vol. 139. No. 3 (034317). Pp. 1–10.
26. Залогин Г. Н., Лунев В. В., Пластинин Ю. А. Ионизация и неравновесное излучение воздуха за сильными ударными волнами // *Изв. РАН. МЖГ*. 1980. №1. С. 105–112.
27. Platinin Yu. A., Karabadzha G. F., Khmelin B. A., Zemliansky B. A., Gorshkov A. B., Zalugin G. N. Measurements of the UV Radiation Generated by the Soyuz Spacecraft Transport Capsule During Re-entry. AIAA Paper 2007-0815.

28. Суржииков С. Т. Применение квазистационарных eRC-моделей для расчета неравновесного излучения ударных волн при скорости порядка 10 км/с // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2022. Т. 23, вып. 4. <http://chemphys.ipmnet.ru/issues/2022-23-4/articles/1015/>
29. Лабунцов Д. А., Ягов В. В. Механика двухфазных систем. М.: Издательство МЭИ. 2000.
30. Kryukov A., Levashov V., Puzina Y. Non-Equilibrium Phenomena near Vapor-Liquid Interfaces. Springer briefs in applied sciences and technology. Springer, 2013. 54 p.
31. Labuntsov D. A., Kryukov A. P. Analysis of intensive evaporation and condensation // International Journal of Heat and Mass Transfer. 1979. Vol. 22. No. 7. Pp. 989–1002.
32. Крюков А. П., Левашов В. Ю., Жаховский В. В., Анисимов С. И. Тепло и массоперенос на межфазных поверхностях конденсат-пар // УФН. 2021. Т. 191. № 2. С. 113–146.
33. Plesset Milton S. Note on the Flow of Vapor Between Liquid Surfaces // The Journal of Chemical Physics. 1952. Vol. 20. No. 5. Pp. 790–793.
34. Hertz H. Uber die Verdunstung der Flussigkeiten, insbesondere des Quecksilbers im luftteenen Raume // Ann. Phys. und Chemie. 1882. Bd.17. S. 177–200.
35. Knudsen M. Die Maximale Verdampfungsgeschwindigkeit des Quecksilbers // Ann. Phys. und Chemie. 1915. Bd.47. S. 697–708.
36. Левашов В. Ю., Крюков А. П. Граничные условия для задач переноса на поверхности испарения // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2024. Т. 25, вып. 6. <http://chemphys.ipmnet.ru/issues/2024-25-6/articles/1142/>
37. Zhakhovskii V. V., Anisimov S. I. Molecular-dynamics simulation of evaporation of a liquid // J. Exp. Theor. Phys. 1997. Vol. 84. Pp. 734–745.
38. Крюков А. П., Левашов В. Ю. Молекулярно-динамическое моделирование процессов испарения и конденсации. Сравнение с кинетическими расчетами // Труды XIV Минского Международного Форума по Тепломассообмену. 2012.
39. Крюков А. П., Левашов В. Ю., Павлюкевич Н. В. Коэффициент конденсации: определения, современные экспериментальные и расчетные данные, оценка величины // Инженерно-физический журнал. 2014. Т. 87. № 1. С. 229–237.
40. Zhakhovsky V. V., Kryukov A. P., Levashov V. Yu, Shishkova I. N., Anisimov S. I. Mass and heat transfer between evaporation and condensation surfaces: Atomistic simulation and solution of Boltzmann kinetic equation // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 2019. Vol. 116. No. 37. Pp. 18209–18217.
41. Левашов В. Ю., Крюков А. П., Кусов А. Л. Структура течения вблизи поверхности испарения // Изв. РАН. МЖГ. 2024. Т. 6. С. 127–137.
42. Murakami M., Furukawa T., Maki M., Fujiyama J. Experimental study of transient evaporation of superfluid helium induced by incidence of second sound thermal pulse onto free surface // Experimental Thermal and Fluid Science. 2002. Vol. 26. Pp. 229–235.
43. Kryukov A. P., Zhakhovsky V. V., Levashov V. Yu. Condensation of subsonic and supersonic gas flows on a flat surface // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2022. Vol. 198:123390.
44. Крюков А. П. Интенсивная конденсация: (Аспекты теории и приложений). Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук /Моск. энергетич. ин-т. М. 199 с.
45. Kryukov A., in Proc. of the 17th Intern. Symp. on Rarefied Gas Dynamics, July 8-14, 1990, Aachen, Germany (Ed. A E Beylich) (New York: Wiley VCH, 1991) p. 1278.
46. Горбунов В. Н., Пирумов У. Г., Рыжов Ю. А. Неравновесная конденсация в высокоскоростных потоках газа. М.: Машиностроение, 1984.
47. Корценштейн Н. М., Петров Л. В. Численное моделирование объемной конденсации при истечении парогазовой смеси через сопло // Коллоидный журнал. 2017. Т. 79, № 3. С. 276–283. DOI 10.7868/S0023291217030065
48. Kalikmanov V. I. Nucleation Theory. Springer Netherlands, 2013.

49. Левашов В. Ю., Майоров В. О., Крюков А. П. Влияние гомогенной нуклеации на параметры пара вблизи поверхности испарения: упрощенный подход // Письма в Журнал технической физики. 2022. Т. 48. № 21. С. 6–9.
50. Левашов В. Ю., Крюков А. П., Шишкова И. Н. Влияние гомогенной нуклеации на интенсивность процессов испарения/конденсации // Коллоидный журнал. 2024. Т. 86. № 2. С. 218–226.
51. Левашов В. Ю. Влияние процесса нуклеации на структуру течения при нестационарном испарении // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2026. Т.27, вып. 2. <http://chemphys.ipmnet.ru/issues/2026-27-2/articles/1267/>
52. Корценштейн Н. М., Петров Л. В., Рудов А. В., Ястребов А. К. Объемная конденсация пара при интенсивном испарении с межфазной поверхности // Коллоидный журнал. 2024. Т. 86. № 6. С. 766–775.
53. Стернин Л. Е. Основы газодинамики двухфазных течений в соплах. М.: Машиностроение. 1974.
54. Левашов В. Ю., Терешкин В. С., Жаховский В. В. Образование кластеров в пересыщенном паре аргона в присутствии неона // Изв. РАН. МЖГ. 2026. Т. 1. С. 17–28.

References

1. Sivukhin D. V., *General Course of Physics: a textbook for universities*: in 5 volumes, Moscow: Fizmatlit, 2006, vol. 2. 544 p. [in Russian].
2. Stepanovskikh E. I., Brusnitsyna L. A., *Nonequilibrium Phenomena in Chemical Processes*, Ural University Publishing House, 2020. 264 p. [in Russian].
3. Prigogine I. R., *Introduction to the Thermodynamics of Irreversible Processes* / Translated from English by Cand. Sci. (Chem.) V.V. Mikhailov; Ed. by Academician N.S. Akulov, Moscow: Publishing House of Foreign Literature, 1960, 127 p. [in Russian].
4. Zubarev D. N., *Nonequilibrium Statistical Thermodynamics*, Moscow: Nauka, 1971 [in Russian].
5. Kogan M. N., *Dynamics of rarefied gas*, M.: Nauka, 1967, 440 p. [in Russian].
6. Rapaport D. C., *The art of molecular dynamics simulation*. Second Edition, Cambridge University Press, 2004.
7. Kolesnichenko E. G., *Kinetic equations of the theory of chemically reacting gases*, Moscow: Publishing House of Moscow University, 1983, 148 p. [in Russian].
8. Nagnibeda A., Kustova E., *Kinetic Theory of Transport and Relaxation Processes in Non-equilibrium Reacting Gas Flows*, Springer, 2008.
9. Kolesnichenko E. G., Gorbachev Yu. E., Physical-chemical gas-dynamics: Challenges and solutions. AIP Conf. Proc. 17 October 2013; 1558 (1): pp. 1042–1045.
10. Kolesnichenko E. G., Gorbachev Yu. E., Impact of vibrational non-equilibrium on chemical reaction rates, *Physico-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2011, vol. 12. <http://chemphys.ipmnet.ru/issues/2011-12/articles/350/> [in Russian].
11. Kolesnichenko E. G., Gorbachev Yu. E., Description of kinetics of chemical reactions in one temperature mixtures is studied, *Physico-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2013, vol. 14, Issue 2. <http://chemphys.ipmnet.ru/issues/2013-14-2/articles/391/> [in Russian].
12. Geidon A., Gerl I., *Shock Tube in High-Temperature Chemical Physics*, Moscow: Mir, 1966 [in Russian].
13. Stupochenko E. V., Losev S. A., Osipov A. I., *Relaxation Processes in Shock Tubes*, Moscow: Nauka, 1965 [in Russian].
14. Kozlov P. V., Zabelinsky I. E., Bykova N. G., Levashov V. Yu., Gerasimov G. Ya., Kotov M. A., Study of Shock-Heated Gases Characteristics on the EKUD Experimental Complex, *Physico-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2024, vol. 25, Iss. 61–32 [in Russian]. <http://chemphys.ipmnet.ru/issues/2024-25-6/articles/1138/>

15. Gerasimov G. Ya, Kozlov P. V., Zabelinsky I. E., Bykova N. G., Levashov V. Yu., Investigation of the radiation characteristics of high-temperature gases in shock tubes, *Russian Journal of Physical Chemistry B*, vol. 16, Iss. 4, pp. 642–654, 2022.
16. Cherny G. G., *Gas Dynamics*, Moscow: Nauka, 1988. 424 p. [in Russian].
17. Osipov A. I., Uvarov A. V., Kinetic and gasdynamic processes in nonequilibrium molecular physics, *Sov. Phys. Usp.*, 1992, vol. 35, no. 11, pp. 903–923.
18. Brandis A. M., Johnson C. O., Cruden B. A., Investigation of non-equilibrium radiation for Earth entry, AIAA Paper 2016-3690.
19. Surzhikov S. T., Calculation of Nonequilibrium Radiation of Shock Waves in the Air Using Two Models, *Fluid Dyn.*, 2019, vol. 54, pp. 98–113.
20. Kramida A., Ralchenko Yu., Reader J., and NIST ASD Team (2024). NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.12), [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/asd> [2026, July 6]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
21. Elyashevich M. A., *Atomic and molecular spectroscopy*, M.: Editorials URSS, 2001, 896 p. [in Russian].
22. Levashov V. Yu, Kozlov P. V., Bykova N. G., Zabelinsky I. E., Argon plasma radiation features at the initial stage behind a shock wave front, *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2021, vol. 15, no. 1, pp. 56–62.
23. Zabelinskii I. E., Ibraguimova L. B. Shatalov O. P., Measurement of the vibrational temperature of oxygen behind a shock wave front under thermal and chemical nonequilibrium conditions, *Fluid Dyn.*, 2010, vol. 45, pp. 485–492.
24. Bykova N. G., Kuznetsova L. A., Study of absorption characteristics of molecular oxygen in the Schumann–Runge system at high temperatures. I. Calculations of absorption spectra, *Optics and spectroscopy*, 2008, vol. 105, no. 5, pp. 732–737 [in Russian].
25. Ibraguimova L. B., Sergievskaya A. L., Levashov V. Yu, Shatalov O. P., Tunik Yu V., Zabelinskii I. E., Investigation of oxygen dissociation and vibrational relaxation at temperatures 4000 ÷ 10 800 K, *Journal of Chemical Physics*, 2013, vol. 139, no. 3 (034317), pp. 1–10.
26. Zalogin G. N., Lunev V. V., Plastinin Y. A., Ionization and nonequilibrium radiation of air behind strong shock waves, *Fluid Dyn.*, 1980, vol. 15, pp. 85–91.
27. Plastinin Yu. A., Karabadzha G. F., Khmelin B. A., Zemliansky B. A., Gorshkov A. B., Zalogin G. N., Measurements of the UV Radiation Generated by the Soyuz Spacecraft Transport Capsule During Re-entry. AIAA Paper 2007-0815.
28. Surzhikov S. T., Application of Quasi-Stationary eRC Models for the Calculation of Non-Equilibrium Radiation of Shock Waves at Velocity about 10 km/s, *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2022, vol. 23, issue 4 [in Russian]. <http://chemphys.ipmnet.ru/issues/2022-23-4/articles/1015/>
29. Labuntsov D. A., Yagov V. V., *Mechanics of two-phase systems*, Moscow: MPEI Publishing House, 2000 [in Russian].
30. Kryukov A., Levashov V., Puzina Y., *Non-Equilibrium Phenomena near Vapor-Liquid Interfaces*, Springer briefs in applied sciences and technology. Springer, 2013. 54 p.
31. Labuntsov D. A., Kryukov A. P., Analysis of intensive evaporation and condensation, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1979, vol. 22, no. 7, pp. 989–1002.
32. Kryukov A. P., Levashov V. Yu, Zhakhovskii V. V., Anisimov S. I., Heat and mass transfer at condensate–vapor interfaces, *Physics Uspekhi*, 2021, vol. 64, iss. 2, pp. 109–140.
DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2020.04.038749>
33. Plesset Milton S., Note on the Flow of Vapor Between Liquid Surfaces, *The Journal of Chemical Physics*, 1952, vol. 20, no. 5, pp. 790–793.
34. Hertz H., Über die Verdunstung der Flüssigkeiten, insbesondere des Quecksilbers im luftleeren Raume, *Ann. Phys. und Chemie*, 1882, Bd.17, S.177–200.
35. Knudsen M., Die Maximale Verdampfungsgeschwindigkeit des Quecksilbers, *Ann. Phys. und Chemie*, 1915, Bd.47, S.697–708.

36. Levashov V. Yu., Kryukov A. P., Boundary conditions for problems of transfer on evaporation surfaces, *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2024, vol. 25, issue 6 [in Russian]. <http://chemphys.ipmnet.ru/issues/2024-25-6/articles/1142>
37. Zhakhovskii V. V., Anisimov S. I., Molecular-dynamics simulation of evaporation of a liquid, *J. Exp. Theor. Phys.*, 1997, vol. 84, pp. 734–745.
38. Kryukov A. P., Levashov V. Yu., Molecular Dynamics Modeling of Evaporation and Condensation Processes. Comparison with Kinetic Calculations. Proceedings of the XIV Minsk International Forum on Heat and Mass Transfer. 2012. [in Russian]
39. Kryukov A. P., Levashov V. Yu., Pavlyukevich N. V., Condensation coefficient: Definitions, estimations, modern experimental and calculation data, *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2014, vol. 87, iss. 1, pp. 237–245.
40. Zhakhovsky V. V., Kryukov A. P., Levashov V. Yu., Shishkova I. N., Anisimov S. I., Mass and heat transfer between evaporation and condensation surfaces: Atomistic simulation and solution of Boltzmann kinetic equation, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2019, vol. 116, iss. 37, pp. 18209–18217.
41. Levashov V. Y., Kryukov A. P., Kusov A. L., Flow Structure near an Evaporation Surface, *Fluid Dyn.*, 2024, vol. 59, pp. 1850–1859.
42. Murakami M., Furukawa T., Maki M., Fujiyama J., Experimental study of transient evaporation of superfluid helium induced by incidence of second sound thermal pulse onto free surface, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2002, vol. 26, pp. 229–235.
43. Kryukov A. P., Zhakhovsky V. V., Levashov V. Yu., Condensation of subsonic and supersonic gas flows on a flat surface, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2022, vol. 198:123390.
44. Kryukov A. P., Intensive condensation: (Aspects of theory and applications). Dissertation for the degree of Doctor of Technical Sciences, Moscow Power Engineering Institute. M. 199 [in Russian].
45. Kryukov A. P., in Proc. of the 17th Intern. Symp. on Rarefied Gas Dynamics, July 8-14, 1990, Aachen, Germany (Ed. A E Beylich) (New York: Wiley VCH, 1991) p. 1278.
46. Gorbunov V. N., Pirumov U. G., Ryzhov Yu. A., *Nonequilibrium condensation in high-speed gas flows*, Moscow: Mashinostroenie, 1984 [in Russian].
47. Kortsenshteyn N. M., Petrov L. V., Numerical modeling of volumetric condensation during the outflow of a vapor-gas mixture through a nozzle, *Colloid Journal*, 2017, vol. 79, no. 3, pp. 276–283.
48. Kalikmanov V. I., *Nucleation Theory*, Springer Netherlands, 2013.
49. Levashov V. Yu., Mayorov V. O., Kryukov A. P., Influence of homogeneous nucleation on vapor parameters near the evaporation surface: a simplified approach, *Technical Physics Letters*, 2022, vol. 48, iss. 11, pp. 4–6.
50. Levashov V. Y., Kryukov A. P., Shishkova I. N., Influence of homogeneous nucleation on the intensity of evaporation/condensation processes, *Colloid Journal*, 2024, vol. 86, iss. 2, pp. 232–240.
51. Levashov V. Yu., Influence of the nucleation process on the flow structure during unsteady evaporation, *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2026, vol. 27, issue 2. <http://chemphys.ipmnet.ru/issues/2026-27-2/articles/1267/> [in Russian].
52. Kortsenshteyn N. M., Petrov L. V., Rudov A. V., Yastrebov A. K., Volumetric Condensation of Vapor during Intensive Evaporation from the Interfacial Surface, *Colloid Journal*, 2024, vol. 86, no. 6, pp. 766–775.
53. Sternin L. E., *Fundamentals of Gas Dynamics of Two-Phase Flows in Nozzles*, M.: Mashinostroenie, 1974. [in Russian].
54. Levashov V. Yu., Tereshkin V. S., Zhakhovsky V. V., Cluster Formation in Supersaturated Argon Vapor in the Presence of Neon, *Izvestiya RAS. MZhG*, 2026, vol. 1, pp. 17–28 [in Russian].

Статья поступила в редакцию 26 августа 2026 г.