

УДК 533.6.011.8

## ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ АНГАРМОНИЧЕСКИХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ В ПОГРАНИЧНОМ СЛОЕ

МАКАШЕВ Н. К., СТРАХОВ Л. Б.

Влияние движения газа на населенность верхних колебательных уровней и скорость термической диссоциации двухатомных молекул в условиях малости времени колебательной релаксации  $\tau_{VT}$  по сравнению с характерным временем течения  $\theta$  рассматривалось в [1–3] на основе модели молекул – обрезанных гармонических осцилляторов. Однако ангармонизм колебаний молекул, приводя к неэквидистантности колебательных уровней, должен существенно сказываться на населенности верхних колебательных уровней и в силу этого на скорости реакции термической диссоциации, описываемой согласно известному лестничному механизму [4, 5]. В связи с этим полученные в [1–3] результаты можно рассматривать лишь как оценку влияния движения на скорость реакции диссоциации. Представляет интерес выяснить, каким образом учет ангармонизма колебаний изменяет величину поправки на движение газа в выражении для макроскопической скорости диссоциации. Исследованию этого вопроса посвящена данная работа.

1. Предположим, что двухатомные молекулы – ангармонические осцилляторы Морзе – составляют малую примесь в одноатомном инертном газе. В связи с этим изменение их колебательного состояния происходит только за счет  $V-T$ -переходов. Для простоты пренебрежем отличием функций распределения по скоростям и вращениям от локально-равновесных и его влиянием на скорость диссоциации и распределение по колебательным уровням [6, 7]. В качестве примера течения рассмотрим пограничный слой с переменной по его толщине температурой газа  $T$ . Согласно [2, 3], именно в пограничном слое (или слое смешения) влияние движения газа на скорость диссоциации наиболее сильно. Пусть параметры течения и молекул удовлетворяют условиям

$$kT \ll Q, \tau_{VT} \ll \theta \sim \tau_d \quad (1.1)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $Q$  – энергия диссоциации (порог реакции),  $\tau_d$  – ее характерное время.

Для ангармонического осциллятора Морзе с энергией  $\alpha$ -го уровня  $E_\alpha = \alpha[E_1 - (\alpha-1)\Delta E]$ , где  $E_1$  – колебательный квант для  $\alpha=1$ ,  $\Delta E$  – ангармонизм колебательного спектра,  $\alpha \leq \beta = 1 + E_1/2\Delta E \approx E_1/2\Delta E$ ,  $E_\alpha \leq E_\beta = Q \approx E_1^2/4\Delta E$ , известное условие адиабатичности  $V-T$ -переходов  $(E_\alpha - E_{\alpha-1})\tau_0 \gg \hbar$ ,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $\tau_0$  – время столкновения, нарушается при энергиях  $E_\alpha$ , меньших  $Q$  на величину  $O(kT)$  [4]. Поэтому при  $E_\alpha < Q$  в условиях (1.1) можно использовать приближение одноквантовых  $V-T$ -переходов, вероятность которых описывается выражением [4]

$$a(\alpha+1 \rightarrow \alpha) = a_{\alpha+1}^\alpha = (\alpha+1)a_1^\circ \exp(\delta_{VT}\alpha) \quad (1.2)$$

где  $a_1^\circ$  – вероятность перехода  $1 \rightarrow 0$ . Для рассматриваемой далее смеси азота с аргоном при  $T > 10^3$  К можно принять [5]

$$\delta_{VT} = \frac{4}{3} \gamma_0 \frac{\Delta E}{E_1} \approx \frac{6,28}{\sqrt{T}}, \quad \gamma_0 = \frac{\pi E_1}{\hbar a_*} \sqrt{\frac{\mu}{2kT}} \approx \frac{628}{\sqrt{T}}$$

Здесь  $\gamma_0$  — параметр адиабатичности для периода  $1 \rightarrow 0$ ,  $\mu$  — приведенная масса сталкивающихся частиц,  $a_*^{-1}$  — радиус их взаимодействия, температура  $T$  измеряется в градусах Кельвина. Численная оценка  $\gamma_0$  и  $\delta_{VT}$  получена при следующих значениях определяющих параметров:

$$3\gamma_0^{2/3} = 220T^{-1/3}, \quad \Delta E/E_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}, \quad E_1/k = 3388 \text{ К}$$

Уравнения для распределения молекул по колебательным уровням с энергиями  $E_\alpha < 0$  с учетом (1.2) записываются следующим образом:

$$\frac{dnY_\alpha}{dt} = \frac{\partial nY_\alpha}{\partial t} + \nabla(nY_\alpha \mathbf{u} + nY_\alpha \mathbf{V}_\alpha) = Zn a_1^\circ (\Pi_{\alpha+1} - \Pi_\alpha) \quad (1.3)$$

$$\Pi_{\alpha+1} = (\alpha+1) \exp(\delta_{VT}\alpha) [Y_{\alpha+1} - \exp(-\Delta\epsilon_{\alpha+1})Y_\alpha]$$

$$Y_\alpha = \frac{n_\alpha}{n}, \quad n = \sum_\alpha n_\alpha, \quad \Delta\epsilon_{\alpha+1} = \epsilon_{\alpha+1} - \epsilon_\alpha, \quad \epsilon_\alpha = \frac{E_\alpha}{kT}$$

причем здесь  $n_\alpha$  и  $\mathbf{V}_\alpha$  — числовая плотность и скорость диффузии молекул с энергией  $E_\alpha$ ,  $\mathbf{u}$  — среднемассовая скорость газа,  $Z$  — частота столкновений.

При  $Q - E_\alpha = O(kT)$  адиабатичность  $V-T$ -переходов нарушается, становятся существенными многоквантовые переходы, приближение, приводящее к (1.2), теряет силу. Однако, как это следует из результатов работ [1–3] и последующего анализа, поправка к скорости диссоциации за счет влияния движения газа на населенность верхних колебательных уровней определяется решением уравнений колебательной кинетики для энергий  $E_\alpha$ , таких, что  $Q - E_\alpha \gg kT$ . Поэтому, имея основной целью выяснение величины этой поправки, распространим приближение одноквантовых переходов с вероятностями (1.2) на все колебательные уровни. На величине поправки, как будет видно из дальнейшего, это предположение отражается слабо.

Тогда для  $\beta$ -го колебательного уровня, с которого, согласно лестничному механизму реакции, происходит диссоциация молекул, в дополнение к (1.3) получим уравнение

$$\frac{dnY_\beta}{dt} = -Zn a_1^\circ \Pi_\beta + R_d, \quad R_d = Zn K_d \left[ Y_\beta^\circ \frac{n_\alpha^2}{n} \left( \frac{n}{n_\alpha^2} \right)_0 - Y_\beta \right] \quad (1.4)$$

где  $K_d$  — вероятность диссоциации с  $\beta$ -го уровня,  $R_d$  — макроскопическая скорость реакции,  $Y_\beta^\circ$  — локально-равновесное значение  $Y_\beta$ ,  $n_\alpha$  — числовая плотность диссоциировавших атомов,  $(n/n_\alpha^2)_0$  — константа равновесия реакции диссоциации.

Благодаря зависимости масштаба изменения  $Y_\alpha$  по пространству от величины  $\epsilon_\alpha$  [1, 2] справедлива оценка

$$dnY_\beta/dt \sim nY_\beta q^2/\theta, \quad q = Q/kT \gg 1$$

Согласно [8], макроскопическое описание с помощью уравнений (1.3) для  $E_\alpha < Q$  и (1.4) применимо, если  $Z^{-1}q^2 \ll \theta$ . Следствием этого неравенства является малость длины пробега молекул по сравнению с масштабом изменения  $Y_\alpha$  по пространству для течения в неизотермическом пограничном слое. Поэтому для  $K_d = O(1)$  в (1.4) можно пренебречь  $dnY_\beta/dt$  по сравнению с  $R_d$  и в главном приближении заменить (1.4) на условие равенства  $R_d$  потоку молекул по колебательным уровням, вычисленному при  $\alpha = \beta$ , т. е.  $Zn a_1^\circ \Pi_\beta$ . Представив  $Y_\alpha$  в виде произведения  $Y_\alpha^\circ F_\alpha$ , это равенство преобразуем к такому

$$F_\beta - F_{\beta-1} = \kappa_1 \exp[-\delta_{VT}(\beta-1)] (H_d - F_\beta) \quad (1.5)$$

$$\kappa_1 = \frac{K_d}{\beta a_1^\circ}, \quad H_d = \frac{n_\alpha^2}{n} \left( \frac{n}{n_\alpha^2} \right)_0$$

Упростим левую часть уравнений (1.3), предположив, что аналогично рассмотренному в [1–3] случаю молекул – обрезанных гармонических осцилляторов – решение для  $Y_\alpha = Y_\alpha^\circ F_\alpha$  при  $q - \varepsilon_\alpha \gg 1$  и выполнении определенных ограничений на параметры течения (о которых см. ниже) обладает свойством

$$|\nabla \ln F_\alpha| \ll |\nabla \ln Y_\alpha^\circ| \approx \varepsilon_\alpha |\nabla \ln T| \quad (1.6)$$

С помощью (1.6) для  $\varepsilon_\alpha \gg 1$  в главном приближении аналогично [2] можно получить

$$\frac{1}{n} \frac{dn Y_\alpha}{dt} \approx -D Y_\alpha^\circ F_\alpha \varepsilon_\alpha^2 (\nabla_y \ln T)^2 \quad (1.7)$$

Здесь  $D$  – коэффициент диффузии молекул в инертном газе,  $y$  – координата поперек пограничного слоя.

Таким образом, уравнения главного приближения для определения  $F_\alpha$  при всех  $\alpha$  состоят из уравнения (1.5) и

$$\begin{aligned} -\Delta^2 \varepsilon_\alpha^2 Y_\alpha^\circ F_\alpha &= \exp(-\delta_{VT}) \varepsilon_1^{-1} \{(\alpha+1) \exp[\delta_{VT}(\alpha+1)] Y_{\alpha+1}^\circ (F_{\alpha+1} - F_\alpha) - \\ &- \alpha \exp(\delta_{VT}\alpha) Y_\alpha^\circ (F_\alpha - F_{\alpha-1})\} \equiv L_\alpha(F) \\ \Delta^2 &\equiv D (\nabla_y \ln T)^2 (Z a_1^\circ \varepsilon_1)^{-1} \sim \tau_{VT} \theta^{-1} \ll 1 \end{aligned} \quad (1.8)$$

Действительно, вблизи верхнего колебательного уровня (более точно эта область значений  $E_\alpha$  определена ниже) левая часть уравнений (1.8) в силу (1.5) много меньше остальных слагаемых. Поэтому возможное нарушение неравенства (1.6) для таких  $\varepsilon_\alpha$  и, следовательно, несправедливость упрощения (1.7) здесь не оказывают существенного влияния на решение. Для меньших  $\varepsilon_\alpha$ , но таких, что  $\varepsilon_\alpha \gg 1$ , представление (1.7) справедливо в случае (1.6). Здесь при  $\Delta^2 q^2 \gg 1$  возможно сильное влияние левых частей уравнений (1.8) на их решение [2]. Наконец, на куполе распределения (при  $\varepsilon_\alpha \sim 1$ ) левая часть этих уравнений благодаря неравенству  $\Delta^2 \sim \tau_{VT} / \theta \ll 1$  мала по сравнению с правой частью и, следовательно, в главном приближении опять не существенна.

Численное решение выписанных уравнений при условии  $F_0 = 1$ , заменяющем условие срачивания с решением на куполе, где при  $\tau_{VT} \ll \theta$  функции  $F_\alpha \approx 1$ , было получено методом выбора ведущего элемента [9]. Расчеты проводились для малой примеси  $N_2$  в  $Ag$  при различных значениях определяющих параметров. На фиг. 1 и 2 представлена зависимость функции  $F_\alpha$  от отношения  $\varepsilon_\alpha/q$  для  $T = 5 \cdot 10^3$  К (фиг. 1) и  $T = 10^4$  К (фиг. 2). Сплошные кривые –  $\varkappa_1 = 0$ , пунктирные –  $\varkappa_1 = 5$ . Для кривых 1 и 5  $\Delta^2 q^2 = 0$ , 2 и 6 –  $\Delta^2 q^2 = 1$ , 3 и 7 –  $\Delta^2 q^2 = 2$ , 4 и 8 –  $\Delta^2 q^2 = 3$ . Кроме того, считали, что во всех случаях  $H_d = 0,1$ .

На фиг. 3 и 4 для  $T = 5 \cdot 10^3$  и  $10^4$  К соответственно приведены результаты расчета отношений  $r = R_d/R_d^\circ$  и  $r_0 = R_d/R_{d,0}$  – скорости реакции  $R_d$  к ее равновесному значению  $R_d^\circ$  и к значению в неподвижном газе, т. е. при  $\Delta^2 q^2 = 0$ , которое обозначим  $R_{d,0}$ . Поскольку

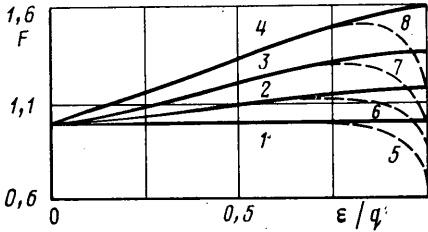
$$R_d^\circ = Zn K_d Y_\beta^\circ (H_d - 1), \quad R_{d,0} = Zn K_d Y_\beta^\circ (H_d - F_{\beta,0})$$

то по своему определению  $r = (H_d - F_\beta) / (H_d - 1)$ ,  $r_0 = (H_d - F_\beta) / (H_d - F_{\beta,0})$ .

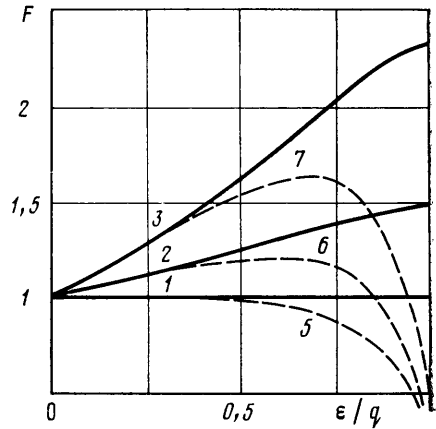
На этих фигурах кривые 1 – расчеты для  $\varkappa_1 = 5$ , 2 –  $\varkappa_1 = 10$ .

Из фиг. 1 и 2 следует: аналогично случаю гармонических осцилляторов движение газа в неизотермическом пограничном слое приводит к перезаселению верхних колебательных уровней ангармонических осцилляторов; влияние стока молекул с последнего колебательного уровня сказывается на величине населенностей  $n_\alpha$  в относительно небольшой области значений  $E_\alpha$  около порога реакции  $Q \gg kT$ ; меньший рост населенностей верхних колебательных уровней в случае низких температур при фиксированном значении  $\varkappa_1$  связан с большим влиянием ангармонизма колебаний на величину вероятностей  $V-T$ -переходов (1.2), так как  $\delta_{VT} \propto T^{-1/2}$ .

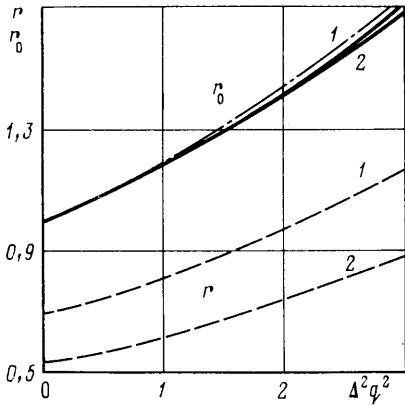
Более сильный рост вероятностей  $V-T$ -переходов ангармонического осциллятора с увеличением номера уровня приводит к уменьшению перезаселения этих уровней по сравнению со случаем обрезанных гармонических осцилляторов. Например, при  $\Delta^2 q^2 = 2$  и  $\varkappa_1 = 0$  величина  $F_\beta$  в рассматриваемом случае равна 2,375 для  $T = 10^4$  К и 1,382 для  $T = 5 \cdot 10^3$  К. Та же



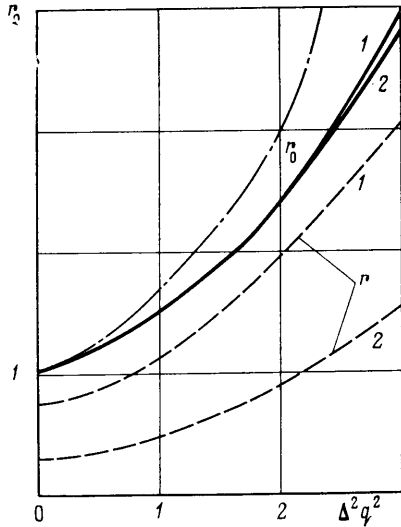
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

величина для обрезанных гармонических осцилляторов, определенная в [2] с помощью диффузионного приближения [5], не зависит от  $T$  и равна  $\exp(\Delta^2 q^2/2) = 2,718$ . Однако уменьшение эффекта влияния движения газа на населенность верхних колебательных уровней и величину  $R_d$  при  $\Delta^2 q^2 \sim 1$  не настолько сильное, чтобы пренебрегать им (см. данные на фиг. 3 и 4).

Принципиальным фактом является слабая зависимость отношения  $r_0$  от величины  $\kappa_1$ . Как будет видно из дальнейшего изложения, это является следствием разделения области значений  $E_\alpha$  на две характерные подобласти, хорошо видные на фиг. 1 и 2, где преобладающими факторами, определяющими зависимость  $F_\alpha$  от  $E_\alpha$ , служат сток молекул с последнего колебательного уровня (подобласть 1 вблизи порога реакции) и движение газа в неоднородном поле  $T$  (подобласть 2, распространяющаяся от энергий  $E_\alpha \sim kT$  до подобласти 1).

В рассмотренных в [1–3] примерах вычисления скорости диссоциации поправка на движение газа к величине  $R_d$  в основном определяется решением в подобласти 2, причем точность такого решения растет с ростом величины отношения  $q = Q/kT$  и увеличением разницы в размерах упомянутых подобластей. То же самое имеет место и при диссоциации ангармонических осцилляторов.

Действительно, пусть колебательный уровень с номером  $\alpha_*$  можно условно принять за нижнюю границу подобласти 1. Тогда, согласно определению этой подобласти, решение для  $F_\alpha$  в главном приближении здесь может быть получено, исходя из соотношений

$$L_\alpha(F) = 0, \quad F_{\alpha_*} = F_\beta^\circ, \quad F_\beta - F_{\beta-1} = \kappa_1 \exp[-\delta_{VT}(\beta-1)](H_d - F_\beta) \quad (1.9)$$

где линейный оператор  $L_\alpha$  определен выражением (1.8),  $F_\beta^\circ$  — решение для верхнего уровня, полученное при  $\kappa_1 = 0$ , причем  $\Delta^2 q^2 = 0$  соответствует  $F_{\beta,0}^\circ = 1$ . Удовлетворяющая (1.9) функция  $F_\alpha$  в силу линейности задачи по  $F_\alpha$  может быть представлена в виде  $F_\alpha = F_\beta^\circ + \psi_\alpha(H_d - F_\beta^\circ)$ . Функция  $\psi_\alpha$  удовлетворяет следующей системе уравнений и условий на их решение:

$$L_\alpha(\psi) = 0, \quad \psi_{\alpha_*} = 0, \quad \psi_\beta - \psi_{\beta-1} = \kappa_1 \exp[-\delta_{VT}(\beta-1)](1 - \psi_\beta)$$

и не зависит от параметров течения газа. В результате для отношения  $r_0$ , определяющего величину поправки к скорости реакции за счет влияния движения газа на населенности верхних колебательных уровней, получаем выражение

$$r_0 \equiv \frac{H_d - F_\beta}{H_d - F_{\beta,0}} = \frac{H_d - F_\beta^\circ}{H_d - 1} \quad (1.10)$$

не зависящее от особенностей решения в подобласти 1 вблизи от порога реакции. Для величины  $R_d$ , согласно тому же решению, находим

$$R_d = KhN(H_d - F_\beta^\circ), \quad K \equiv ZK_d Y_\beta^\circ (1 - \psi_\beta) / N \quad (1.11)$$

где  $N$  — числовая плотность инертных атомов.

Нетрудно видеть, что проведенное рассуждение сохраняет силу и в случае использования других моделей  $V-T$ -переходов на верхних колебательных уровнях, в частности многоквантовых и неадиабатических переходов. Изменяется при этом только вид линейных операторов, действующих на  $F_\alpha$ , но не представление  $F_\alpha$  в виде суммы  $F_\beta^\circ$  и  $\psi_\alpha(H_d - F_\beta^\circ)$ .

Рассчитанная по (1.10) величина  $r_0$  показана на фиг. 3 и 4 штрихпунктирной кривой. Видно, что при уменьшении величины  $T$ , когда возрастают значение  $q$  и разница в относительных размерах подобластей 1 и 2, точность такого способа вычисления поправки на влияние движения к скорости диссоциации  $R_d$  является вполне удовлетворительной. С ростом  $T$  отличие приближенного решения для поправки от точного увеличивается. Здесь подобласти 1 и 2 становятся в меньшей степени отличными друг от друга по величине. Поэтому имеет место большее изменение решения для  $F_\alpha$ , полученного при  $\kappa_1 = 0$ , на протяжении подобласти 1. В приближенной постановке, изложенной выше и приведенной к выражению (1.11), такое изменение, очевидно, не учитывается.

Величину  $K$  естественно интерпретировать как неравновесную константу скорости диссоциации в неподвижном газе или при слабом влиянии движения на кинетику реакции. Поправка на неравновесность распределения молекул по  $E_\alpha$  — это множитель  $(1 - \psi_\beta)$ . При известной вероятности  $K_d$  на значение  $K$ , полученное теоретически, влияет выбранная модель взаимодействия частиц на самых верхних колебательных уровнях. Модель, использованная в работе и приводящая к выражению (1.2) для вероятностей  $V-T$ -переходов, как уже отмечалось, не отвечает реальным процессам на верхних уровнях. Однако, поскольку поправка на движение в выражении для  $R_d$  слабо зависит от деталей принятой модели  $V-T$ -переходов на этих уровнях, вместо величины  $K$  в (1.11) можно использовать экспериментально полученную константу скорости реакции  $K_e$ . Тогда для скорости диссоциации при проведении расчетов можно использовать выражение

$$R_d = K_e n N (H_d - F_\beta^\circ) \quad (1.12)$$

поскольку величина  $F_\beta^\circ$  определяется решением в подобласти 2, где представление об адиабатических одноквантовых  $V-T$ -переходах с вероятностями (1.2) существенно ближе к действительности.

2. Решение для  $F_\beta^\circ$  было получено выше в результате численного решения уравнений поуровневой колебательной кинетики, упрощенных

с учетом предполагаемых свойств решения при  $\epsilon_\alpha \gg 1$ . Для определения области применимости этих результатов, а также проведения оценок влияния движения на скорость диссоциации удобно иметь аналитическое выражение для  $F_\beta^\circ$ . Найдем его, используя диффузионное приближение [5], справедливое для температур  $T \gg E_1/k$ . Применив это приближение в уравнениях (1.8), для функции  $F(\alpha)$  запишем уравнение

$$-\Delta_*^2 \epsilon^2 Y^\circ F = \frac{1}{\epsilon_1} \frac{\partial}{\partial \alpha} \left[ \alpha \exp(\delta_{VT} \alpha) Y^\circ \frac{\partial F}{\partial \alpha} \right], \quad \epsilon \equiv \epsilon_\alpha \quad (2.1)$$

Здесь  $Y^\circ = A(T) \exp(-\epsilon)$  — локально-равновесное распределение по колебательным уровням,  $Y_\alpha^\circ \approx Y^\circ d\alpha$ ,  $d\alpha = 1$ ,  $\Delta_*^2 = \Delta^2 \exp(\delta_{VT})$ . Перейдем в (2.1) к новой независимой переменной  $x = (1 - \epsilon/q)^{1/2}$  и перепишем это уравнение следующим образом:

$$\begin{aligned} -2q(\Delta_*q)^2(1-x)(1+x)^2 \exp\left[-\frac{2}{3}\gamma_0(1-x)\right]F = \\ = \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + \frac{2q}{1-x} \left[ (1-x) \left( x - \frac{\gamma_0}{3q} \right) - \frac{1}{2q} \right] \frac{\partial F}{\partial x} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Воспользовавшись приведенными в п. 1 значениями параметров  $\gamma_0$  и  $q$  для смеси  $N_2$  и  $Ar$  найдем, что в рассматриваемом диапазоне температур  $E_1/k \ll T \ll Q/k$  справедливы оценки

$$\frac{\gamma_0}{3q} \simeq 1,854 \cdot 10^{-3} \sqrt{T}, \quad \frac{1}{2q} \simeq 4,427 \cdot 10^{-6} T$$

где величина  $T$  измеряется в градусах Кельвина. Следовательно, для представляющих интерес значений  $T$  можно считать, что не только  $(2q)^{-1} \ll 1$ , но и  $\gamma_0/3q \ll 1$ .

Благодаря экспоненциальной зависимости вероятностей  $V-T$ -переходов (1.2) от номера колебательного уровня  $\alpha$  влияние движения на населенности уровней здесь в основном ограничено теми из них, для которых  $\gamma_0(1-x) \sim 1$  (т. е. при  $\epsilon \lesssim q/\gamma_0$ ). В связи с этим удобно ввести переменную  $\eta = 2\gamma_0(1-x)/3$  и переписать (2.2) в следующем приближенном виде:

$$12 \frac{q}{\gamma_0} (\Delta_*q)^2 \eta \exp(-\eta) F = \frac{4}{3} \gamma_0 q \left( \frac{\partial F}{\partial \eta} - \frac{\gamma_0}{3q} \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} \right) \approx \frac{4}{3} \gamma_0 q \frac{\partial F}{\partial \eta} \quad (2.3)$$

При выводе (2.3) считали, что при  $\eta \sim 1$  величина  $x$  незначительно отличается от единицы (в условиях, когда  $\gamma_0 \gg 1$  и справедливо (1.2)) и поэтому  $1+x \approx 2$ ,  $x - \gamma_0/3q \approx 1$ . Кроме того, пренебрегли несущественной особенностью при  $1-x \sim q^{-1}$  (при  $\epsilon \sim 1$ ), где множитель перед  $\partial F/\partial x$  в уравнении (2.2) изменяет знак и, следовательно, может быть необходим учет члена  $\partial^2 F/\partial x^2$ . Однако здесь в силу неравенства  $\tau_{VT} \ll \theta$  в главном приближении имеем  $F \approx 1$ .

Решение уравнения (2.3) с учетом срачивания с  $F \approx 1$  на куполе распределения дает для  $F$  выражение

$$F = \exp \left\{ \frac{9(\Delta_*q)^2}{\gamma_0^2} [1 - \exp(-\eta)(1+\eta)] \right\} \quad (2.4)$$

Согласно (2.4), перезаселение колебательных уровней ангармонического осциллятора относительно локально-равновесного распределения  $Y^\circ$  с ростом  $\eta$  и, следовательно,  $\epsilon$  выходит на асимптоту

$$F_\infty = \exp \left[ \frac{9(\Delta_*q)^2}{\gamma_0^2} \right] \quad (2.5)$$

Решение для гармонического осциллятора получим из (2.4) путем предельного перехода  $\Delta E/E_1 \rightarrow 0$  при условии  $\epsilon = \text{const}$ . В этом случае  $q = E_1^2/4kT\Delta E \rightarrow \infty$  и  $x \approx 1 - \epsilon/2q + \dots$ . В результате, раскладывая выраже-

ние в квадратных скобках в (2.4) по степеням  $\eta \approx \gamma_0 \varepsilon / 3q$ , находим известное выражение для гармонического осциллятора  $F = \exp(\Delta^2 \varepsilon^2 / 2)$  [2].

Для колебательных уровней, более высоко расположенных, чем те, для которых  $\gamma_0(1-x) \sim 1$ , и, следовательно, для меньших значений  $x$  уравнение для  $F$  в главном приближении запишем в виде

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + 2q \left( x - \frac{\gamma_0}{3q} - \frac{1}{2q} \right) \frac{\partial F}{\partial x} = 0 \quad (2.6)$$

Правой частью уравнения (2.2) здесь пренебрегли из-за малой величины множителя  $\exp[-2\gamma_0(1-x)/3]$ . Путем замены переменной  $x$  на  $\xi = \sqrt{2q}(x - \gamma_0/3q - 1/2q)$  уравнение (2.6) сводится к  $\partial^2 F / \partial \xi^2 + \xi \partial F / \partial \xi = 0$ . Общее решение для  $F$  имеет вид

$$F = C_1 + C_2 \operatorname{erf} [\sqrt{Vq}(x - \gamma_0/3q - 1/2q)] \quad (2.7)$$

Произвольные постоянные  $C_1$  и  $C_2$  в (2.7) определяются из условия сращения с решением (2.4) при  $\xi \rightarrow \infty$ , а также из требования выполнения граничного условия на величину  $\partial F / \partial \xi$  при  $x=0$ , которое следует из (1.5). Поскольку приближение, приводящее к выражению (1.2) для вероятностей  $V-T$ -переходов, около порога реакции несправедливо, эта часть решения, имеет формальный смысл. Однако она позволяет утверждать, что величина  $F_\infty$  может быть интерпретирована как  $F_\beta^\circ$  и, следовательно, использована для оценки величины поправки на движение к скорости диссоциации.

Определим с помощью (2.5) условия, при которых справедливо неравенство (1.6) и, следовательно, выражение (1.7), численное и аналитическое решения, а движение газа оказывает конечное влияние на скорость диссоциации. Можно показать, что эти условия определяются неравенствами

$$1 \leq \frac{9(\Delta q)^2}{\gamma_0^2} \ll q \quad (2.8)$$

левое из которых обеспечивает конечное влияние движения газа на  $R_d$ , в то время как правое — выполнение неравенства (1.6) и справедливость полученных решений. Очевидно, что оба неравенства (2.8) выполнимы при  $q \gg 1$ , т. е. тогда, когда диссоциация является высокопороговой реакцией. Для смеси  $N_2$  и  $Ag$  левое неравенство (2.8) накладывает на  $\Delta^2 q^2$  требование

$$\Delta^2 q^2 \geq 4 \cdot 10^4 / T$$

Нетрудно убедиться, что последняя оценка качественно совпадает с результатами численного решения. Однако следует заметить, что диффузионное приближение приводит к решению, которое дает более слабый эффект влияния движения на скорость реакции, чем численное решение. То же справедливо и для молекул — обрзанных гармонических осцилляторов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Макашев Н. К. О влиянии движения газа на кинетику реакций колебательно-возбужденных молекул // Изв. АН СССР. МЖГ. 1984. № 6. С. 100–105.
2. Макашев Н. К., Провоторов В. П. Неравновесная диссоциация двухатомных молекул в пограничном слое // Изв. АН СССР. МЖГ. 1985. № 1. С. 161–170.
3. Макашев Н. К. Неравновесная диссоциация двухатомных молекул в течениях с конвективным и диффузионным переносом частиц // Изв. АН СССР. МЖГ. 1985. № 6. С. 147–153.
4. Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970. 455 с.
5. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980. 512 с.
6. Kouga K. Non equilibrium velocity distribution and dissociation rate in dissociation of diatomic molecules // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. № 9. P. 3784–3790.
7. Макашев Н. К. Возмущение равновесных распределений двухатомных диссоциирующих молекул по их скоростям и вращениям // ПМТФ. 1985. № 6. С. 16–24.
8. Макашев Н. К. О методах вывода уравнений газовой динамики в случае высокопороговых реакций // Журн. вычисл. математики и мат. физики. 1986. Т. 26. Т. 10. С. 1512–1526.
9. Ильин В. П., Кузнецов Ю. И. Трехдиагональные матрицы и их приложения. М.: Наука, 1985. 207 с.

Москва

Поступила в редакцию  
29.IX.1986