

УДК 533.6.011.8

К РАСЧЕТУ НЕРАВНОВЕСНЫХ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И СКОРОСТИ ДИССОЦИАЦИИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ В ПОГРАНИЧНОМ СЛОЕ

МАКАШЕВ Н. К., СТРАХОВ Л. Б.

С помощью решения уравнения Больцмана методом, допускающим вычисление функции распределения в условиях ее сильной неравновесности по всем степеням свободы, проанализировано влияние неравновесных распределений диссоциирующих молекул по скоростям и вращениям на населенность верхних колебательных уровней и скорость диссоциации при сильном влиянии движения газа на кинетику реакции.

1. Будем рассматривать термическую диссоциацию малой примеси двухатомных молекул в одноатомном инертном газе в предположении, что реакция происходит с верхнего колебательного уровня, энергия которого $E_\beta^V = Q$, где β — номер верхнего уровня, Q — энергия диссоциации в расчете на одну молекулу. Кроме этого, будем считать, что параметры течения в пограничном слое толщиной δ удовлетворяют условиям

$$kT \ll Q, \tau_0 \leq \tau_{RT} \ll \tau_{VT} \ll \vartheta \sim \tau_d \quad (1.1)$$

$$\delta \sim |\nabla \ln T|^{-1} \sim (l_0 c_T \vartheta)^{1/2} \sim l_0 (\vartheta / \tau_0)^{1/2}$$

где k — постоянная Больцмана, T — температура газа, τ_0 , τ_{RT} и τ_{VT} — времена поступательной, вращательной и колебательной релаксации, τ_d и ϑ — времена реакции и течения, $c_T = \sqrt{2kT/m}$ — тепловая скорость молекул, l_0 — их длина пробега и m — масса.

Макроскопическая скорость диссоциации R_d в данном случае определяется населенностью β -го уровня и частотой столкновений молекул с энергией $E_\beta^V = Q$ и инертных атомов Z_β . Например, без учета рекомбинации

$$R_d = -Z_\beta k_d Y_\beta n, \quad Y_\beta = n_\beta / n, \quad n = \sum_\alpha n_\alpha \quad (1.2)$$

причем здесь k_d — усредненная по скоростям c и вращательным энергиям E_j^R вероятность диссоциации, j — номер вращательного уровня, n — числовая плотность молекул.

В предположении о локальной равновесности функций распределения по параметрам c , E_j^R и E_α^V из (1.2) следует выражение для равновесной скорости реакции R_d^0 . Однако известно, что функции распределения частиц в движущемся реагирующем газе отличаются от локально-равновесных как за счет реакции, так и за счет движения. В результате $R_d \neq R_d^0$ и в определенных условиях это различие может быть конечным [1–6].

Нарушение Y_α^0 — локально-равновесного распределения по E_α^V — сопровождается возникновением потоков молекул по колебательным уровням. В рассматриваемом случае течения в неизотермическом пограничном слое имеет место движение молекул из области колебательного спектра с энергиями $E_\alpha^V \leq Q$ как в сторону верхнего колебательного уровня под действием реакции, так и в сторону «купола» распределения под действием движения газа в пограничном слое, приводящего к диффузии сильновозбужденных молекул в направлении уменьшения T . В силу зависимости микровероятностей неупругих процессов и реакций от c и E_j^R эти потоки вызывают нарушение равновесных распределений молекул по их скоростям и вращениям. Для случая неподвижного газа влияние на R_d неравновесности распределения по c исследовалось в [6], по c и E_j^R — в работе [4]. Было установлено, что учет этих эффектов может значительно сказаться на вычисляемой скорости реакции.

В данной работе основное внимание уделено выяснению роли неравновесности распределений по c и E_j^R при вычислении поправки к R_d , учитывающей влияние движения газа в неизотермическом пограничном слое на населенность верхних

колебательных уровней. При анализе и решении уравнения Больцмана использована модель молекул — обрезанных гармонических осцилляторов. В связи с этим сделаем несколько замечаний, оправдывающих это допущение.

Во-первых, в [7] показано, что учет аугармонизма колебаний, ослабляя влияние движения газа на величину R_d , не делает его пренебрежимо малым. Более того, при достаточно высоких температурах, когда реакция диссоциации с измененной скоростью газа макроскопической скоростью не является «замороженной» [4], расчет поправки к R_d на влияние движения для моделей аугармонического и обрезанного гармонического осцилляторов приводит к близким результатам [7]. При таких же температурах конечно и исследуемое в работе изменение R_d благодаря неравновесности распределений диссоциирующих молекул по скоростям и вращениям (см. ниже).

Во-вторых, при $Q \gg kT$ поправка к R_d на влияние движения определяется решением в области колебательного спектра, где $Q - E_\alpha^v \gg kT$, $E_\alpha^v \sim Q$, и поэтому слабо зависит от особенностей решения «вблизи» порога реакции [4, 7]. Это позволяет при расчете поправки не учитывать такие факторы, как неадиабатичность и многоквантовость VT-переходов, влияние вращений на порог реакции и т. п., существенные для решения около порога при вычислении скорости диссоциации, например, в неподвижном газе

2. Пусть обусловленные движением газа неравновесные поправки в распределениях молекул по параметрам s и E_j^R при $E_\alpha^v \sim Q$ имеют величину порядка δ_c и δ_R соответственно (заметим, что в случае распределения по s речь идет о поправке, зависящей от s^2 и дающей вклад в R_d), причем $\delta_c \ll 1$ и $\delta_R \ll 1$. Благодаря наличию таких поправок вероятности VRT-переходов, усредненные по s и E_j^R , отличаются от своих равновесных значений на величину $O(\delta_c + \delta_R)$ по сравнению с единицей. Эти отличия в вероятностях сказываются на населенностях колебательных уровней n_α в широком диапазоне изменения $E_\alpha^v \sim Q \gg kT$. Результатом является «накопление» возмущений от уровня к уровню, из-за чего, как можно показать, возникает следующее изменение n_α для верхних уровней:

$$\frac{\delta n_\alpha}{n_\alpha} = \delta F_{\alpha,c} + \delta F_{\alpha,R}, \quad \delta F_{\alpha,c} \sim \beta \delta_c \Delta \varepsilon_c, \quad \delta F_{\alpha,R} \sim \beta \delta_R \Delta \varepsilon_R \quad (2.1)$$

и сравнимое с $\delta n_\alpha / n_\alpha$ изменение в величине скорости реакции $\delta R_d / R_d$.

В (2.1) множитель β (номер верхнего колебательного уровня) ответствен за упомянутый эффект накопления, $\Delta \varepsilon_c$ и $\Delta \varepsilon_R$ — отнесенные к kT характерные значения изменений поступательной и вращательной энергий молекул в столкновениях, сопровождающихся VRT-переходами.

По своему определению

$$\delta_c \sim \frac{\tau_0}{\vartheta_\alpha^v}, \quad \delta_R \sim \frac{\tau_{RT}}{\vartheta_\alpha^v}$$

причем здесь ϑ_α^v — характерное время жизни молекул на α -м колебательном уровне. Для энергий E_α^v таких, что $Q - E_\alpha^v \gg kT$, $E_\alpha^v \gg kT$, когда движение газа может оказывать конечное влияние на отклонение распределения по E_α^v от равновесного, согласно [4], имеем

$$\vartheta_\alpha^v \sim |\nabla \mathbf{j}_\alpha / n_\alpha|^{-1} \sim \tau_{VT} / \varepsilon^2 \Delta^2, \quad \varepsilon = E_\alpha^v / kT < q = Q / kT$$

$$\Delta^2 = \tau_{VT} D |\nabla \ln T|^2$$

где $\mathbf{j}_\alpha$ — диффузионный поток молекул с энергией E_α^v .

В результате справедливы оценки

$$\delta_c \sim \frac{\tau_0}{\tau_{VT}} \varepsilon^2 \Delta^2, \quad \delta_R \sim \frac{\tau_{RT}}{\tau_{VT}} \varepsilon^2 \Delta^2 \quad (2.2)$$

Согласно (2.2) на куполе распределения по E_α^v , где $\varepsilon \sim 1$, имеют место обычно используемые соотношения: $\delta_c \sim \tau_0 / \vartheta$, $\delta_R \sim \tau_{RT} / \vartheta$. С ростом E_α^v величины δ_c и δ_R растут и для $E_\alpha^v \sim Q$ в условиях сильного влияния движения газа на n_α и R_d (т. е. при $\Delta^2 q^2 \gg 1$) достигают значений $\sim \tau_0 / \tau_{VT}$ и $\sim \tau_{RT} / \tau_{VT}$ соответственно. Таким образом, изменения в населенностях верхних колебательных уровней и макроскопической скорости диссоциа-

ции, связанные с неравномерностью распределений молекул по ϵ и E_j^R , определяются выражением

$$\frac{\delta n_\alpha}{n_\alpha} \sim \frac{\delta R_d}{R_d} \sim \beta \frac{\tau_0}{\tau_{VT}} (\Delta \epsilon_c + Z_R \Delta \epsilon_R), \quad Z_R = \frac{\tau_{RT}}{\tau_0} \quad (2.3)$$

Предполагая, что $\Delta \epsilon_c \ll \epsilon_1$, $\Delta \epsilon_R \ll \epsilon_1$, $\epsilon_1 = E_1^V/kT$, и подставляя в (2.3) характерные значения величин (например, для смеси N_2 и Ar при $T \sim 10^4$ К имеем $\beta \sim 30$, $\tau_0/\tau_{VT} \sim 10^{-2} - 10^{-3}$, $Z_R \sim 15$, $\epsilon_1 \sim 0,3$), находим, что отношение $\delta R_d/R_d$ может быть порядка единицы, причем основной вклад в изменение скорости реакции вносит неравномерность распределения по E_j^R .

3. В связи с изложенным актуально основанное на решении уравнения Больцмана подробное исследование вопроса о влиянии неравномерности распределений по ϵ и E_j^R на скорость диссоциации двухатомных молекул в движущемся газе. С указанной целью в работе впервые используется предложенный в [8] алгоритм, допускающий получение решения для функции распределения в условиях ее сильной неравномерности под действием движения газа и высокопороговых химических реакций с участием колебательно сильно возбужденных молекул. Согласно [8], в условиях (1.1) при справедливости неравенства

$$\gamma \equiv q \left(\frac{\tau_0}{\Phi} \right)^{1/2} \ll 1 \quad (3.1)$$

и допущении, что основной вклад в реакцию дают молекулы, у которых

$$\frac{mc^2}{2} \sim kT, \quad E_j^R \sim kT, \quad E_\alpha^V \sim Q \gg kT \quad (3.2)$$

(это предположение неявно использовано в п. 2), решение для $f_{\alpha j}$ — функции распределения молекул в состоянии (αj) по скоростям ϵ — имеет вид разложения $f_{\alpha j} = f_{\alpha j}^{(0)} + f_{\alpha j}^{(1)} + \dots$, $f_{\alpha j}^{(1)} \sim \gamma f_{\alpha j}^{(0)}$.

Уравнения для вычисления $f_{\alpha j}$ и R_d в главном по γ приближении выглядят следующим образом:

$$J_{\alpha j}^*(f^{(0)}) \equiv J_{\alpha j}(f^{(0)}) - F_{\alpha j}^{cR} J_\alpha(f^{(0)}) = 0, \quad J_\alpha(f^{(0)}) \equiv \sum_j \int J_{\alpha j}(f^{(0)}) d\epsilon$$

$$c_y \frac{\partial f_{\alpha j}^{(0)}}{\partial y} = L J_{\alpha j}(f^{(1)}), \quad n_\alpha V_{\alpha y} = \sum_j \int f_{\alpha j}^{(1)} c_y d\epsilon, \quad \sum_j \int F_{\alpha j}^{cR} d\epsilon \equiv 1$$

$$\frac{\partial}{\partial y} n_\alpha V_{\alpha y} = J_\alpha(f^{(0)}), \quad R_d^{(0)} = \sum_\alpha J_\alpha(f^{(0)})$$

Здесь $J_{\alpha j}$ — интеграл столкновений, включающий в себя все типы испытываемых молекулами превращений, L — оператор линеаризации, $F_{\alpha j}^{cR}$ — локально-равновесное распределение по ϵ и E_j^R , $V_{\alpha y}$ — компонента диффузионной скорости молекул с колебательной энергией E_α^V . Поправка $f_{\alpha j}^{(1)}$ входит в уравнения главного приближения на том основании, что определяемый по $f_{\alpha j}^{(1)}$ диффузионный поток $n_\alpha V_{\alpha y}$ отвечает за механизм влияния движения газа в неизотермическом пограничном слое на населенность верхних колебательных уровней и величину R_d [4]. При записи уравнения для $f_{\alpha j}^{(1)}$ учтено, что свойства оператора $J_{\alpha j}^*$ позволяют получить $f_{\alpha j}^{(1)}$, не дающую вклада в n_α и пропорциональную поэтому c_y .

В целом приведенная здесь система уравнений является следствием применения метода возмущений к уравнению Больцмана, записанному

в проекциях на ортогональные в смысле скалярного произведения

$$\langle \varphi, \psi \rangle_\alpha \equiv \sum_j \int F_{\alpha j}{}^{cR} \varphi_{\alpha j} \psi_{\alpha j} d\epsilon \quad (3.3)$$

функциональные подпространства (именно натянутое на единичный вектор и ортогональное к нему).

Кроме уже оговоренных допущений предполагалось: а) молекулы совершают VRT-переходы на соседние колебательные уровни с микровероятностями $p_{\alpha j}^{\alpha+1, h} = (\alpha+1) p_{0j}{}^{1, h}$, $p_{\alpha j}^{\alpha-1, h} = \alpha p_{1j}{}^{0, h}$; б) часть интеграла $J_{\alpha j}$, ответственная за диссоциацию, может быть заменена моделью типа модели Людвига и Хейля с единственным изменением, касающимся предположения о диссоциации только с некоторых колебательных уровней (например, с верхнего); в) температура газа удовлетворяет неравенству $T \gg E_1^v/k$.

Последнее допущение позволило при описании зависимости n_α и коэффициентов в разложениях $f_{\alpha j}^{(0)}$ и $f_{\alpha j}^{(1)}$ по полиномам Эрмита и Вальдмана — Трюбенбахера от E_α^v воспользоваться диффузионным приближением. Такой прием при получении решения в энергетическом диапазоне (3.2) избавляет от необходимости учета в разложениях большого числа полиномов с аргументом $\epsilon_\alpha^v = E_\alpha^v/kT$. В то же время в силу (3.2) в разложениях $f_{\alpha j}^{(0)}$ и $f_{\alpha j}^{(1)}$ по полиномам с аргументами $w = c/c_T$ и $\epsilon_j^R = E_j^R/kT$ можно ограничиться небольшим числом членов.

С учетом сделанных замечаний решение для $f_{\alpha j}^{(0)}$ и $f_{\alpha j}^{(1)}$ искали в виде

$$f_{\alpha j}^{(0)} = n_\alpha F_{\alpha j}{}^{cR} (1 + A_\alpha \Pi_j^{(1)} + B_\alpha S_{1/2}^{(1)}) \quad (3.4)$$

$$f_{\alpha j}^{(1)} = n_\alpha F_{\alpha j}{}^{cR} G_\alpha w_y, \quad \Pi_j^{(1)} = \epsilon_j^R - 1, \quad S_{1/2}^{(1)} = 1,5 - w^2$$

Благодаря ортогональности полиномов $\Pi_j^{(1)}$ и $S_{1/2}^{(1)}$ в смысле скалярного произведения (3.3) уравнения для неизвестных функций A_α , B_α , G_α и $F_\alpha = n_\alpha/nY_\alpha^o$ записываются следующим образом:

$$\langle J(f^{(0)})/F^{cR}, \Pi^{(1)} \rangle_\alpha = 0, \quad \langle J(f^{(0)})/F^{cR}, S_{1/2}^{(1)} \rangle_\alpha = 0 \quad (3.5)$$

$$\frac{kT}{m} \frac{\partial}{\partial y} [n_\alpha (1 - B_\alpha)] = \langle LJ(f^{(1)})/F^{cR}, c_y \rangle_\alpha$$

$$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{2kT}{m}} \frac{\partial}{\partial y} n_\alpha G_\alpha = J_\alpha(f^{(0)})$$

В левых частях двух последних уравнений опущены слагаемые порядка q^{-1} по сравнению с единицей.

При переходе в этих уравнениях к диффузионному приближению граничные условия для функций A_α , B_α , G_α и F_α следуют из условий сращения с известным решением на куполе распределения по E_α^v (в частности, при $\epsilon/q \rightarrow 0$ функции A_α и B_α стремятся к нулю, а $F_\alpha \rightarrow$ к единице), а также из рассмотрения уравнений системы (3.5) при $E_\alpha^v = Q$.

Кратко остановимся на основных моментах решения поставленной задачи. С помощью третьего уравнения системы (3.5) после перехода к диффузионному приближению функцию $G(\epsilon) \equiv G_\alpha$ можно выразить через

$$F(\varepsilon) \equiv F_\alpha, \quad B(\varepsilon) \equiv B_\alpha$$

$$G(\varepsilon) = \frac{2V_{\alpha y}}{c_T} = -\frac{2D(\varepsilon)}{c_T} \left[(1-B) \left(\varepsilon \frac{\partial \ln T}{\partial y} + \frac{\partial \ln F}{\partial y} \right) - \frac{\partial B}{\partial y} \right] \quad (3.6)$$

причем здесь $D(\varepsilon)$ — коэффициент диффузии молекул с энергией E_α^V , вычисленный в рамках обычного метода Чепмена — Энскога в первом приближении по полиномам Сонина (выражение для $D(\varepsilon)$ см. ниже).

В результате анализа полученной системы трех дифференциальных уравнений второго порядка, граничных условий к ним и соотношения (3.6) было установлено, что область значений E_α^V может быть разделена минимум на две характерные подобласти: $q - \varepsilon \gg 1$ и $q - \varepsilon \sim 1$. В первой из них распределение молекул по E_α^V может формироваться при сильном влиянии движения газа. Здесь функция F удовлетворяет уравнению

$$(1 + \varepsilon R_*^{(0)}) \frac{\partial F_1}{\partial \varepsilon} = \varepsilon D(\varepsilon) \tau_{VT} \left(\frac{\partial \ln T}{\partial y} \right)^2 F_1 \quad (3.7)$$

которое является следствием того, что при $q - \varepsilon \gg 1$ в (3.6) можно пренебречь вкладом неравновесности распределений по s и E_α^V , а коэффициенты $A(\varepsilon) \equiv A_\alpha$ и $B(\varepsilon)$ следующим образом выражаются через функцию $F_1(\varepsilon)$:

$$A(\varepsilon) = \frac{\tau_{RT}}{\tau_{VT}} R_2^{(0)} \varepsilon \frac{\partial \ln F_1}{\partial \varepsilon}, \quad B(\varepsilon) = \frac{\tau_0}{\tau_{VT}} R_1^{(0)} \varepsilon \frac{\partial \ln F_1}{\partial \varepsilon} \quad (3.8)$$

Выражения для $R_*^{(0)}$ и $R_1^{(0)} = O(1)$, $R_2^{(0)} = O(1)$ приведены далее. Член $\varepsilon R_*^{(0)}$ в (3.7) описывает эффект изменения вероятностей VRT-переходов из-за неравновесности распределений молекул по s и E_j^R , которая в силу (3.8) определяется пропорциональным $\partial F / \partial \varepsilon$ потоком молекул по колебательным уровням.

Решение уравнения (3.7), с учетом срачивания с решением на куполе распределения по E_α^V , имеет вид

$$F_1(\varepsilon) = \exp \left[\tau_{VT} \left(\frac{\partial \ln T}{\partial y} \right)^2 \int_0^\varepsilon \frac{\varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon}{1 + \varepsilon R_*^{(0)}} \right] \quad (3.9)$$

Благодаря (3.9) и (3.8) в главном приближении оказываются выполненными и условия срачивания при $\varepsilon/q \rightarrow 0$ для коэффициентов A и B .

Для энергий E_α^V , таких, что $q - \varepsilon \sim 1$ (вторая подобласть), в уравнениях (3.5) можно пренебречь членами, определяемыми по $f_{\alpha j}^{(1)}$. При этом система (3.5) сводится к первому, второму и четвертому уравнениям, причем последнее из них приобретает вид $J_\alpha = 0$. Таким образом, в этой подобласти задача аналогична задаче вычисления $f_{\alpha j}^{(0)}$ и $R_\alpha^{(0)}$ в неподвижном газе. Влияние движения на решение проявляется здесь в граничном условии на F при срачивании с решением в первой подобласти

$$F_2(q - \varepsilon \gg 1) = \exp \left[\tau_{VT} \left(\frac{\partial \ln T}{\partial y} \right)^2 \int_0^q \frac{\varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon}{1 + \varepsilon R_*^{(0)}} \right] \equiv F_1(q) \quad (3.10)$$

Граничные условия на A и B при $q - \varepsilon \gg 1$ в главном приближении нулевые, так как в силу (3.8) и (3.9) в первой подобласти коэффициенты $A \ll 1$ и $B \ll 1$, а при $q - \varepsilon \sim 1$ благодаря граничным условиям для $\varepsilon = q$ их величину необходимо считать порядка единицы.

В результате в силу линейности решаемых уравнений относительно неизвестных функций F , AF и BF можно установить, что для скорости

реакции, записываемой с учетом рекомбинации, справедливо выражение

$$R_d^{(0)} = K_d^{(0)}(T) n N \left[\frac{n_a^2}{n} \left(\frac{n}{n_a^2} \right)^0 - F_1(q) \right] \quad (3.11)$$

где $K_d^{(0)}$ — константа скорости диссоциации в неподвижном газе (определяемая, например, экспериментально), N и n_a — числовые плотности инертных и диссоциировавших атомов, $(n/n_a^2)^0$ — константа равновесия. Член $F_1(q)$ в (3.11) описывает влияние движения газа на скорость реакции. Его вычислению посвящен следующий пункт.

4. В использованном выше приближении первых полиномов выражения для $R_1^{(0)}$, $R_2^{(0)}$, $R_*^{(0)}$ и $D(\varepsilon)$ таковы:

$$\begin{aligned} R_*^{(0)} &= \frac{\tau_0 R_1^{(0)} R_{13}^{(0)} + \tau_{RT} R_2^{(0)} R_{23}^{(0)}}{\tau_{VT}}, \quad \frac{1}{\tau_0} = N A_{00} \equiv N \sum_j B_j^R A_{0j}^{0j} \quad (4.1) \\ R_1^{(0)} &= \frac{\tau_{RT} (R_{32}^{(1)} R_{21}^{(0)} - R_{31}^{(1)} R_{22}^{(0)})}{\tau_{RT} R_{11}^{(0)} R_{22}^{(0)} - \tau_0 R_{12}^{(0)} R_{21}^{(0)}}, \quad R_2^{(0)} = \frac{\tau_0 R_{31}^{(1)} R_{12}^{(0)} - \tau_{RT} R_{32}^{(1)} R_{11}^{(0)}}{\tau_{RT} R_{11}^{(0)} R_{22}^{(0)} - \tau_0 R_{12}^{(0)} R_{21}^{(0)}} \\ \frac{1}{\tau_{RT}} &= N A_{00}^{RT} \Delta \varepsilon_{RT}^2 \equiv \frac{N}{2} \sum_{hj} B_j^R (\varepsilon_j^R - \varepsilon_h^R)^2 A_{0j}^{0h}, \quad A_{00}^{RT} = \sum_{hj} B_j^R A_{0j}^{0h} (1 - \delta_{jh}) \\ \frac{1}{\tau_{VT}} &= N A_{10}^{VT} \varepsilon_1 \equiv N \varepsilon_1 \sum_{hj} B_j^R A_{1j}^{0h}, \quad R_{*(3)} = \sum_{hj} B_j^R (\varepsilon_j^R - \varepsilon_h^R) \pi_{1j}^{0h} \\ \pi_{1j}^{0h} &= \frac{A_{1j}^{0h}}{A_{10}^{VT}}, \quad R_{23}^{(0)} = R_{*(3)} \frac{1}{\varepsilon_1}, \quad R_{13}^{(0)} = \mu_N (1 + R_{23}^{(0)}), \\ R_{32}^{(1)} &= R_{23}^{(0)} + \sum_{hj} B_j^R (\varepsilon_j^R - \varepsilon_R) \pi_{1j}^{0h}, \quad \varepsilon_R = \sum_j B_j^R \varepsilon_j^R = 1 \\ R_{12}^{(0)} &= R_{21}^{(0)} = \mu_N \left[\frac{\varepsilon}{\varepsilon_1^2} \frac{\tau_{RT}}{\tau_{VT}} R_{*(1)} + \frac{N \tau_{RT}}{2} R_{*(2)} \right], \quad R_{*(1)} = \sum_{hj} B_j^R (\varepsilon_j^R - \varepsilon_h^R)^2 \pi_{1j}^{0h}, \\ R_{*(2)} &= \sum_{hj} B_j^R (\varepsilon_j^R - \varepsilon_h^R)^2 A_{\alpha j}^{\alpha h} \\ R_{22}^{(0)} &= \frac{N \tau_{RT}}{2} R_{*(2)} + \frac{\varepsilon}{\varepsilon_1} \frac{\tau_{RT}}{\tau_{VT}} \left[\frac{R_{*(1)}}{\varepsilon_1} + \sum_{hj} B_j^R (\varepsilon_j^R - \varepsilon_R) (\varepsilon_j^R - \varepsilon_h^R) \pi_{1j}^{0h} \right] \\ R_{11}^{(0)} &= \frac{\mu_N \tau_0}{\tau_{RT}} R_{21}^{(0)} + \frac{16 \mu_n \mu_N}{A_{00}} \sum_{\beta h j} B_j^R \Omega_{\alpha j}^{\beta h(1,1)}, \quad \mu_n = 1 - \mu_N \\ R_{31}^{(1)} &= \frac{3}{2} - \frac{B_{10}^{VT}}{A_{10}^{VT}} + \mu_N \left(1 + \frac{R_{*(3)}}{\varepsilon_1} \right), \quad B_{10}^{VT} = \sum_{jh} B_j^R B_{1j}^{0h}, \quad A_{\alpha j}^{\beta h} = 8 \Omega_{\alpha j}^{\beta h(0,0)} \\ B_{\alpha j}^{\beta h} &= 12 \mu_n \Omega_{\alpha j}^{\beta h(0,0)} + 8 \mu_N \Omega_{\alpha j}^{\beta h(0,1)} \quad D(\varepsilon) = \frac{3kT}{16N} \left[\mu \sum_{\beta h j} B_j^R \Omega_{\alpha j}^{\beta h(1,1)} + \right. \\ &\quad \left. + m \sum_j B_j^R \left(\frac{3}{2} \mu_n \Omega_{\alpha j}^{(0,0)d} + \mu_N \Omega_{\alpha j}^{(0,1)d} \right) \right]^{-1}, \quad \mu = m \mu_N \end{aligned}$$

$$\Omega_{\alpha j}^{\beta h(l, \tau)} = \sqrt{\frac{kT}{2\pi\mu}} \int \exp(-v^2) \left[1 - X(l) \left(\frac{v' \cos \chi}{v} \right)^l \right] v^{3+2\tau} p_{\alpha j}^{\beta h} d\sigma_{\alpha j} dv$$

$$v = g \sqrt{\frac{\mu}{2kT}}, \quad v' = (v^2 - \Delta \varepsilon_{\alpha j}^{\beta h})^{1/2}, \quad \Delta \varepsilon_{\alpha j}^{\beta h} = \varepsilon_{\beta}^V + \varepsilon_h^R - \varepsilon_{\alpha}^V - \varepsilon_j^R$$

$$X(l) = [0, l \leq 0; 1, l > 0]$$

Здесь $A_{\alpha j}^{\beta h}$ — константы скоростей процессов $(\alpha j) \rightarrow (\beta h)$, g — относительная скорость сталкивающихся молекулы и инертного атома, m_N — масса инертного атома, $\sigma_{\alpha j}$ — сечение столкновения, B_j^R — распределение Больцмана по E_j^R .

При проведении расчетов по полученным выражениям были сделаны предположения: 1) микровероятность VRT-перехода $(1j) \rightarrow (0h)$ имеет вид

$$P_{1j}^{0h} = \text{const} \cdot \exp[-\alpha \theta_R (l + \Delta)^2 - 2\pi \omega r / g], \quad \omega = E_1^V / \hbar, \quad l = h - j \quad (4.2)$$

$$\varepsilon_j^R = \theta_{Rj} (j + 1)$$

где r — радиус взаимодействия частиц, θ_R — отнесенная к T характеристическая вращательная температура, $\hbar$ — постоянная Планка; 2) время вращательной релаксации не зависит от E_{α}^V , т. е. $N \tau_{RT} R_{(2)}/2 = 1$;

3) при столкновениях молекул и инертных атомов максимальна вероятность упругого столкновения с сечением, не зависящим от E_j^R и E_{α}^V , поэтому $D(\varepsilon)$ не зависит от ε и

$$\sum_j B_j^R A_{0j}^{0j} \approx 8 \Omega^{(0,0)}, \quad \sum_{\beta h j} B_j^R \Omega_{\alpha j}^{\beta h(1,1)} \approx \Omega^{(1,1)}$$

4) упругие столкновения частиц могут быть описаны в рамках модели твердых сфер; 5) для времени VT-релаксации справедлива аппроксимация [2]

$$\ln p \tau_{VT} = 1,16 \cdot 10^{-3} \mu^{1/2} \theta_V^{1/2} (T^{-1/2} - 0,015 \mu^{1/2}) - 18,42, \quad \theta_V = E_1^V / k$$

где давление газа p изменяется в атм, τ_{VT} — в с, приведенная масса μ — в а.е.м. и T — в градусах Кельвина. В силу (4.2) для π_{1j}^{0h} имеем

$$\pi_{1j}^{0h} = \sqrt{\frac{\alpha \theta_R}{\pi}} \exp[-\alpha \theta_R (l + \Delta)^2], \quad \sum_{jh} B_j^R \pi_{1j}^{0h} = 1$$

Параметры α и Δ , определяющие зависимость p_{1j}^{0h} и π_{1j}^{0h} от h , будем задавать следующим образом:

$$\alpha = \frac{2}{\lambda^2 \varepsilon_1^2} \gg 1, \quad l_* = \frac{\lambda \varepsilon_1}{\sqrt{2\theta_R}} \simeq \frac{1}{\sqrt{\alpha \theta_R}} \ll j_* = \frac{1}{\sqrt{2\theta_R}}, \quad \Delta = \eta l_*, \quad 0 < \lambda \leq 1, \quad |\eta| \leq 1,$$

$$\varepsilon_1 = E_1^V / kT \ll 1$$

где j_* и l_* — характерные значения вращательного квантового числа и его изменения при VRT-переходах, параметр λ равен отношению изменения вращательной энергии в этих столкновениях к колебательному кванту E_1^V , параметр η характеризует сдвиг положения максимума π_{1j}^{0h} относительно $h=j$.

С учетом сделанных предположений, переходя в (4.1) от суммирования по j и h к интегрированию, найдем, что

$$R_{23}^{(0)} = R_{32}^{(1)} = V_1, \quad R_{13}^{(0)} = \mu_N (1 + V_1), \quad R_{12}^{(0)} = R_{21}^{(0)} = \mu_N (1 + x V_2)$$

$$R_{22}^{(0)} = 1 + x (V_2 + V_3), \quad R_{11}^{(0)} = \mu_N^2 (1 + x V_2) Z_R^{-1} + 4\mu_N (1 - \mu_N), \quad R_{31}^{(1)} = \mu_N (2,5 - a T^{-1/2} + V_1)$$

Здесь использованы обозначения $x = \varepsilon/q$, $3aT^{-1/2}$ — показатель в зависимости от температуры вероятности VT-перехода $1 \rightarrow 0$, вычисленной в рамках модели Ландау — Теллера, $k_{10} \sim \exp(-3aT^{-1/2})$,

$$V_1 = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \lambda \eta - \frac{\varepsilon_1}{4} \lambda^2, \quad V_2 = Z_R \frac{\tau_0}{\tau_{VT}} q \lambda^2 (1 + 2\eta^2)$$

$$V_3 = Z_R \frac{\tau_0}{\tau_{VT}} q \sqrt{\frac{\pi}{8}} \lambda \eta$$

При вычислении отношения τ_0/τ_{VT} использовано соотношение, следующее из определения τ_0 :

$$p\tau_0 = \frac{1}{4\sigma_{12}} \sqrt{2\pi\mu kT}, \quad \sigma_{12} = \pi \frac{(d_1 + d_2)^2}{4}$$

где σ_{12} — сечение столкновения двух молекул — упругих сфер с диаметрами d_1 и d_2 .

Расчеты по приведенным соотношениям проведены при следующих значениях определяющих параметров, характерных для смеси N_2 и Ar:

$$\mu_N = 0,59; \mu = 2,73 \cdot 10^{-26} \text{ кг}, \theta_V = 3340 \text{ К}, d_1 = d_2 = 3,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \theta_R = 2,86 \text{ К/Т}$$

Для $T = 10^4$ К, например, принималось, что $q = 11,9$, $Z_R = 15$, $aT^{-1/2} = 3,63$, $\tau_0/\tau_{VT} = 2,2 \cdot 10^{-3}$. Влияние неравновесности распределений по ϵ и E_j^R на величину скорости диссоциации согласно (1.3), (3.10) и (3.11) в условиях отсутствия зависимости коэффициента диффузии D от ϵ определяется интегралом

$$I = 2 \int_0^1 \frac{x dx}{1 + qR_*^{(0)}x}, \quad F_1(q) = \exp\left(\frac{\Delta^2 q^2}{2} I\right)$$

Результаты расчетов величины I показали, что влияние неравновесности распределений по ϵ и E_j^R существенно зависит от свойств $p_{1j}^{(0)}$ и, следовательно, $\pi_{1j}^{(0)}$, в частности от величины λ и η . Так, например, для $\eta = -1$ (это соответствует более вероятному увеличению вращательного квантового числа при VRT-переходе $(1j) \rightarrow (0h)$) интеграл $I = 0,81$ при $\lambda = 0,8$ (изменение E_j^R составляет приблизительно $0,8 E_1^V$), $I = 0,95$ при $\lambda = 0,3$ и $I = 0,99$ при $\lambda = 0,1$. Для $\eta = 1$ имеем $\lambda = 0,8$, $I = 0,89$; $\lambda = 0,3$, $I = 0,98$, $\lambda = 0,1$, $I = 0,99$. Уменьшение абсолютной величины η приводит к уменьшению отклонения I от единицы. При $\lambda = 0,8$, например, величина $I = 0,99$ для $\eta = 0$.

Отсюда можно заключить, что необходимым условием конечного влияния неравновесности распределений по ϵ и E_j^R на величину R_d является заметное и определенное по знаку изменение E_j^R в VRT-переходах.

При выполнении условия влияние неравновесности распределений по ϵ и E_j^R на величину поправки к R_d , учитывающей изменение в движущемся газе населенностей верхних колебательных уровней, является вполне заметным. Например, при $I = 1$ и $\Delta^2 q^2 = 3$ величина $F_1(q) = 4,48$. Если же в этих условиях для $\lambda = 0,8$ и $\eta = -1,0$ учесть влияние неравновесности, то получим $I = 0,81$ и $F_1(q) = 3,37$, т. е. скорость реакции изменится на величину $\sim 30\%$.

С ростом температуры газа влияние неравновесности распределений диссоциирующих молекул по скоростям и вращениям на поправку к R_d за счет влияния движения увеличивается, при уменьшении T — падает. Основная причина — аналогичные изменения отношения τ_0/τ_{VT} , которому согласно (2.3) и выражению для $R_*^{(0)}$ в начале п. 4 пропорционален член $qR_*^{(0)}x$ в знаменателе подынтегральной функции, определяющей величину I . Например, уже при $T = 1,5 \cdot 10^4$ К отношение $\tau_0/\tau_{VT} \approx 1,1 \cdot 10^{-2}$ и $\delta R_d/R_d \sim 1$. Случай высоких температур имеет больший интерес, так как здесь реакция в условиях влияния движения газа на ее кинетику не является «замороженной».

ЛИТЕРАТУРА

1. Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 455 с.
2. Гордиенко Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980. 512 с.
3. Колесниченко Е. Г., Лосев С. А. Кинетика релаксационных процессов в движущихся средах // Химия плазмы. М.: Атомиздат, 1979. Вып. 6. С. 209–229.
4. Макашев Н. К., Протогоров В. П. Неравновесная диссоциация двухатомных молекул в пограничном слое // Изв. АН СССР. МЖГ. 1985. № 1. С. 161–170.
5. Макашев Н. К. Возмущение равновесных распределений двухатомных диссоциирующих молекул по их скоростям и вращениям // ПМТФ. 1985. № 6. С. 16–24.
6. Koura K. Nonequilibrium velocity distribution and dissociation rate in dissociation of diatomic molecules // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. No. 9. P. 3784–3790.
7. Макашев Н. К., Страхов Л. Б. Термическая диссоциация ангармонических осцилляторов в пограничном слое // Изв. АН СССР. МЖГ. 1987. № 5. С. 130–136.
8. Макашев Н. К. О методах вывода уравнений газовой динамики в случае высокотемпературных реакций // Журн. вычисл. математики и мат. физики. 1986. Т. 26. № 10. С. 1512–1526.

Москва

Поступила в редакцию
4.XII.1987