

УДК 533.6.011.8

© 1996 г. В. И. НОСИК

## ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОМ ДВУХТЕМПЕРАТУРНОМ ПОГРАНИЧНОМ СЛОЕ

В рамках лестничного механизма рассматривается неравновесная термическая диссоциация в неизотермическом пограничном слое в смеси ангармонических осцилляторов Морзе — молекул двухатомного газа и его атомов. Определяются локальные нелинейные неравновесные поправки к двухтемпературной макроскопической скорости диссоциации, зависящие, в частности, от градиентов поступательной и колебательной температур и степени диссоциации.

Согласно современным представлениям, диссоциация молекул происходит преимущественно с верхних колебательных уровней. В процессе диссоциации колебательная функция распределения нарушается самой реакцией, в результате чего неравновесная константа скорости диссоциации отлична от получаемой в равновесной теории. Равновесная больцмановская функция распределения при достаточно малом времени колебательной релаксации  $\tau_{VT}$  по сравнению с характерным временем реакции  $\tau$ , существенно нарушается в области энергий, на величину порядка  $kT$  отличающихся от энергии диссоциации [1, 2]. Это сказывается на температурной зависимости предэкспоненциального множителя в аррениусовской зависимости.

Если колебательная температура  $T_v$  отлична от поступательной  $T$ , при  $\tau_{vv} \ll \tau$  ( $\tau_{vv}$  — характерное время VV-обменов) используют двухтемпературные константы, зависящие как от поступательной, так и от колебательной температур. Широко известны модель Мэрона — Тринора и эмпирическая модель Парка. Более строгий теоретический подход [1, 2] учитывает влияние ангармонизма молекул на вероятности VV- и VT-обменов. Входящие в модели [1, 2] параметры рассчитываются теоретически или определяются экспериментально [3].

Указанные двухтемпературные модели не учитывают конвективный и диффузионный перенос колебательно-возбужденных молекул в пространственно неоднородных течениях, который приводит к появлению зависимости скорости диссоциации от градиентов макропараметров [4—6]. Для высокопороговых реакций диффузионный перенос сильновозбужденных молекул может существенно изменить константу скорости диссоциации даже при  $\tau_{VT} \ll \tau \approx \theta$  ( $\theta$  — характерное газодинамическое время) [7]. Нелинейные локальные поправки к скорости диссоциации, зависящие, в частности, от градиента температуры, определены для модели ангармонического осциллятора Морзе в случаях диссоциации малой примеси двухатомного газа в инертном газе [8] и диссоциации чистого двухатомного газа [9]. При малых градиентах температуры полученные в [7—9] скорости диссоциации сводятся к однетемпературным аррениусовым. Для модели гармонического осциллятора было продемонстрировано, что эффекты двухтемпературности и диффузионного переноса не сводимы друг к другу [10].

Однако попытка расчета параметров течения в пограничном слое на основе результатов [9] показала, что хотя отклонение скорости диссоциации от аррениусовой существенно, однетемпературная модель [8, 9] не приводит к получению

вполне корректных результатов [11]. Причина — нарушение условия применимости результатов [8, 9] вследствие чрезмерного отклонения функции распределения от однотемпературной бoльцмановской. Тем не менее модели [11] позволяют дать оценку вклада диффузионного переноса высокоэнергетических молекул в тепловой поток к некаталитической поверхности, который составляет до 30—60% в зависимости от используемой модели. Более точный результат может быть получен путем одновременного решения уравнений поуровневой колебательной кинетики и газодинамических уравнений или с использованием более точных моделей, учитывающих как двухтемпературность, так и диффузионный перенос. Попытки решения уравнений поуровневой кинетики в пограничном слое известны [12, 13], однако при этом не учитывалось обратное влияние неравновесного распределения колебательной энергии на скорость диссоциации. Кроме того, решение такой задачи сложно и трудоемко.

В связи с этим возникает вопрос о развитии локальных моделей, учитывающих как эффект диффузионного переноса возбужденных молекул, так и отличие поступательных и колебательных температур для ангармонического осциллятора.

1. Рассмотрим смесь двухатомного газа с его атомами. Будем считать, что заселенности поступательных и вращательных степеней свободы локально равновесны, а колебания молекул описываются моделью ангармонического осциллятора Морзе, согласно которой энергия  $\alpha$ -го уровня  $E_\alpha = \alpha(E_1 - (\alpha - 1)\Delta E)$ , где  $E_1$  — колебательный квант первого уровня,  $\Delta E$  — ангармонизм,  $\alpha \leq \beta$ ,  $\beta$  — номер верхнего колебательного уровня,  $E_\beta = Q = E_1^2/4\Delta E$ . Поступательная и колебательная температуры газа могут изменяться поперек пограничного слоя на свою величину. Параметры течения и молекул удовлетворяют условиям

$$kT \ll Q, \tau_{VV} \ll \tau_{VT} \ll \theta \approx \tau, \quad (1.1)$$

В приближении одноквантовых переходов для ангармонического осциллятора Морзе вероятности VV-, VT- и VT'-переходов  $Q_{\alpha+1, \alpha}^{\alpha, \alpha+1}$ ,  $P_{\alpha+1, \alpha}$  и  $P'_{\alpha+1, \alpha}$  могут быть описаны теоретическими зависимостями [2]

$$Q_{\alpha+1, \alpha}^{\gamma, \gamma+1} = (\alpha + 1)(\gamma + 1) Q_{10}^0 e^{-\delta_{VV}|\alpha-\gamma|} \left( \frac{3}{2} - \frac{1}{2} e^{-\delta_{VV}|\alpha-\gamma|} \right)$$

$$Q_{\alpha, \alpha+1}^{\gamma+1, \gamma} = Q_{\alpha+1, \alpha}^{\gamma, \gamma+1} e^{-(\Delta \varepsilon_{\alpha+1} - \Delta \varepsilon_{\gamma+1})}$$

$$P_{\alpha+1, \alpha} = (\alpha + 1) P_{10} e^{\delta_{VT} \alpha}, \quad P_{\alpha, \alpha+1} = P_{\alpha+1, \alpha} e^{-\Delta \varepsilon_{\alpha+1}}$$

$$P'_{\alpha+1, \alpha} = (\alpha + 1) P'_{10} e^{\delta_{VT'} \alpha}, \quad P'_{\alpha, \alpha+1} = P'_{\alpha+1, \alpha} e^{-\Delta \varepsilon_{\alpha+1}}$$

$$\Delta \varepsilon_{\alpha+1} = \varepsilon_{\alpha+1} - \varepsilon_\alpha, \quad \varepsilon_\alpha = E_\alpha/kT$$

Вероятности  $P_{10}$  и  $P'_{10}$  перехода 1-0 для VT- и VT'-обменов и вероятности  $Q_{10}^0$  перехода 1-0, 0-1 при VV-обмене брались согласно рекомендациям обзоров [13, 14], где проанализированы экспериментальные данные для нижних уровней. Для рассматриваемого далее азота приняты следующие значения:

$$E_1/k = 3354 \text{ K}, \quad \Delta E/k = 25,2189 \text{ K}, \quad Q/k = 113200 \text{ K}, \quad \beta = 67,$$

$$\delta_{VT} = \delta_{VV} = 6,8 \text{ T}^{-1/2}, \quad \delta'_{VT} = 5,55 \text{ T}^{-1/2}, \quad Q_{10}^0 = 3,21 \cdot 10^{-7} \text{ T}.$$

$$P_{10} = 0,542 \text{ T}^{1/2} Z(T) \exp(-220 \text{ T}^{-1/3}), \quad Z(T) = (1 - \exp(-E_1/kT))^{-1}$$

$$P'_{10} = 0,181 \text{ T}^{1/2} Z(T) \exp(-180 \text{ T}^{-1/3})$$

Изменение заселенности  $\alpha$ -го уровня в рамках лестничной модели, учиты-

вающей одноквантовые переходы и диссоциацию с верхнего уровня, описывается уравнениями поуровневой кинетики

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = (J_{\alpha+1, \alpha}^{VT} - J_{\alpha, \alpha-1}^{VT}) + (J_{\alpha+1, \alpha}^{VT'} - J_{\alpha, \alpha-1}^{VT'}) + (J_{\alpha+1, \alpha}^{VV} - J_{\alpha, \alpha-1}^{VV}) \quad 1 < \alpha < \beta \quad (1.2)$$

$$\frac{dN_0}{dt} = J_{1,0}^{VT} + J_{1,0}^{VT'} + J_{1,0}^{VV} \quad (1.3)$$

$$\frac{dN_\beta}{dt} = - (J_{\beta, \beta-1}^{VT} + J_{\beta, \beta-1}^{VT'} + J_{\beta, \beta-1}^{VV}) - K_- N_\beta + K_+ N^2 \quad (1.4)$$

$$J_{\alpha+1, \alpha}^{VT} = \nu (P_{\alpha+1, \alpha} N_{\alpha+1} - P_{\alpha, \alpha+1} N_\alpha)$$

$$J_{\alpha+1, \alpha}^{VT'} = \nu' (P'_{\alpha+1, \alpha} N_{\alpha+1} - P'_{\alpha, \alpha+1} N_\alpha)$$

$$J_{\alpha+1, \alpha}^{VV} = \nu N^{-1} \Sigma (Q_{\alpha+1, \alpha}^{\gamma, \gamma+1} N_\gamma N_{\alpha+1} - Q_{\alpha, \alpha+1}^{\gamma+1, \gamma} N_{\gamma+1} N_\alpha)$$

Здесь  $N_\alpha$  — заселенность  $\alpha$ -го уровня;  $N', N = \Sigma N_\alpha$  — концентрации атомов и молекул соответственно;  $\nu, \nu'$  — частоты столкновений молекулы с молекулами и с атомами соответственно;  $\nu_0 = \nu'/\nu = 0,566 N'/N$  — отношение частот столкновений для азота с использованием модели твердых сфер;  $K_- = \nu K_d + \nu' K_d'$  ( $K_d, K_d'$  — вероятности диссоциации с верхнего уровня);  $K_+ = k_r N + k_r' N'$  ( $k_r, k_r'$  — «микроскопические» константы скорости рекомбинации). Константы прямой и обратной реакции связаны соотношениями детального баланса  $k_r' N_{\text{eq}} N_{\text{eq}}'^2 = \nu_{\text{eq}} K_d N_{\text{eq}}$ ,  $k_r' N_{\text{eq}}'^3 = \nu_{\text{eq}}' K_d' N_{\text{eq}}$  (индексом eq отмечены равновесные значения).

Ввиду существенного отличия отношения  $Q_{\alpha+1, \alpha}^{\alpha, \alpha+1}/P_{\alpha+1, \alpha}$  для верхних и нижних уровней в пространственно однородном случае при отсутствии реакции можно получить приближенное решение (1.2)—(1.4) в виде [1]

$$N_\alpha = \begin{cases} NZ_0^{-1} \exp(-E_\alpha/kT) \exp(-\alpha E_1/k(T_1^{-1} - T^{-1})), & \alpha \leq \alpha_* \\ NZ_0^{-1} k_\nu \exp(-E_\alpha/kT), & \alpha \geq \alpha_* \end{cases} \quad (1.5)$$

$$k_\nu = \exp(-E_*/k(T_1^{-1} - T^{-1})), \quad E_* = \alpha_* E_1, \quad Z_0 = \Sigma N_\alpha / N \approx Z(T_1) \quad (1.6)$$

где  $\alpha_*$  — номер граничного уровня, для которого  $J^{VT} + J^{VT'} \approx J^{VV}$ ;  $T_1$  — «эффективная температура первого колебательного уровня», определяемая по отношению населенностей первого и нулевого уровней (совпадает с  $T_\nu$  для модели гармонического осциллятора). Более точный результат можно получить путем численного решения (1.2)—(1.4) с равными нулю левыми частями или аналитически, выделяя переходную область вблизи  $\alpha_*$  [2].

При  $\alpha \leq \alpha_*$  (1.5) совпадает с триноровской функцией распределения, при  $\alpha \geq \alpha_*$  — с бoльцмановской, в которой относительная населенность отличается от равновесной. В [1] отмечается, при  $N \approx N'$  значение  $\alpha_*$  слабо зависит от  $T, T_1$  и  $N'$ . Распределение (1.5) удовлетворяет уравнению (1.3) с погрешностью  $O((J_{1,0}^{VT} + J_{1,0}^{VT'})/J_{1,0}^{VV}) \ll 1$ .

Идущая в газе реакция искажает колебательную функцию распределения преимущественно на верхних уровнях. Так как здесь преобладают VT-обмены и квазистационарное распределение (1.5) отличается от бoльцмановского не зависящим от номера уровня множителем, возмущения функций распределения вследствие реакции в одно- и двухтемпературных приближениях с точностью до этого множителя будут идентичны. При этом макроскопическую двухтемпературную константу диссоциации с точностью до множителя порядка единицы можно записать в виде [1, 2]

$$k_-(T, T_1) = k_-(T) Z(T_1)/Z(T) k_\nu(T, T_1) \quad (1.7)$$

где  $k_*(T)$  — макроскопическая однотемпературная константа скорости диссоциации,  $Z(T_1)$  и  $Z(T)$  — колебательные статсуммы. Входящий в  $k_*$  параметр  $E_*$  определяют теоретически [1, 2] или экспериментально [3].

В пространственно неоднородных течениях конвективные и диффузионные слагаемые могут оказывать заметное влияние на колебательную функцию распределения и, следовательно, на скорость реакции [7—9]. Запишем левую часть (1.2)—(1.4) в виде

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = \frac{\partial N_\alpha}{\partial t} + \nabla(N_\alpha v + j_\alpha)$$

где  $v$  — среднemasсовая скорость смеси, а диффузионный поток  $j_\alpha$  дается соотношением [15]

$$j_\alpha = -Y_\alpha N_0 D' \nabla \frac{N}{N_0} - N D_0 \nabla Y_\alpha$$

$$D_0 = \left( \frac{N}{N_0 D} + \frac{N'}{N_0 D'} \right)^{-1}, Y_\alpha = \frac{N_\alpha}{N}, N_0 = N + N'$$

Здесь  $D, D'$  — коэффициенты самодиффузии молекул азота и бинарной диффузии соответственно,  $N_0$  — суммарная концентрация,  $Y_\alpha$  — относительная населенность.

Будем искать решение системы (1.2)—(1.4) в пространственно неоднородном случае в виде

$$Y_\alpha = F_\alpha Y_\alpha^\circ, \Sigma Y_\alpha^\circ = 1$$

где  $Y_\alpha^\circ$  — квазистационарное решение (1.2)—(1.4), полученное численно при заданном  $T_1$  и  $K_+ = K_- = 0$ . Такое решение близко к (1.5).

Упростим левую часть (1.2)—(1.4), предположив, что наряду с (1.1) справедливы соотношения

$$|\nabla \ln F_\alpha|, |\nabla(N/N_0)| \ll |\nabla \ln Y_\alpha^\circ| \quad (1.8)$$

В этом случае основной вклад при  $\varepsilon_\alpha \gg 1$  дает член  $\nabla^2 Y_\alpha^\circ$ . Учитывая слабое отличие  $Y_\alpha^\circ$  от распределения (1.5), для определения этого члена можно использовать (1.5). В результате для течения в пограничном слое имеем

$$\frac{dN_\alpha}{dt} \approx -N Y_\alpha^\circ F_\alpha D_0 \left( \frac{\partial \ln T}{\partial y} \right)^2 \Phi_\alpha$$

$$\Phi_\alpha = \begin{cases} (\varepsilon_\alpha - \alpha \varepsilon_1 \Lambda_1)^2, & \alpha \leq \alpha_* \\ (\varepsilon_\alpha - \varepsilon_0)^2, & \alpha > \alpha_* \end{cases} \quad (1.9)$$

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_* \Lambda_1, \Lambda_1 = 1 - \frac{T}{T_1} \frac{\nabla \ln T_1}{\nabla \ln T}$$

Для течения в пограничном слое  $0 \leq \Lambda_1 \leq 1$ . При  $T_1 \equiv T$  параметр  $\Lambda_1 = 0$  и аналогично [7—9]  $\Phi_\alpha = \varepsilon_\alpha^2$ . Отличие колебательной температуры от поступательной приводит к уменьшению возмущающего квазиравновесное распределение  $Y_\alpha^\circ$  члена и, следовательно, должно приводить к уменьшению влияния диффузионного переноса возбужденных молекул на скорость диссоциации.

В результате упрощений система уравнений для определения неизвестных функций  $F_\alpha$  примет вид

$$\begin{aligned} -F_\alpha \Phi_\alpha \Delta^2 &= \nu P_{10} \tau [F_{\alpha-1} \alpha e^{\delta \nu T (\alpha-1)} - F_\alpha (\alpha + (\alpha + 1) e^{\delta \nu T} e^{-\Delta \varepsilon_{\alpha+1}}) e^{\delta \nu T (\alpha-1)} + \\ &+ F_{\alpha+1} (\alpha + 1) e^{\delta \nu T} e^{-\Delta \varepsilon_{\alpha+1}}] + \nu' P_{10}' \tau [F_{\alpha-1} \alpha e^{\delta \nu T (\alpha-1)} - F_\alpha (\alpha + (\alpha + 1) \times \end{aligned}$$

$$\times e^{\delta\nu T'} e^{-\Delta\epsilon_{\alpha+1}} e^{\delta\nu T'^{\alpha-1}} + F_{\alpha+1} (\alpha + 1) e^{\delta\nu T'^{\alpha}} e^{-\Delta\epsilon_{\alpha+1}} + \nu Q_{10}^{01} \tau [F_{\alpha-1} \alpha \Sigma B_{\alpha,\gamma}^1 F_{\gamma+1} Y_{\gamma}^0 -$$

$$- F_{\alpha} \alpha \Sigma B_{\alpha,\gamma}^1 F_{\gamma} Y_{\gamma}^0 - F_{\alpha} (\alpha + 1) e^{-\Delta\epsilon_{\alpha+1}} \Sigma B_{\alpha,\gamma}^2 F_{\gamma+1} Y_{\gamma}^0 +$$

$$+ F_{\alpha+1} (\alpha + 1) e^{-\Delta\epsilon_{\alpha+1}} \Sigma B_{\alpha,\gamma}^2 F_{\gamma} Y_{\gamma}^0, \alpha = 1, 2, \dots, \beta - 1$$
(1.10)

$$F_{\beta} \Phi_{\beta} \Delta^2 = \nu P_{10} \tau (F_{\beta-1} - F_{\beta}) \beta e^{\delta\nu T'^{\beta-1}} +$$
(1.11)

$$+ \nu' P_{10}' \tau (F_{\beta-1} - F_{\beta}) \beta e^{\delta\nu T'^{\beta-1}} + \kappa [k_{\nu}^{-1} H_d - F_{\beta}] +$$

$$+ \nu Q_{10}^{01} \tau \beta [F_{\beta-1} \Sigma B_{\beta,\gamma}^1 F_{\gamma+1} Y_{\gamma}^0 - F_{\beta} \Sigma B_{\beta,\gamma}^1 F_{\gamma} Y_{\gamma}^0]$$

$$F_0 = F_1$$

(1.12)

$$\Delta^2 = D_0 \left( \frac{\partial \ln T}{\partial y} \right)^2 \tau, \kappa = (\nu K_d + \nu' K_d') \tau$$

$$\tau = Z(T) (\nu P_{10} + \nu' P_{10}')^{-1}, H_d = \frac{N'^2}{N} \left( \frac{N}{N'} \right)_{\text{eq}}$$

$$B_{\alpha,\gamma}^1 = (\gamma + 1) e^{-\delta\nu\nu|\alpha-\gamma-1|} \left( \frac{3}{2} - \frac{1}{2} e^{-\delta\nu\nu|\alpha-\gamma-1|} \right)$$

$$B_{\alpha,\gamma}^2 = (\gamma + 1) e^{-\delta\nu\nu|\alpha-\gamma|} \left( \frac{3}{2} - \frac{1}{2} e^{-\delta\nu\nu|\alpha-\gamma|} \right)$$

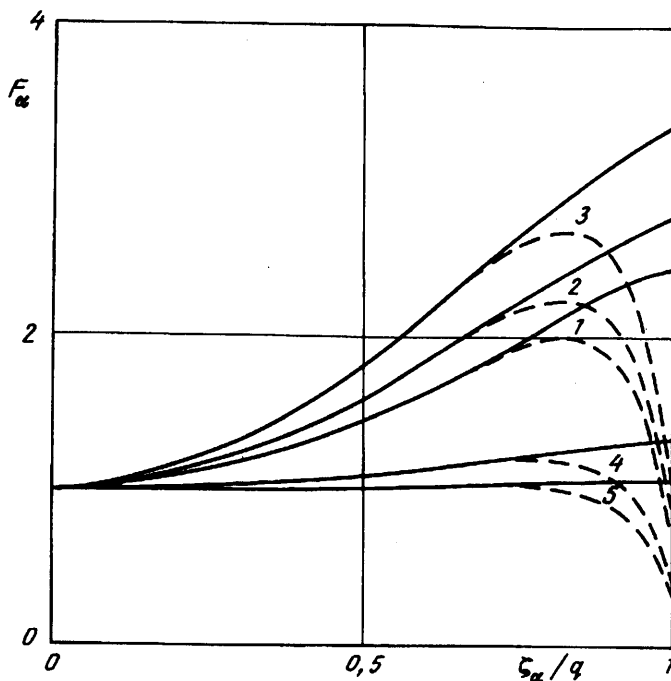
Здесь  $(N/N')_{\text{eq}}$  — отношение равновесных концентраций, определяемое константой равновесия. Параметр  $H_d$  характеризует отклонение концентрации атомов от равновесной, параметр  $\Delta$  — влияние диффузии сильновозбужденных молекул. Он аналогичен использованному в [9] и по порядку величины равен отношению времени релаксации колебательной энергии за счет VT- и VT'-процессов к газодинамическому времени.

В системе (1.10)—(1.12) вместо (1.2) использовано соотношение (1.12), позволяющее получать решение при  $T_1 \neq T$ . Как отмечалось выше, вследствие преобладания VV-обменов на нижних уровнях, такая замена слабо искажает решение. В отличие от [9], в (1.10)—(1.12) опущен ряд малых слагаемых. Согласно расчетам, их учет приводит к изменению функции распределения на верхних уровнях и скорости диссоциации не более чем на 10—15% в интересующем диапазоне изменения параметров.

2. Нелинейная система (1.10)—(1.12) решалась численно. Решение проводилось для  $T = 1000, 3000, 5000$  и  $8000$  К,  $K_d = K_d' = 1$  при различных значениях  $\Delta$ ,  $H_d$ ,  $T_1$  и  $\Lambda_1$  и плотности газа (от  $10^{-3}$  до  $10^{-5}$  г/см<sup>3</sup>). Значение  $\alpha_*$  определялось из условия равенства ухода молекул с этого уровня за счет VV-переходов уходу за счет VT- и VT'-переходов, изменением  $\epsilon_*$  при изменении  $T_1$  пренебрегалось.

Типичные результаты (зависимости  $F_{\alpha}$  от  $\epsilon_{\alpha}/q$ ,  $q = Q/kT$ ) приведены на фиг. 1. Здесь сплошные кривые относятся к  $W \equiv N^{-1} dN/dt = 0$ , штриховые — к  $H_d = 0$ ; кривые 1 соответствуют  $T_1 = T$ , кривые 2 —  $T_1 = 1,2 T$ , кривые 3 —  $T_1 = 1,5 T$ , (для кривых 1—3  $\Lambda_1 = 0$ ); кривые 4 —  $\Lambda_1 = 0,5$ , кривые 5 —  $\Lambda_1 = 0$  (для кривых 4 и 5  $T_1 = T$ ). Температура газа равна 5000 К,  $N' = 0$ ,  $\Lambda \equiv \Delta^2 q^2 = 10$ . Для рассматриваемого примера  $a_* = 19$ ,  $\epsilon_* = 0,563 q$ .

При  $W \neq 0$  отчетливо проявляются две области. Если энергия  $E_{\alpha}$  удовлетворяет неравенствам  $kT \ll E_{\alpha} \ll Q$ ,  $(Q - E_{\alpha}) \gg kT$ , то с увеличением энергии относительная населенность плавно возрастает, причем тем сильнее, чем больше значение  $\Delta$ . При выполнении неравенства  $E_{\alpha} - Q \leq kT$  населенность резко уменьшается, если  $W \neq 0$ . Такой ход зависимости аналогичен изменению  $F_{\alpha}$ , детально рассмотренному в [7—9] и вызывается теми же причинами. Отметим, что при



Фиг. 1

резком уменьшении  $F$  вблизи порога реакции условие  $|\nabla \ln F_\alpha| \ll |\nabla \ln Y_\alpha^\circ|$  нарушается, однако при  $Q \gg kT$  это слабо сказывается на поправке к скорости реакции [7—10].

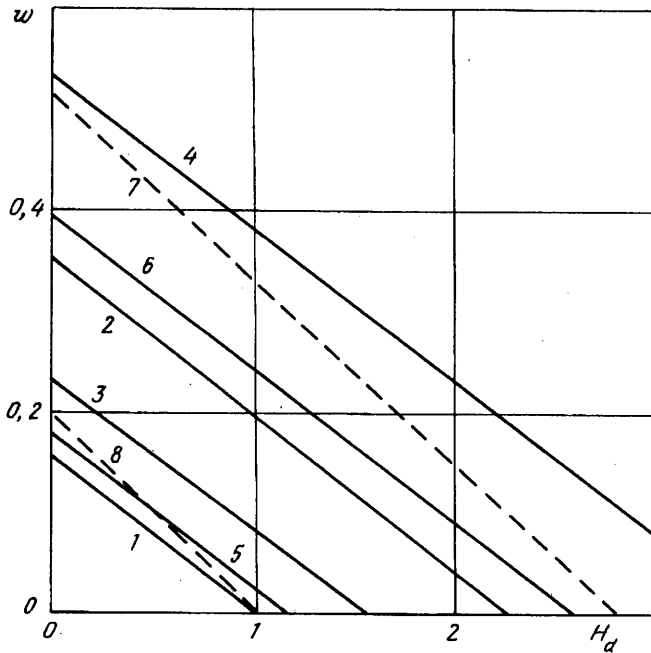
Чем больше значение  $T_1$ , тем больше возмущение функции распределения. Это объясняется теми же причинами, что и формирование триноровского распределения: при  $T_1 > T$  поток молекул на верхние уровни за счет ангармонических VV-обменов больше, чем при  $T_1 = T$ . При  $\Lambda_1 < 1$  происходит резкое уменьшение  $F$ . Причина — резкое уменьшение левых частей (1.10)—(1.12), вызывающих отклонения от  $Y_\alpha^\circ$ . Однако, как будет показано ниже,  $F$  может существенно отличаться от единицы и в этом случае, если значения  $\Lambda = \Delta^2 q^2$  достаточно велики.

Решение (1.10)—(1.12) позволяет по найденной функции распределения определить суммарную скорость реакции. Суммирование (1.2)—(1.4) дает уравнение для изменения числа молекул

$$W \equiv N^{-1} \frac{dN}{dt} = k_d^\circ (H_d - F_\beta), \quad k_d^\circ = \tau^{-1} \kappa Y_\beta^\circ \quad (2.1)$$

где  $k_d^\circ$  — равновесная константа скорости диссоциации. При такой записи отклонение от равновесия описывается изменением  $F_\beta = F_\beta(T, T_1, H_d, v_0, \Delta, \Lambda_1)$ , а значение скорости рекомбинации остается постоянным. Удобно представить (2.1) в виде, аналогичном используемому в макрокинетике, когда константы скорости диссоциации и рекомбинации не зависят от скорости реакции.

В равновесной теории, когда пренебрегают возмущениями колебательной функции распределения,  $F_\beta = 1$ . Учет нарушения функции распределения самой реакцией приводит к появлению возмущения, пропорционального скорости реакции [1, 2]. В то же время учет двухтемпературности [1, 2] и диффузии [7—9] изменяет только скорость диссоциации, но не скорость обратной реакции. В результате слабого влияния нелинейности VV-обмена на населенность верхних



Фиг. 2

уровней аналогично [1, 2] и [7—9] населенность  $F_{\beta}$  можно представить в виде  $F_{\beta} = k_v(T, T_1, v_0) k_{\Delta}^{\circ}(T, T_1, \Lambda, \Lambda_1, v_0) + Wk_w(T, v_0)$ , а уравнение (2.1) — переписать как

$$w \equiv -W/k_d^{\circ} = k_d(T, v_0) (k_v(T, T_1, v_0) k_{\Delta}^{\circ}(T, T_1, \Lambda, \Lambda_1, v_0) - H_d) \quad (2.2)$$

Здесь  $k_d = (1 + k_d^{\circ} k_w)^{-1}$  — поправка на неравновесность,  $k_v$  — поправка на двухтемпературность,  $k_{\Delta}^{\circ}$  — поправка на диффузию.

Справедливость линейной зависимости (2.2) в рассматриваемой задаче подтверждают результаты расчетов, представленные на фиг. 2. Здесь кривые 1, 3, 5 соответствуют  $T_1 = T$ , кривые 2, 4, 6 —  $T_1 = 1,1 T$ ; кривые 1, 2, 8 —  $\Lambda = 0$ , кривые 3—7 —  $\Lambda = 5$ ; кривые 3, 4 —  $\Lambda_1 = 0$ , кривые 5, 6 —  $\Lambda_1 = 0,5$ . Сплошные кривые получены для  $N' = 0$ , штриховые — для  $N'/N \rightarrow \infty$ . Температура газа равна 5000 К.

Из представленных данных видно, что линейный характер зависимости (2.2) и значение неравновесной константы  $k_d$ , определяющей угол наклона, слабо зависят от двухтемпературности и диффузии молекул. Увеличение  $T_1$ , как и рост  $\Lambda$ , приводят к смещению положения равновесия. Увеличение скорости реакции при  $\Lambda_1 > 0$  меньше, чем при  $\Lambda_1 = 0$ . Учет VT'-обмена дает другое значение  $k_d$  и другое смещение положения равновесия (значение  $k_{\Delta}$ ) при  $\Lambda > 0$ . Вследствие этого линейность зависимости  $W(H_d)$  может нарушаться за счет изменения состава газа.

Согласно [9], значение коэффициента  $k_{\Delta}$  при наличии атомов может быть аппроксимировано следующим образом:

$$k_{\Delta}^{\circ} = \frac{k_{\Delta} + v_0 k_{\Delta}'}{1 + v_0}, \quad v_0 = \frac{v'}{v} \quad (2.3)$$

где  $k_{\Delta}$  значение коэффициента при  $N' = 0$ ,  $K_{\Delta}'$  — коэффициент, вычисленный при  $N'/N \rightarrow \infty$ .

3. Итак, задача определения константы скорости диссоциации в рассматриваемом случае сводится к вычислению коэффициентов  $k_d$ ,  $k_w$ ,  $k_\Delta$  и  $k'_\Delta$ .

В пределе диффузионного приближения, справедливом при  $kT \gg E_1$ , возможно приближенное аналитическое решение дифференциального аналога системы (1.10)—(1.12). При этом поправка  $k_\Delta$  для гармонического осциллятора пропорциональна  $\exp(\Lambda/2)$  [7], для ангармонического осциллятора —  $\exp(\Lambda/\gamma_0^2)$  [8] ( $\gamma_0$  — адиабатический фактор). Характер сделанных при выводе этих соотношений допущений, в частности пределы применимости диффузионного приближения, не позволяют напрямую их использовать, однако результаты численного расчета могут быть интерпретированы в виде

$$k_\Delta = \exp(\Lambda f(T, T_1, \Lambda_1)) \quad (3.1)$$

Согласно [7—9], в однотемпературном приближении поправка  $k_\Delta$  зависит от значения функции  $\varphi_\alpha$  (1.9) при  $\alpha = \beta$ , когда левые части (1.10)—(1.12) максимальны. Изменение  $k_\Delta$  при  $\Lambda_1 < 1$  вызывается как уменьшением значения  $\varphi_\alpha$  при  $\alpha = \beta$  в  $(1 - \varepsilon_0/q)^2$  раз, так и изменением зависимости  $\varphi_\alpha$  от  $\alpha$  при фиксированном ее значении при  $\alpha = \beta$ , которое можно учитывать отдельно как функцию  $\Lambda_1$ . В результате функцию  $f$  можно представить в виде, учитывающем ее изменение при  $\alpha = \beta$  и влияние фактора формы

$$f = k_1(T, T_1, \Lambda_1)(1 - \varepsilon_0/q)^2 + k_2(T, \Lambda_1) \quad (3.2)$$

Зависимость коэффициентов  $k_1(T, T_1, \Lambda_1)$ ,  $k_2(T, \Lambda_1)$  от параметра  $\Lambda_1$  можно интерполировать линейными функциями

$$k_1 = k(T) \left( \frac{4}{3} (1 - z) \Lambda_1 + z \right), \quad k_2 = \frac{4}{3} k^\circ(T) \Lambda_1, \quad 0 \leq \Lambda_1 \leq 0,75 \quad (3.3)$$

$$k_1 = k(T), \quad k_2 = 4(k^1(T) - k^\circ(T))(\Lambda_1 - 0,75) + k^\circ(T), \quad 0,75 \leq \Lambda_1 \leq 1$$

$$z(T_1, T) = \frac{z(T_1)}{z(T)} = \left( 1 - \exp\left(\frac{-E_1}{kT_1}\right) \right) \left( 1 - \exp\left(\frac{-E_1}{kT}\right) \right)^{-1}$$

Значения коэффициентов  $k$ ,  $k^1$ ,  $k^\circ$  и коэффициента  $k'$ , определяемого VT'-обменами, при различных температурах приведены в табл. 1.

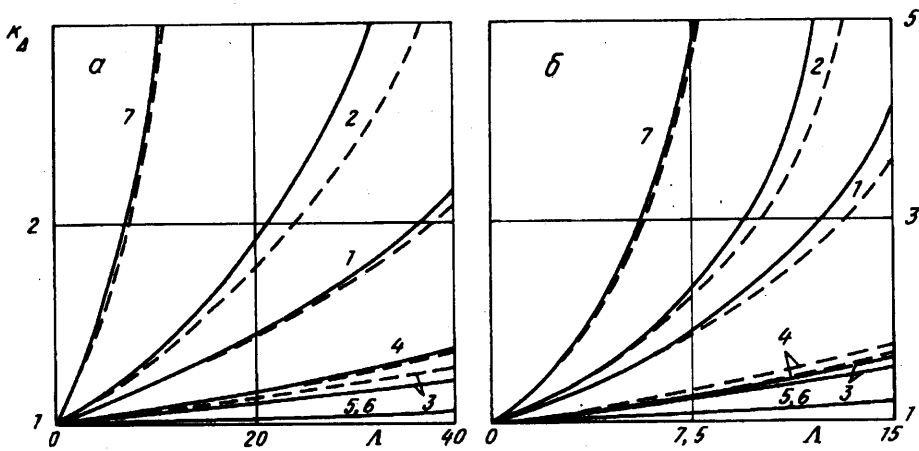
Таблица 1

$T, k$	$k$	$k'$	$k^1$	$k^\circ$
1000	$4,04 \cdot 10^{-4}$	$2,95 \cdot 10^{-2}$	$7,90 \cdot 10^{-7}$	$-4,81 \cdot 10^{-5}$
3000	$1,86 \cdot 10^{-2}$	$1,01 \cdot 10^{-1}$	$-1,41 \cdot 10^{-3}$	$-2,87 \cdot 10^{-3}$
5000	$8,37 \cdot 10^{-2}$	$1,92 \cdot 10^{-1}$	$-1,17 \cdot 10^{-2}$	$-1,68 \cdot 10^{-2}$
8000	$2,36 \cdot 10^{-1}$	$3,35 \cdot 10^{-1}$	$-5,70 \cdot 10^{-2}$	$-6,19 \cdot 10^{-2}$

Коэффициенты  $k$  и  $k'$  уменьшаются с уменьшением температуры, причем уменьшение  $k$  сильнее, чем  $k'$ . Аппроксимация (3.2)—(3.3) дает для  $k_2(T, \Lambda_1)$  минимум при  $\Lambda_1 = 0,75$ , тогда как, согласно расчетам, он лежит в диапазоне 0,6—0,8. Ошибки за счет такого приближения не столь существенны при расчете течения в пограничном слое для холодной поверхности, когда  $\Lambda_1$  близко к единице.

Значения поправки  $k_\Delta$  и ее аппроксимация как функции параметра  $\Lambda$  приведены на фиг. 3, а для  $T = 3000$  К и фиг. 3, б для  $T = 5000$  К; кривые 1, 3, 5 соответствуют  $T_1 = T$ , кривые 2, 4, 6 —  $T_1 = 1,5 T$  (фиг. 3, а) и  $T_1 = 2 T$  (фиг. 3, б), кривые 7 соответствуют VT' обмену; для кривых 1, 2  $\Lambda_1 = 0$ ; 3, 4 —





Фиг. 3

$\Lambda_2 = 0,5$ ; 5, 6 —  $\Lambda_1 = 0,75$ . Сплошные кривые — численное решение, штриховые — аппроксимация согласно (3.1)—(3.3).

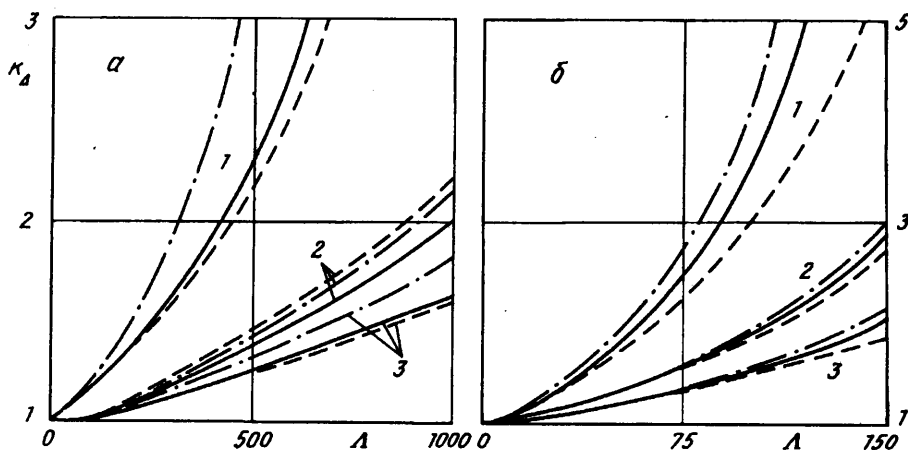
Поправка  $k_\Delta$  и, следовательно, скорость диссоциации возрастают с ростом параметра  $\Lambda$ , причем тем сильнее, чем выше температура. Увеличение  $T_1$  приводит к возрастанию  $k_\Delta$ , а увеличение  $\Lambda_1$  (уменьшение градиента  $T_1$ ) — к заметному снижению. Влияние  $T_1$  при  $\Lambda \geq 0,5$  относительно мало. Анализ такого поведения дан выше. Однако даже при малых значениях  $\Lambda_1$  поправка  $k_\Delta$  может быть немалой (фиг. 4): при существенно больших значениях  $\Lambda$  эффект имеет заметную величину. На фиг. 4, а  $T = 3000$  К, на фиг. 4, б  $T = 5000$  К, кривые 1 соответствуют  $\Lambda_1 = 0,75$ , 2 —  $\Lambda_1 = 0,9$ , 3 —  $\Lambda_1 = 1$ ; сплошные кривые — численное решение при  $T = T_1$ , штрихпунктирные — расчет при  $T_1 = 1,5 T$  (фиг. 4, а) и  $T_1 = 2 T$  (фиг. 4, б), штриховые — аппроксимация согласно (3.1)—(3.3). Точность аппроксимации ухудшается с ростом  $T_1$ .

Вследствие ограниченности используемой модели и возможной неточности использованных констант рассчитанные значения  $k_d$  и  $k_v$  могут рассматриваться только как оценочные. Более точные значения могут быть получены из усовершенствованной модели или экспериментально. Вычисленное значение  $k_\Delta$  дает поправку на учет неравновесности за счет градиента температуры, слабо зависящую от  $k_d$  [7—9]. Поэтому эти значения  $k_\Delta$  могут быть использованы и при других, например определенных экспериментально, значениях  $k_d$ . Для оценки влияния значения  $\epsilon_*$  на величину  $k_\Delta$  были проведены соответствующие расчеты. Рассчитанное значение функции  $f$  (3.2) при  $\Lambda_1 = 1$  для  $\epsilon_* = \text{const}$  [1] и  $\epsilon_* = q - \beta_N$ ,  $\beta_N = 3$  [3] представлены в табл. 2.

Таблица 2

$T, K$	$f(\epsilon_*/q)$	0,6	0,8	1	[3]	$J_{VV}^* = J_{VT}^*$
1000	$f \times 10^5$	1,236	1,041	2,441	2,280	1,251
3000	$f \times 10^4$	8,197	4,060	7,752	5,775	4,759
5000	$f \times 10^3$	3,60	1,47	2,44	1,55	4,34
8000	$f \times 10^2$	1,12	0,424	0,623	0,424	4,37

Из представленных данных видно, что изменение  $\epsilon_*/q$  заметно изменяет значение  $f$ , при этом изменение коэффициентов  $k^1$  и  $k^2$  еще более существенно. Таким образом, учет положения  $\alpha_*$  влияет на поправку к скорости диссоциации,



Фиг. 4

поэтому при использовании той или иной макроскопической двухтемпературной модели [1—3] нужно пользоваться соответствующими ей данными для поправки  $k_{\Delta}$ .

При  $\varepsilon_* = q$  в двухтемпературной константе диссоциации (1.6)—(1.7) остается экспоненциальная зависимость только от колебательной температуры, так как в этом случае, согласно (1.5), населенность верхнего уровня, с которого в данной модели происходит диссоциация, в пространственно-однородном случае зависит от  $T$  неэкспоненциально. Поправку  $k_{\Delta}$  (3.1)—(3.2) при этом можно записать в виде

$$k_{\Delta} = \exp \left( D_0 \tau Q k^{-1} \left( k_1 \left( \frac{\partial \ln T_1}{\partial y} \right)^2 / T_1^2 + k_2 \left( \frac{\partial \ln T}{\partial y} \right)^2 \right) T^{-2} \right)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  аппроксимируются согласно (3.3). Интересно отметить, что  $k_{\Delta}$  при достаточно больших значениях  $(\partial \ln T / \partial y)^2 T^{-2}$  может существенно превышать единицу даже при  $\nabla T_1 = 0$ . Это объясняется тем, что населенность более низких уровней, в частности  $\alpha_*$ , является функцией двух температур, так что диффузия молекул, возникающая вследствие пространственной неоднородности  $Y_{\alpha}^{\circ}$ , и в этом случае приводит к изменению колебательной функции распределения и скорости диссоциации.

Таким образом, в двухтемпературном пограничном слое локальная поправка к скорости диссоциации, обусловленная диффузией высокоэнергетичных молекул, зависит от поступательной и колебательной температур и их градиентов. Учет двухтемпературности пограничного слоя ослабляет влияние диффузии на скорость диссоциации. С уменьшением градиента колебательной температуры поправка уменьшается, однако отлична от единицы и может иметь заметное значение при достаточно больших градиентах поступательной температуры. Полученные результаты позволяют использовать двухтемпературные константы (1.3)—(1.6) [1—3] с поправкой (3.1)—(3.3) для расчета течения в пограничном слое при выполнении условия (1.8).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-01-16407).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов Н. М. Кинетика мономолекулярных реакций. М.: Наука, 1982. 221 с.
2. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980. 512 с.
3. Кривоносова О. Э., Лосев С. А., Наливайко В. П., Мукошеев Ю. К., Шаталов О. П. Рекомендуемые данные о константах скорости химических реакций между молекулами, состоящими из атомов N и O//Химия плазмы. М.: Энергоатомиздат, 1987. Вып. 14. С. 3—31.
4. Людвиг Т., Хейль М. Теория пограничного слоя с диссоциацией и конденсацией//Проблемы механики/Под ред. Х. Драйдена и Т. Кармана. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. Вып. 4. С. 39—99.
5. Жданов В. М., Скачков П. П. Уравнения переноса в химически реагирующих неоднородных газах. Учет внутренних степеней свободы//Изв. АН СССР. МЖГ. 1974. № 4. С. 125—132.
6. Колесниченко Е. Г., Лосев С. А. Кинетика релаксационных процессов в движущихся средах//Химия плазмы. М.: Атомиздат, 1979. Вып. 6. С. 209—229.
7. Макашев Н. К. О влиянии движения газа на кинетику реакций колебательно-возбужденных молекул//Изв. АН СССР. МЖГ. 1984. № 6. С. 100—105.
8. Макашев Н. К., Страхов Л. С. Термическая диссоциация ангармонических осцилляторов в пограничном слое//Изв. АН СССР. МЖГ. 1987. № 5. С. 130—136.
9. Носик В. И. Неравновесная термическая диссоциация двухатомных молекул с учетом VV-, VT- и VT'-обменов//Изв. РАН. МЖГ. 1994. № 1. С. 171—179.
10. Макашев Н. К. Неравновесная диссоциация двухатомных молекул в течениях с конвективным и диффузионным переносом частиц. Изв. АН СССР. МЖГ. 1985. № 6. С. 147—153.
11. Носик В. И. О влиянии неравновесной диссоциации на течение в пограничном слое. Изв. РАН. МЖГ. 1995. № 4. С. 168—178.
12. Дорошенко В. М., Кудрявцев Н. Н., Новиков С. С., Сметанин В. В. Влияние на теплопередачу образования колебательно-возбужденных молекул азота при рекомбинации атомов в пограничном слое//Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. С. 1131—1134.
13. Дорошенко В. М., Кудрявцев Н. Н., Сметанин В. В. Равновесность внутренних степеней свободы молекул и атомов при гиперзвуковых полетах в верхней атмосфере//Теплофизика высоких температур. 1991. Т. 29. № 5. С. 1013—1027.
14. Дмитриева И. К. Анализ и оценка согласованности данных по времени и константам скорости колебательной релаксации молекул азота и кислорода. Минск, 1987. 31 с. Препринт ин-та тепло- и массообмена № 11.
15. Галкин В. С., Макашев Н. К. Вычисление переносных свойств многоатомных газов при произвольной неравновесности течения//Журн. вычисл. математики и мат. физики. 1989. Т. 29. № 6. С. 867—877.

Москва

Поступила в редакцию  
22.IX.1994