

УДК 533.6.011.8

© 1996 г. О.Г. БУЗЫКИН, В.И. НОСИК

К МОДЕЛИРОВАНИЮ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ДИССОЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Предложена модель поуровневой колебательной кинетики, согласующаяся с экспериментальными данными по диссоциации N_2 за ударной волной. Проведен анализ колебательно-диссоционного взаимодействия при макроскопическом описании на основе различных двухтемпературных моделей и на основе предложенной модели в пространственно-однородном случае при скачкообразном изменении температуры.

Полное и последовательное описание химических реакций должно учитывать широкий спектр элементарных процессов. Вступить в реакцию, вообще говоря, могут молекулы, находящиеся на произвольных колебательном и вращательном уровнях основного или электронно-возбужденного состояний. Сечения реакции зависят от скоростей молекул и их квантового состояния. Для химически реагирующего неоднородного газового потока распределение молекул по внутренним степеням свободы вследствие реакции и внешних факторов неравновесно. Отклонение функций распределения от равновесных определяется в том числе вероятностями одно- и многоквантовых поступательно-вращательно-колебательно-электронных переходов.

Естественно желание упростить задачу. Принято считать, что наибольшее влияние на скорость реакции оказывает распределение молекул по колебательным уровням. Для условий, когда реализуются квазистационарные распределения, возможно макроскопическое описание [1, 2]. Макроскопическая константа скорости реакции получается суммированием констант скоростей соответствующих элементарных процессов по неравновесным функциям распределения. При достаточно малых временах колебательной релаксации при макроскопическом описании учитывают неравновесность, обусловленную нарушением функции распределения за счет самой реакции [1, 2]. При сильном отклонении от равновесия вследствие различия колебательных и поступательных температур применяют двухтемпературные модели [1–6].

Однако в неоднородных течениях газа функции распределения молекул по внутренним степеням свободы могут существенно отличаться от равновесных или квазиравновесных, причем характер их возмущения определяется типом и параметрами течения. Это может приводить к значительным отклонениям констант скорости реакций, механизм которых включает в себя взаимодействие с внутренними степенями свободы, от констант, определенных в других условиях. Поэтому неудивительно, что расхождение между теорией и экспериментом, а также разными экспериментальными данными лежит в пределах порядка величины, а в некоторых случаях достигает трех порядков. Для современного состояния проблемы, строго говоря, необходимо использовать свой набор констант для каждой газодинамической модели и типа течения (течение в пограничном слое, течение за ударной волной, течение в вязком ударном слое и др.). Это обстоятельство не всегда учитывают, например, используя константы Парка, определенные в течении за ударной волной, для расчета течения в пограничном или вязком ударном слое.

Кроме того, распространенные макроскопические модели диссоциации описывают неравновесную диссоциацию в тех случаях, когда несущественны конвективные и диффузионные члены в левых частях уравнений поуровневой кинетики. Такая ситуация

имеет место в неподвижном газе и в течении за ударной волной. В пограничном же слое влияние отмеченных членов может быть значительным. Учет этих членов приводит к появлению зависимости макроскопической скорости диссоциации от градиентов макропараметров, причем для высокопороговых реакций диффузионный перенос сильно возбужденных молекул может существенно изменить макроскопическую константу скорости диссоциации даже при малых временах колебательной релаксации [7–9].

Более точный результат может дать использование приближения поуровневой колебательной кинетики. Существуют различные подходы к моделированию диссоциации в таком приближении [10–12].

Для определения макроскопической константы скорости реакции, как и для описания хода реакции в приближении поуровневой колебательной кинетики, необходимы сведения о распределении вероятности реакции и вероятности колебательных переходов по уровням. Такая задача в настоящее время все еще остается нерешенной в полном объеме. Определенная ясность есть в нахождении вероятности одноквантовых переходов. С вероятностями многоквантовых переходов, в том числе в непрерывный спектр, ситуация хуже. Квантовый подход требует громоздких численных расчетов, результаты которых чувствительны к виду плохо известных вблизи порога диссоциации потенциалов взаимодействия. Известны попытки описания вероятностей переходов в непрерывный спектр в классическом или полуклассическом приближении, однако не ясна точность таких расчетов. Относительно простые выражения получаются в импульсном неадиабатическом приближении. Очевидно, что такое приближение неприменимо для верхних колебательных уровней, когда переход в непрерывный спектр может происходить при значительно меньшей, чем энергия диссоциации, кинетической энергии сталкивающихся частиц. Итак, существует большое многообразие подходов и методов учета распределения вероятности диссоциации по колебательному спектру, практически общепризнанным является лишь утверждение о преимущественной диссоциации молекул с верхних колебательных уровней.

В такой ситуации представляет интерес попытка описания диссоциации на микроскопическом уровне с использованием тех теоретических данных по вероятностям VV- и VT-обменов, которые не подвергаются сомнению большинством исследователей и подтверждены экспериментально, и подбора недостающих данных – прежде всего по распределению вероятности диссоциации по колебательному спектру – из сопоставления с расчетами с использованием экспериментально измеренных констант. Проблема исследования механизмов диссоциации в приближении поуровневой колебательной кинетики и сравнению результатов с макроскопическим описанием посвящена настоящая работа.

1. Ограничимся рассмотрением диссоциации двухатомного газа, разбавленного инертным газом и продиссоциировавшими атомами. Распределения по поступательным и вращательным степеням свободы будем считать равновесными, для описания колебательных степеней свободы используем модель ангармонического осциллятора Морзе, согласно которой энергия i -го уровня $E_i = i(E_1 - (i - 1)\Delta E)$, где E_1 – колебательный квант первого уровня, ΔE – ангармонизм, $i \leq i_m$, i_m – номер верхнего колебательного уровня, $E_{i_m} = Q = E_1^2 / 4\Delta E$.

Константы скорости одноквантовых колебательных VV- и VT-переходов $k_{i+1,i}^{j,j+1}$, $k_{i+1,i}^k$, полученные на основе обобщения теории Шварца – Славского – Герцфельда, предложенного в [1], запишем в виде

$$k_{i+1,i}^{j,j+1} = (i+1)(j+1)k_{10}^{01} e^{-\delta_{VV}|i-j|} \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2} e^{-\delta_{VV}|i-j|} \right), \quad k_{i+1,i}^{j+1,j} = k_{i+1,i}^{j,j+1} e^{-(\Delta E_{i+1} - \Delta E_{j+1})}$$

$$k_{i+1,i}^k = (i+1)k_{10}^k e^{i\delta_{VT}^k}, \quad k_{i+1,i}^k = k_{i+1,i}^k e^{\Delta E_{i+1}}$$

$$\Delta E_{i+1} = \varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i, \quad \varepsilon_i = E_i / kT$$

Здесь верхний индекс $k = 0, 1, 2$ относится к молекулам, атомам и инертному разбавителю соответственно. Константы скорости k_{10}^k перехода 1-0 для VT-обменов и константы скорости k_{01}^{01} 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 и аргона в выбранной модели приняты следующие значения:

$$\begin{aligned}
 E_1/k &= 3354 \text{ K}, \quad \Delta E/k = 25,2189 \text{ K}, \quad Q/k = 113200 \text{ K}, \quad i_m = 67 \\
 \delta_{VT}^0 &= \delta_{VV} = 6,8 \text{ T}^{-1/2}, \quad \delta_{VT}^1 = 5,55 \text{ T}^{-1/2}, \quad \delta_{VT}^2 = 7,38 \text{ T}^{-1/2} \\
 k_{10}^{01} &= 4,8 \cdot 10^{-18} \text{ T}^{3/2} \text{ см}^3 / \text{с} \\
 k_{01}^0 &= 8,11 \cdot 10^{-12} \text{ TZ}(T) \exp(-220T^{-1/3}) \text{ см}^3 / \text{с} \\
 k_{01}^1 &= 1,52 \cdot 10^{-12} \text{ TZ}(T) \exp(-180T^{-1/3}) \text{ см}^3 / \text{с} \\
 k_{01}^2 &= 1,88 \cdot 10^{-11} \text{ TZ}(T) \exp(-240T^{-1/3}) \text{ см}^3 / \text{с} \\
 Z(T) &= (1 - \exp(-E_1 / kT))^{-1}
 \end{aligned} \tag{1.1}$$

Запишем уравнения поуровневой колебательной кинетики с учетом одноквантовых переходов и диссоциации с произвольного колебательного уровня в виде

$$\begin{aligned}
 \frac{dN_i}{dt} &= \sum_{k=0}^2 (J_{i+1}^k - J_i^k) + (J_{i+1}^{VV} - J_i^{VV}) + \sum_{k=0}^2 (k_{ri}^k (N^1)^2 N^k - k_{fi}^k N_i N^k) \\
 J_i^k &= k_{i,i-1}^k N_i N^k - k_{i-1,i}^k N_{i-1} N^k \\
 J_i^{VV} &= \sum_j (k_{i,i-1}^{j,j+1} N_i N_j - k_{i-1,i}^{j+1,j} N_{i-1} N_{j+1})
 \end{aligned} \tag{1.2}$$

Здесь N_i – заселенность i -го уровня; N^k , $k = 0, 1, 2$ – концентрация молекул, атомов и инертного разбавителя соответственно; k_{fi}^k и k_{ri}^k – константы скорости диссоциации и рекомбинации с i -го уровня. Предполагается, что уровневые константы скорости прямой и обратной реакций k_{fi}^k и k_{ri}^k связаны, согласно принципу микроскопической обратимости, соотношением $k_{fi}^k Y_i^0(T) = k_{ri}^k k_e(T)$, где $k_e(T)$ – макроскопическая константа равновесия, $Y_i^0(T)$ – равновесное больцмановское распределение.

Константа равновесия $k_e(T)$ [15] аппроксимировалась в виде

$$k_e(T) = 4\rho_d m_0^{-1} \exp(-Q / kT), \quad \rho_d = 3,702 T^{1/2} Z(T)^{-1} \text{ г/см}^3 \tag{1.3}$$

где m_0 – масса молекулы азота, $Z(T)$ определено соотношением (1.1).

Для уровневых констант скорости диссоциации использовались два варианта модели. В первом из них принято, что уровневые константы диссоциации имеют вид

$$k_{fi}^k = s\sigma^k g^k \exp\left(\frac{E_i}{kT}\right) \exp\left(\frac{E_i}{kU^k(T)}\right) \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \tag{1.4}$$

во втором

$$k_{fi}^k = C^k(T) k_f^k(T) Z(T)^{-1} \exp\left(\frac{E_i}{kT} + \frac{E_i}{U}\right) \left(\sum_{i=0}^{i_m} \exp\left(\frac{E_i}{U}\right)\right)^{-1} \tag{1.5}$$

Здесь σ^k – газокинетическое сечение столкновения, g^k – относительная скорость сталкивающихся частиц, $k_f^k(T)$ – макроскопическая константа скорости диссоциации.

Параметры $U^k(T)$ и U аналогичны использованному в [3] параметру U , введенному для учета предпочтительной диссоциации с верхних уровней. В отличие от [3] колебательная функция распределения не предполагается равновесной.

Аналогично теории активных столкновений в первом варианте модели предполагалось, что сечение диссоциации на нулевом уровне в s раз меньше газокинетического, оцененного по модели твердых сфер. В расчетах принято $s = 0,1$ и $0,03$. Для каждого из этих значений подбирались значения $U^k(T)$, $k = 0, 1, 2$.

Во втором варианте модели принято, что $U = \text{const}$, а значения $C^k(T)$ подбирались. Расчеты проводились для $U = Q/3$ и $Q/6$.

2. Параметры C^k и U^k подбирались таким образом, чтобы обеспечить наилучшее совпадение с результатами расчетов по макроскопической модели при скачкообразном повышении температуры в замкнутом объеме. Макроскопическое решение получалось путем решения системы уравнений

$$\frac{dN^0}{dt} = R_r - R_f, \quad R_r = \sum_{k=0}^2 k_r^k (N^1)^2 N^k, \quad R_f = \sum_{k=0}^2 k_f^k N^0 N^k$$

$$\frac{dE_V}{dt} = \frac{E_V^0(T) - E_V}{\tau_{VT}} - (E_f(T, T_V) - E_V) R_f + (E_r(T, T_V) - E_V) R_r,$$

$$T = \text{const}$$

где E_V – средняя колебательная энергия молекулы, $E_V^0(T)$ – ее равновесное значение, R_f, R_r – скорости прямой и обратной реакции, $E_f(T, T_V), E_r(T, T_V)$ – средняя энергия молекулы, теряемая колебательными степенями свободы при диссоциации или получаемая ими при рекомбинации.

Время колебательной релаксации τ_{VT} бралось согласно аппроксимации Милликена – Уайта. Макроскопические константы скорости диссоциации представлялись в виде $k_f^i(T) V(T, T_V)$. Для однетемпературных составляющих макроскопических констант $k_f^i(T)$ использованы константы Парка [5] при $T_V = T$, которые фактически являются осреднением экспериментальных данных разных авторов

$$k_f^0 = 7,0 \cdot 10^{21} T^{-1,6} N_a^{-1} \exp(-Q/kT), \quad k_f^1 = 3,0 \cdot 10^{22} T^{-1,6} N_a^{-1} \exp(-Q/kT) \quad (2.1)$$

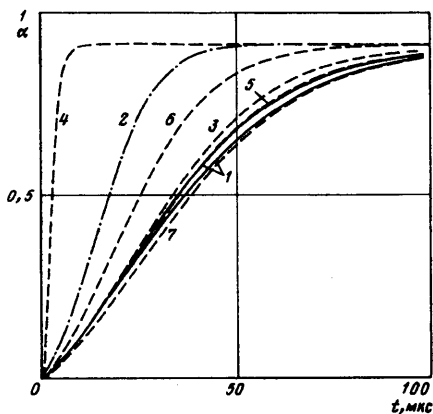
$$k_f^2 = 3,0 \cdot 10^{21} T^{-1,6} N_a^{-1} \exp(-Q/kT)$$

где N_a – число Авогадро.

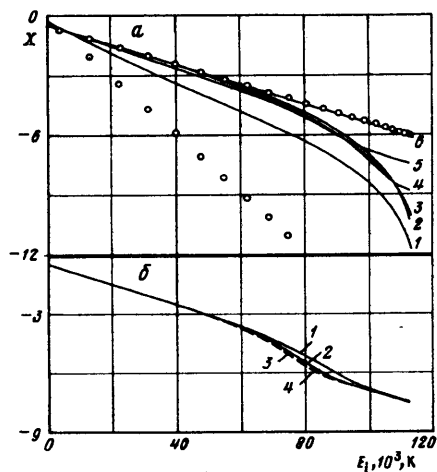
Константа скорости рекомбинации определялась согласно (1.3) и (2.1).

При подборе параметров C^k и U^k использовалась двухтемпературная поправка Парка, а также аналогично [5] было принято, что $E_f(T, T_V) = E_r(T, T_V) = Q - kT$.

Типичные результаты расчетов с подобранными значениями C^k и U^k представлены на фиг. 1, где приведено изменение степени диссоциации азота без инертного разбавителя со временем при скачкообразном изменении температуры с 3000 до 9000 К. Сплошные кривые 1 – поуровневая кинетика, штрихпунктирная кривая 2 – расчет по однетемпературной модели с константами (2.1), штриховые – двухтемпературные модели (кривая 3 – модель [3], 4 – [4], 5 – [5], 6 – [6]). При расчете кривых 3, 5, 6 поправки на двухтемпературность $V(T, T_V)$ и значения $E_f(T, T_V)$ и $E_r(T, T_V)$ брались согласно оригинальным моделям [3, 5, 6]. Кривая 4 рассчитана по данным работы [4], где $V(T, T_V) = \exp[-(Q/k - 3T)(1/T_V - 1/T)]$; k_f^0 бралась по формуле (22) [4], $k_f^1 = 4k_f^0$; $k_f^2 = k_f^0$; $E_f(T, T_V) = E_r(T, T_V) = Q - 3kT$; постоянная времени колебательной релаксации азота для всех компонентов вычислялась по формулам (30), (34), (35), (37) [4], использовались также аппроксимации для константы равновесия и энтальпии



Фиг. 1



Фиг. 2

Фиг. 1. Изменение степени диссоциации азота со временем при скачкообразном увеличении температуры с 3000 до 9000 К (две сплошные кривые ограничивают диапазон вариаций для всех рассмотренных вариантов поуровневой модели)

Фиг. 2. Логарифм относительной населенности колебательных уровней $X = \lg(N_i/N)$ в различные моменты времени после скачкообразного увеличения температуры для варианта (1.4) при $U = Q/3$ (а) и в один и тот же момент для разных вариантов модели (б)

азота из [4]. Кривая 7 представляет модель [4], в которой для времени колебательной релаксации использована аппроксимация Милликена – Уайта, а константы $k_f^i(T)$ взяты согласно (2.1).

Видно, что учет двухтемпературности для данных условий существен (ср. кривые 2–7). Различные двухтемпературные модели дают близкие результаты (за исключением модели [6] (кривая б) и оригинальной модели [4] (кривая 4)). Различные варианты модели поуровневой кинетики при соответствующим образом подобранных значениях параметров слабо отличаются друг от друга и от "эталонной" модели. Причина этого – слабое отличие функций распределения и распределения скоростей реакций по спектру друг от друга.

Относительная населенность в различные моменты времени для модели (1.4) при $U = Q/3$ приведена на фиг. 2, а (кривая 1 – $t = 0,3$ мкс, 2 – 1 мкс, 3 – 3 мкс, 4 – 10 мкс, 5 – 30 мкс, 6 – 100 мкс, точками показано начальное и конечное больцмановские распределения). При временах, больших времени колебательной релаксации (≈ 3 мкс в рассматриваемом случае), режим квазистационарный, так что применимость макроскопического описания правомерна. При этом на нижних уровнях распределение близко к триноровскому с колебательной температурой, отличной от поступательной. Населенность же верхних уровней близка к больцмановской с поступательной температурой. В средней части спектра происходит переход от триноровского к больцмановскому распределению.

Функции распределения, полученные при разных значениях параметров, близки друг к другу (фиг. 2, б). Здесь сплошные кривые 1 и 2 – модель (1.4) при $U = Q/3$ и $Q/6$ соответственно, штриховые кривые 3 и 4 – модель (1.5) при $s = 0,1$ и $0,03$, $t = 30$ мкс. Такое совпадение объясняется тем, что несмотря на отличия в распределении вероятности диссоциации по колебательному спектру, небольших изменений функций распределения оказывается достаточно для получения близких распределений скорости диссоциации по спектру.

Результаты расчетов по подбору параметров могут быть аппроксимированы функциями

$$C^k(T) = -A_1^k + A_2^k T \cdot 10^{-4}, \quad U^k(T) = Q(B_1^k - B_2^k T \cdot 10^{-4})^{-1}$$

Значения коэффициентов A_i^k и B_i^k представлены ниже

s	A_1^0	A_2^0	A_1^1	A_2^1	A_1^2	A_2^2
0,1	6,19	3,77	8,85	0,56	4,92	4,57
0,03	8,01	3,09	11,18	0,66	6,77	3,82
U	B_1^0	B_2^0	B_1^1	B_2^1	B_1^2	B_2^2
3	0,0271	0,655	0,0711	0,903	0,0039	0,533
6	0,307	3,08	0,783	5,31	0,151	2,27

Этими аппроксимациями можно пользоваться в температурном диапазоне 1500–9000 К. Отметим, что значения C^k заметно отличаются от единицы, так что учет отклонения колебательных функций распределения от больцмановских важен.

Подобранные таким образом константы согласуются с экспериментальными данными, полученными в ударных трубах. Аналогично Парку [5] для сравнения использовались эксперименты 60–70-х годов, ставшие классическими. Для детального сравнения были отобраны эксперименты за прямой ударной волной [16, 17], где поле течения менее искажено. Сравнение проводилось с измеряемыми в эксперименте величинами. Константы, рекомендуемые на основе результатов [4], относящиеся к более высоким температурам, плохо описывают данные [16, 17]. Возможная причина такого расхождения – оригинальная методика обработки результатов измерений, использованная в [4] без оценки чувствительности результата к небольшим изменениям исходных данных.

Для течения за прямой ударной волной в системе координат, связанной со скачком, задача стационарна и $d/dt = ud/dx$. В этом случае система (1.2) решалась численно методом Гира с учетом законов сохранения массы, импульса и энергии

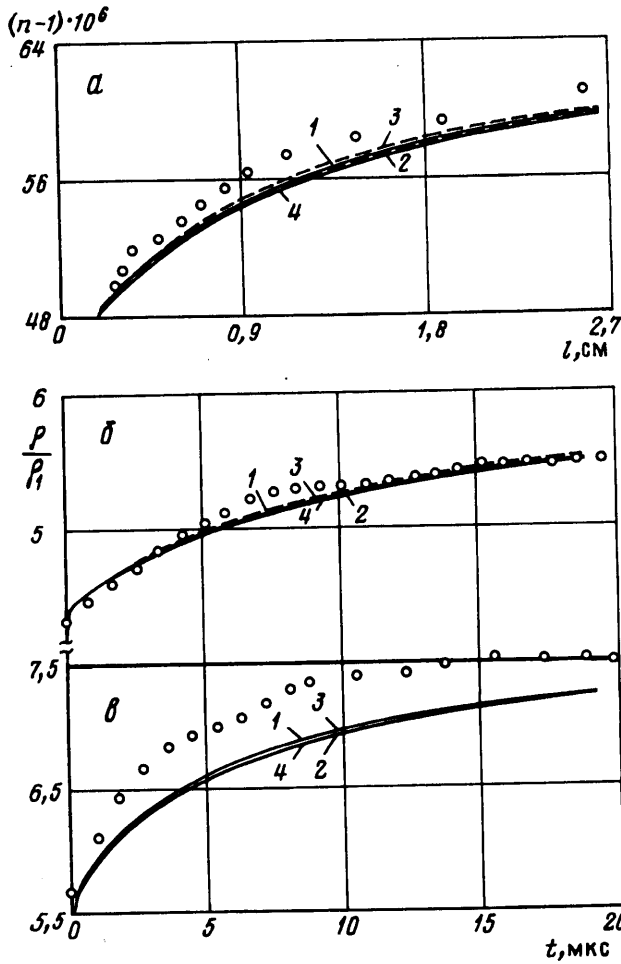
$$\rho u = \text{const}$$

$$\rho u^2 + p = \text{const}$$

$$H = \sum_{k=0}^2 \alpha_k (c_p^k T + H_0^k) + \sum_{i=0}^{im} \frac{\alpha_i E_i N_i^0}{N^0 m_0} + \frac{u^2}{2} = \text{const}$$

где ρ , u , p и H – плотность, среднemasсовая скорость, давление и энтальпия единицы массы смеси, α_k – относительные массовые концентрации компонент, c_p^k – удельные теплоемкости, H_0^k – энтальпия образования.

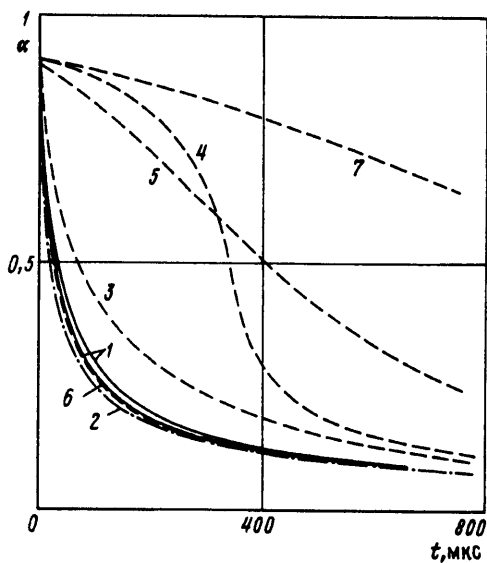
Типичные результаты расчетов для экспериментов [16] приведены на фиг. 3, а в виде отношения показателя преломления газа к показателю преломления перед ударной волной и для экспериментов [17] – на фиг. 3, б, в в виде аналогичного отношения плотности. Режимы экспериментов: относительная объемная концентрация азота в аргоне 15,5, 15 и 50% соответственно; начальное давление 29,3, 20,1 и 10 торр; начальная температура 292,5 и 296 ± 2 К; скорость ударной волны 3740 м/с (фиг. 3, а), число Маха – 10 и 11,15 (фиг. 3, б, в). Точками показаны экспериментальные значения, сплошными кривыми – расчет по второй модели (1.5) при $U = Q/3$ (кривая 1) и $U = Q/6$ (кривая 2), штриховыми кривыми – расчеты по первой модели (1.4) при $s = 0,1$ (кривая 3) и $s = 0,03$ (кривая 4).



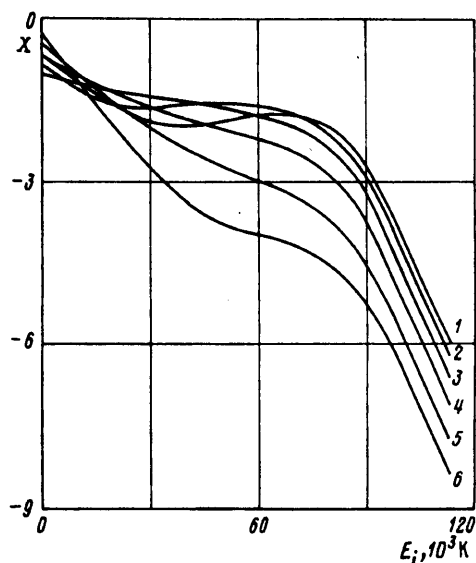
Фиг. 3. Отношение показателей преломления газа за и перед ударной волной для экспериментов [16] (а) и аналогичное отношение плотностей газа для экспериментов [17] (б, в)

Расхождение расчетных и экспериментальных данных несколько превышает заявленную авторами экспериментов абсолютную ошибку измерений. Так, в работе [17] допускается абсолютная ошибка 4%, в [16] – до 2%, а в случае, показанном на фиг. 3, в, различие расчета с экспериментом достигает 6%. Вместе с тем в работе [17] рекомендуется сопоставлять форму, а не абсолютные значения распределений плотности. Если проанализировать графики, приведенные в работе [5], то можно прийти к выводу, что так же поступал и Парк. В рассматриваемом случае среднеквадратичные отклонения формы расчетных и экспериментальных зависимостей не превышают 1%, т.е. меньше относительной ошибки измерений [16, 17]. Как и в случае скачкообразного изменения температуры, расчеты по четырем вариантам модели поуровневой кинетики различаются между собой незначительно. Таким образом, однозначный выбор модели и дальнейшее уточнение ее параметров на базе рассмотренных экспериментальных данных не представляется возможным.

3. На основе предложенной модели были рассчитаны процессы рекомбинации и колебательной релаксации в неподвижном газе при внезапном скачкообразном понижении температуры. Типичные результаты таких расчетов – изменение со временем степени диссоциации – и сравнение с макроскопическим описанием для диссоциации



Фиг. 4



Фиг. 5

Фиг. 4. Изменение степени диссоциации неразбавленного азота со временем при скачкообразном понижении температуры с 9000 до 3000 К (две сплошные кривые ограничивают диапазон для всех рассмотренных вариантов поуровневой модели)

Фиг. 5. Логарифм относительной населенности колебательных уровней $X = \lg(N_i/N)$ в различные моменты времени для варианта модели (1.4) при $U = Q/3$ при понижении температуры

чистого азота приведены на фиг. 4 в случае понижения температуры с 9000 до 3000 К. Обозначения аналогичны обозначениям на фиг. 1: сплошные кривые 1 – поуровневая кинетика, штрихпунктирная кривая 2 – расчет по однотемпературной модели с константами (2.1), штриховые – двухтемпературные модели (кривая 3 – модель [3], 4 – [4], 5 – [5], 6 – [6], 7 – модифицированная модель [4]).

Из представленных результатов видно, что хотя при повышении температуры макроскопическое описание [5] и описание с помощью поуровневой колебательной кинетики дают близкие результаты, при понижении температуры отличия существенны. При резком уменьшении температуры двухтемпературное макроскопическое и поуровневое описание заметно отличаются, за исключением модели [6] (кривая 6), которую авторы модели не рекомендуют к использованию в течениях с уменьшением температуры. Эта модель, так же как и однотемпературная модель (кривая 2), давая наибольшее отличие от поуровневого описания при повышении температуры, при уменьшении температуры дает результаты, близкие к поуровневому описанию. Однако такое соответствие не дает гарантий того, что в течениях с диффузионным переносом или в течениях, где возможно как повышение, так и понижение температуры, результаты также будут различаться незначительно. Двухтемпературные модели [5] (кривая 5) и модифицированная модель [4] (кривая 7), дающие близкие друг к другу и к поуровневой кинетике результаты при повышении температуры, при понижении температуры существенно различаются. Причины совпадения решения для различных моделей поуровневой кинетики аналогичны изложенным выше.

Функции распределения для модели (1.4) при $U = Q/3$ в различные моменты времени приведены на фиг. 5 (кривая 1 – $t = 1$ мкс, 2 – 3 мкс, 3 – 10 мкс, 4 – 30 мкс, 5 – 100 мкс, 6 – 300 мкс). В отличие от случая повышения температуры квазистационар-

ного распределения нет. В начальные моменты времени наблюдается инверсная заселенность верхних уровней. Как и в случае возрастания температуры, на верхних уровнях распределение бoльцмановское. В средней части спектра наблюдается плато.

Таким образом, различные варианты модели поуровневой колебательной кинетики, учитывающей предпочтительную диссоциацию с верхних колебательных уровней, при соответствующем подборе параметров дают близкие результаты как для функции распределения, так и для макроскопических величин. Несмотря на некоторое различие в распределении скорости диссоциации по спектру, макропараметры также отличаются слабо. Это обстоятельство позволяет использовать такие модели для оценки влияния диффузионных слагаемых на параметры потока и тепловой поток в течениях с диффузионным переносом, таких, как пограничный слой. В то же время существующие двухтемпературные макроскопические модели не гарантируют корректного результата в течениях, где возможны как понижение, так и возрастание температуры (вязкий ударный слой), или при резком понижении температуры (течения расширения, пограничный слой). Описание таких течений, вообще говоря, должно основываться на уравнениях поуровневой кинетики. В частности, это должно сказаться на распределении макропараметров и на величине теплового потока к поверхности при течении в гиперзвуковом пограничном слое. Предложенная модель дает возможность оценить степень влияния неравновесного распределения по колебательным степеням свободы на параметры течения и показывает важность проведения более подробных теоретических или экспериментальных исследований значений поуровневых констант.

Авторы выражают благодарность Н.К. Макашеву за внимание к работе и обсуждение результатов. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-01-00236а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордиец Б.Ф., Осипов В.И., Шеленин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярных лазерах. М.: Наука, 1980. 512 с.
2. Кузнецов Н.М. Кинетика мономолекулярных реакций. М.: Наука, 1982. 221 с.
3. Marrone P.V., Treanor C.E. Chemical relaxation with preferential dissociation from excited vibrational levels // *Phys. Fluids*. 1963. V. 6. № 9. P. 1215–1221.
4. Яловик М.С., Лосев С.А. Кинетика колебательного возбуждения и диссоциации молекулярного азота при высоких температурах // *Науч. тр. Ин-та механики МГУ*. 1973. № 18. С. 4–34.
5. Park C. Two-temperature interpretation of dissociation rate data for N_2 and O_2 // *AIAA Paper*. 1988. № 88-0458. 23 p.
6. Macheret S.O., Rich J.W. Theory of nonequilibrium dissociation rates behind strong shock waves // *AIAA Paper*. 1993. № 93-2860. P. 1–18.
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.Б. 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. Sharma S.P., Huo W.M., Park C. The rate parameters for coupled vibration-dissociation in a generalized SSH approximation // *AIAA Paper*. 1988. № 88-2714. 19 p.
11. 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. № 5. С. 1131–1135.
12. Armenise I., Capitelly M., Celiberto R., Colonna G., Gorse C. Non-equilibrium vibrational distributions of N_2 under re-entry conditions: the role of atomic nitrogen // *AIAA Paper*. 1994. № 94-1987.