

УДК 533.72+532.526

## АНАЛИЗ НЕРАВНОВЕСНОЙ КИНЕТИКИ ДИССОЦИАЦИИ В ПОГРАНИЧНОМ СЛОЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ МОДЕЛЕЙ РЕАКЦИИ

Г. Я. Дынникова, Н. К. Макашев, Е. А. Растигеев

Центральный аэрогидродинамический институт, 140180 Жуковский

С использованием ряда моделей термической диссоциации двухатомных молекул — ангармонических осцилляторов Морзе — рассчитаны значения неравновесной макроскопической скорости реакции в неизотермическом пограничном слое одноатомного газоразбавителя. Анализ проведен для условий, когда диффузионный перенос возбужденных молекул оказывает значительное влияние на населенность их верхних колебательных уровней, не сводящееся к изменению колебательной температуры. При совместном влиянии диффузионного переноса молекул, колебательных обменов и реакций с участием колебательно-возбужденных частиц локальные колебательные функции распределения сильнонеравновесны. В рассматриваемых кинетических моделях учитывается возможный вклад энергии поступательных и вращательных степеней свободы молекул в энергию преодоления порога реакции. Приблизительно учитывается влияние многоквантовых колебательно-поступательных обменов на распределение диссоциирующих молекул по их верхним колебательным уровням.

**Введение.** Рассматривается термическая диссоциация двухатомных молекул в условиях, когда энергия диссоциации  $Q$  велика по сравнению с тепловой энергией частиц  $O(kT)$  ( $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура газа). В этом случае исследование кинетики диссоциации основывается на изучении свойств высокоэнергетических хвостов молекулярных распределений для степеней свободы частиц, энергия которых по предположению используется для преодоления порога диссоциации  $Q$ . До последнего времени эта проблема рассматривалась в основном применительно к неравновесной кинетике реакции в неподвижном газе (нестационарная постановка) или в его слабонеоднородном потоке (квазистационарная постановка). В данной работе исследуются особенности неравновесной кинетики, описываемой аналогичными моделями реакции термической диссоциации, в сильнонеоднородных неизотермических течениях с диффузионным переносом частиц (например, в пограничном слое).

В настоящее время широко используются ступенчатый механизм и соответствующая модель термической диссоциации, в которой предполагается, что реакция происходит при столкновениях молекул, до этого находящихся на верхних колебательных уровнях, с энергией, близкой к порогу диссоциации. Во многих работах считается возможной также реакция диссоциации молекул, находящихся на промежуточных колебательных уровнях. При этом дефицит энергии для преодоления порога диссоциации восполняется за счет поступательного и вращательного движения частиц (см., например, [1–9]).

Большинство известных моделей диссоциации в неравновесных условиях основаны на двухтемпературном представлении (т. е. предполагается, что константы скорости реакции зависят от поступательно-вращательной и колебательной температур) и записываются с

учетом квазистационарных распределений молекул по колебательным уровням, формирующихся в газе под действием реакции и колебательных обменов. В некоторых исследованиях используется приближение уровневой колебательной кинетики [8]. Простые варианты этих моделей применяются в данной работе для анализа влияния предполагаемых механизмов реакции на неравновесную кинетику диссоциации. В частности, рассматривался вопрос о том, сохраняет ли силу в случае указанных моделей сформулированный в [10, 11] для ступенчатого механизма диссоциации вывод о необходимости привлечения уровневой колебательной кинетики для описания неравновесной диссоциации в неизотермическом пограничном слое нагретого газа вблизи “холодной” стенки.

Интерес к данной проблеме обусловлен тем, что согласно современным моделям диссоциации дополнительное вовлечение молекул со средних уровней в реакцию может сопровождаться столкновениями молекул с частицами, по предположению равновесно-распределенными по скоростям и вращательным подуровням. В этом случае неравновесность молекулярного колебательного распределения может уменьшаться.

**Используемые модели кинетических процессов.** Далее будем предполагать, что диссоциирующие молекулы составляют малую примесь в одноатомном инертном газе, поэтому можно пренебречь рекомбинацией, а среди колебательных переходов учитывать только VT-обмены.

Для рассматриваемых течений справедливы неравенства  $\tau \leq \tau_R \ll \tau_d \sim \theta$ , где  $\tau$ ,  $\tau_R$  — характерные времена поступательной и вращательной релаксации;  $\tau_d$  — время диссоциации;  $\theta$  — характерное время течения. В силу этого распределения атомов по скоростям, а молекул еще и по вращательным уровням будем предполагать локально-равновесными.

Пусть  $\alpha$  — номер колебательного уровня молекулы с энергией  $E_\alpha^V$  ( $\alpha \leq \beta$ ,  $E_\alpha^V \leq E_\beta^V \simeq Q$ ), диссоциация которой происходит с уровня  $\beta$ . Такому предельному варианту ступенчатого механизма реакции (назовем его V-механизмом) соответствуют следующие выражения для микроскопической скорости реакции с  $\alpha$ -уровня  $W_\alpha^V$  и макроскопической константы скорости диссоциации  $K_d^V$ :

$$W_\alpha^V = \delta_{\alpha\beta} Z_a P_\alpha^V Y_\alpha n, \quad \alpha \leq \beta; \quad (1)$$

$$K_d^V = \frac{Z_a}{n_a} P_\beta^V Y_\beta, \quad Z_a = n_a \sigma_a \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}. \quad (2)$$

Здесь  $Z_a$  — газокинетическая частота столкновений молекул с инертными атомами;  $\sigma_a$  — газокинетическое сечение этих столкновений;  $\mu$  — приведенная масса молекул и атомов газа-разбавителя;  $Y_\alpha = n_\alpha/n$ ;  $n_\alpha$  — числовая плотность молекул с энергией  $E_\alpha^V$ ;  $n$  и  $n_a$  — числовая плотность молекул и атомов соответственно (по предположению  $n_a \gg n$ );  $P_\alpha^V$  — отношение сечения диссоциации с  $\alpha$ -уровня к сечению столкновения невозбужденной молекулы, которое может быть как меньше, так и больше единицы ( $P_\alpha^V > 1$  в случае, когда реальная частота столкновений, приводящих к развалу молекул, находящихся на  $\alpha$ -уровне, превышает значение  $Z_a$  из-за изменения законов взаимодействия частиц при сильном колебательном возбуждении одной из них [12]). Значения  $Y_\alpha$  определяются в результате решения системы уравнений колебательной уровневой кинетики (см., например, [3, 4, 13, 14]).

Предположим, что диссоциация возможна с любых колебательных уровней (т. е. при всех  $E_\alpha^V \leq Q$ ), если дефицит энергии, необходимой для распада молекулы, восполняется за счет относительного движения сталкивающихся частиц. Модель реакции (назовем ее TV-моделью) может быть сформулирована с использованием соответствующего сечения:

$$\sigma_\alpha^{\text{TV}}(E) = 0, \quad E = \mu g^2/2 \leq Q - E_\alpha^V = E_\alpha^{\text{T}}, \quad \sigma_\alpha^{\text{TV}}(E) = \sigma_a P_\alpha^{\text{TV}} (1 - E_\alpha^{\text{T}}/E), \quad E > E_\alpha^{\text{T}}, \quad (3)$$

где  $g$  — относительная скорость молекулы и атома. С учетом (3) для микроскопической скорости диссоциации с  $\alpha$ -уровня  $W_\alpha^{\text{TV}}$  и макроскопической константы скорости реакции  $K_d^{\text{TV}}$  получим выражения

$$W_\alpha^{\text{TV}} = Z_a n P_\alpha^{\text{TV}} \exp\left(\frac{E_\alpha^{\text{V}} - Q}{kT}\right) Y_\alpha, \quad K_d^{\text{TV}} = \frac{Z_a}{n_a} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \sum_{\alpha=0}^{\beta} P_\alpha^{\text{TV}} \exp\left(\frac{E_\alpha^{\text{V}}}{kT}\right) Y_\alpha.$$

Аналогично с использованием TRV-модели учитывается вклад вращений в механизм реакции. В частности, предполагается, что молекулы стабильны, если

$$E_{\alpha j}^{\text{VR}} \equiv E_\alpha^{\text{V}} + E_j^{\text{R}}(\alpha) < Q.$$

Здесь  $j$  — вращательное квантовое число;  $E_j^{\text{R}}(\alpha)$  — энергия вращений молекулы в состоянии  $\alpha j$ . Кроме того, предполагается, что дефицит энергии  $Q - E_{\alpha j}^{\text{VR}}$ , необходимой для распада молекулы, восполняется энергией относительного движения сталкивающихся частиц  $\mu g^2/2$ , а сечение процесса распада соответствует модели (3), где вместо  $E_\alpha^{\text{T}}$  используется величина  $E_{\alpha j}^{\text{T}} \equiv Q - E_{\alpha j}^{\text{VR}}$ .

В результате для микроскопической скорости диссоциации из состояния  $\alpha j$  получим выражение

$$W_{\alpha j}^{\text{TRV}} = Z_a n P_{\alpha j}^{\text{TRV}} \exp\left(\frac{E_{\alpha j}^{\text{VR}} - Q}{kT}\right) Y_{\alpha j}, \quad (4)$$

где  $Y_{\alpha j} \equiv n_{\alpha j}/n = (n_\alpha/n)(n_{\alpha j}/n_\alpha) \equiv Y_\alpha Y_j(\alpha)$ ;  $n_{\alpha j}$  — числовая плотность молекул в состоянии  $\alpha j$ .

Далее предполагается, что при заданной энергии  $E_\alpha^{\text{V}} < Q$  молекулы с вращательной энергией  $E_j^{\text{R}}(\alpha) < Q - E_\alpha^{\text{V}}$  стабильны. Это значит, что при вычислении  $W_\alpha^{\text{TRV}}$  необходимо суммировать  $W_{\alpha j}^{\text{TRV}}$  из (4) по  $j$  до  $j(\alpha)_{\text{max}}$ , причем вращательное квантовое число  $j(\alpha)_{\text{max}}$  должно соответствовать вращательной энергии  $Q - E_\alpha^{\text{V}}$ .

В условиях рассматриваемых высокотемпературных течений суммирование по  $j$  можно заменить интегрированием. Необходимо также учесть, что в случае гомоядерных молекул квантовые числа  $j$  могут быть только четными либо только нечетными. Эти особенности не влияют на результат вычисления  $W_\alpha^{\text{TRV}}$  в силу больших температур газа. Таким образом, для  $W_\alpha^{\text{TRV}}$  получается формула

$$W_\alpha^{\text{TRV}} = Z_a n P_\alpha^{\text{TRV}} \frac{Q - E_\alpha^{\text{V}}}{kT} \exp\left(\frac{E_\alpha^{\text{V}} - Q}{kT}\right) Y_\alpha,$$

из которой следует выражение для макроскопической константы скорости диссоциации

$$K_d^{\text{TRV}} = \frac{Z_a}{n_a} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \sum_{\alpha=0}^{\beta} P_\alpha^{\text{TRV}} \frac{Q - E_\alpha^{\text{V}}}{kT} \exp\left(\frac{E_\alpha^{\text{V}}}{kT}\right) Y_\alpha.$$

Опубликованные данные о вероятностях многоквантовых обменов малочисленны и противоречивы. Например, в [15] показано, что отношение вероятности двухквантовых обменов к вероятности одноквантовых, полученное согласно различным моделям столкновений для одних и тех же условий, находится в диапазоне от  $10^{-7}$  до 1. Поэтому для определения роли многоквантовых обменов в неравновесной кинетике термической диссоциации будем предполагать, что в рассматриваемой газовой среде существуют только одно- и двухквантовые (V-T)-переходы, вероятности которых связаны равенством

$$P_{(\alpha+2) \rightarrow \alpha} = \eta_\alpha P_{(\alpha+1) \rightarrow \alpha},$$

где  $\eta_\alpha = \eta \exp[A(\varepsilon_\alpha - q)]$ ;  $\varepsilon_\alpha \equiv E_\alpha^V/(kT)$ ;  $q \equiv Q/(kT)$ ;  $\eta \leq 1$ ,  $A \leq 1$  — подгоночные параметры. Принятая модель хорошо соответствует реальности. В частности, согласно этой модели (V-T)-переходы для основной части колебательного спектра являются адиабатическими при характерной для процесса диссоциации температуре газа, и, следовательно, вероятности многоквантовых обменов здесь должны быть относительно невелики [2, 3].

Вероятности одноквантовых VT-обменов во всех случаях будем описывать известным соотношением [2]  $P_{(\alpha+1) \rightarrow \alpha} \equiv P_{\alpha+1}^\alpha = (\alpha + 1)P_1^0 \exp(\delta^{VT}\alpha)$ , справедливым при условии адиабатичности перехода, которое, строго говоря, нарушается в окрестности верхнего колебательного уровня молекулы. Например, для примеси  $N_2$  в Ar имеем [3, 14]

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

Здесь  $\gamma_0$  — параметр адиабатичности перехода  $1 \rightarrow 0$ ;  $\Delta E$  — ангармоничность колебательного спектра;  $a_*^{-1}$  — радиус взаимодействия сталкивающихся частиц;  $T$  — температура газа, К;  $\hbar$  — постоянная Планка.

**Уравнения колебательной уровневой кинетики.** Решаемые далее уравнения для  $Y_\alpha$  с учетом сделанных предположений могут быть записаны в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial n Y_\alpha}{\partial t} + \nabla(n Y_\alpha u + n Y_\alpha v_\alpha) &= R_\alpha^{VT} - W_\alpha, \quad R_\alpha^{VT} = Z_a n P_1^0 (r_{\alpha+1}^\alpha + r_{\alpha-1}^\alpha + r_{\alpha+2}^\alpha + r_{\alpha-2}^\alpha), \\ r_{\alpha+1}^\alpha &= (\alpha + 1) \exp(\delta^{VT}\alpha) [Y_{\alpha+1} - \exp(-\varepsilon_{\alpha+1} + \varepsilon_\alpha) Y_\alpha], \\ r_{\alpha-1}^\alpha &= \alpha \exp(\delta^{VT}(\alpha - 1)) [\exp(-\varepsilon_\alpha + \varepsilon_{\alpha-1}) Y_{\alpha-1} - Y_\alpha], \\ r_{\alpha+2}^\alpha &= \eta_\alpha (\alpha + 1) \exp(\delta^{VT}\alpha) [Y_{\alpha+2} - \exp(-\varepsilon_{\alpha+2} + \varepsilon_\alpha) Y_\alpha], \\ r_{\alpha-2}^\alpha &= \eta_{\alpha-2} (\alpha - 1) \exp(\delta^{VT}(\alpha - 2)) [\exp(-\varepsilon_\alpha + \varepsilon_{\alpha-2}) Y_{\alpha-2} - Y_\alpha] \end{aligned} \quad (5)$$

(выражения для  $W_\alpha$  приведены выше). Следует отметить, что в уравнениях (5) при  $\alpha = 0$  отсутствуют слагаемые  $r_{-2}^0$ ,  $r_{-1}^0$ , при  $\alpha = 1$  — слагаемые  $r_{-1}^1$ , при  $\alpha = \beta - 1$  — слагаемые  $r_{\beta+1}^{\beta-1}$ , при  $\alpha = \beta$  — слагаемые  $r_{\beta+1}^\beta$  и  $r_{\beta+2}^\beta$ .

Предположим, что время колебательной релаксации молекул  $\tau^{VT}$ , характерное время течения  $\theta$  и время реакции  $\tau_d$  удовлетворяют условиям

$$\tau^{VT} \ll \theta \approx \tau_d. \quad (6)$$

В работе вычисляется приведенная функция распределения диссоциирующих молекул по колебательным уровням  $F_\alpha = Y_\alpha/Y_\alpha^0$ , соответствующая сделанным предположениям о свойствах рассматриваемого течения. При этом, используя условия, при которых реализуется приближение локальных сильнонеравновесных решений для высокоэнергетических хвостов распределений  $Y_\alpha$ , левую часть уравнений (5) преобразуем аналогично тому, как это сделано в [10, 11, 14]. В частности, предположим, что в рассматриваемой точке течения при выполнении условий (6) и некоторых ограничениях сверху на значения обезразмеренной энергии колебаний  $\varepsilon_\alpha \gg 1$  решение уравнений (5) имеет те же свойства

$$|\nabla \ln F_\alpha| \ll |\nabla \ln Y_\alpha^0| \approx \varepsilon_\alpha |\nabla \ln T|, \quad (7)$$

что и при  $\varepsilon_\alpha \approx 1$  на “куполе” распределения молекул по их колебательным уровням ( $Y_\alpha^0$  — локально-равновесное распределение Больцмана по  $E_\alpha^V$ ).

Важнейшим свойством приведенной функции распределения  $F_\alpha$  является то, что при выполнении условия (6) и при  $\varepsilon_\alpha \gg 1$  она может качественно отличаться от функций  $Y_\alpha$

и  $Y_\alpha^0$ , изменяющихся в этом случае значительно быстрее. Выполнение неравенств (7) обеспечивает возможность вычисления функции  $F_\alpha$  как локальной, т. е. зависящей от локальных значений макропараметров и их пространственных производных [10, 11, 14]. Действительно, в главном приближении с учетом (7) в кинетическом уравнении можно пренебречь слагаемыми с пространственными производными от неизвестной функции  $F_\alpha$ . Это позволяет получить для нее приближенное неравновесное локальное решение. Результаты решения кинетических уравнений в области хвостов молекулярных распределений показывают, что с ростом номера колебательного уровня неравновесное локальное решение может стать несправедливым. Это может быть вызвано либо сменой знака вычисляемой в области хвоста функции распределения, либо нарушением условий (6) или (7), например вблизи “холодной” стенки.

Используя (7) и пренебрегая заведомо малыми слагаемыми аналогично [10, 14], левую часть уравнения (5) для случая течения в неизотермическом пограничном слое можно преобразовать к виду

$$\frac{\partial n Y_\alpha}{\partial t} + \nabla(n Y_\alpha u + n Y_\alpha v_\alpha) = -D_\alpha Y_\alpha^0 F_\alpha \varepsilon_\alpha^2 (\nabla_y \ln T)^2, \quad \varepsilon_\alpha \gg 1, \quad (8)$$

где  $D_\alpha$  — зависящий от  $E_\alpha^V$  коэффициент диффузии молекул в газе-разбавителе [12]. Ось  $y$  направлена по нормали к обтекаемой поверхности. При этом система (5) сводится к системе локальных линейных алгебраических уравнений для вычисления приведенного распределения.

Полученное решение для  $F_\alpha$ , асимптотическое в силу (8) и условий (7), должно срациваться с решением, полученным для  $\varepsilon_\alpha \sim 1$ , где  $F_\alpha \approx 1$  за счет быстрой VT-релаксации. В работе сращивание достигалось заменой в системе (5) уравнения при  $\alpha = 0$  условием

$$\text{нормировки } \sum_{\alpha=0}^{\beta} Y_\alpha^0 F_\alpha = 1.$$

**Результаты численного решения и их обсуждение.** Численные значения константы скорости диссоциации азота в аргоне были определены в случае отсутствия движения в газе ( $\nabla \ln T = 0$ ), для различных моделей реакции и VT-обменов, а также для различных значений входящих в эти модели величин. В частности, в проведенных расчетах предполагалось, что максимальные и минимальные значения коэффициентов  $P_\alpha^V$ ,  $P_\alpha^{\text{TV}}$ ,  $P_\alpha^{\text{TRV}}$  могут выбираться в достаточно широком диапазоне одинаковыми для всех рассматриваемых моделей и не зависящими от номера колебательного уровня. Некоторые расчеты константы реакции были проведены для условий, когда значения  $P_\alpha^V$  для всех вариантов механизма реакции определялись по поперечникам сталкивающихся с атомами колебательно-возбужденных молекул — осцилляторов Морзе [12]. Рассмотрим эти предположения подробнее.

С физической точки зрения  $P_\alpha$  есть отношение сечения столкновений молекул с атомами, во время которых происходит диссоциация молекул с  $\alpha$ -уровня, к газокинетическому сечению столкновений невозбужденных молекул и атомов. Поскольку сечение молекулы растет по мере увеличения ее колебательной энергии (сначала незначительно, вблизи порога диссоциации — на порядок [12]), для выбранных моделей реакции основной вклад в ее скорость дают молекулы, находящиеся на верхних (в случае V-модели на самом верхнем) колебательных уровнях. Согласно оценкам, приведенным в [12] для молекул, моделируемых осцилляторами Морзе, сечение их столкновений с атомами может почти на порядок превышать газокинетическое, если запасенная молекулами энергия колебаний близка к энергии диссоциации. Поэтому выбор для коэффициента  $P_\alpha$  не зависящего от номера колебательного уровня значения  $P_\alpha \approx 10$  имеет смысл верхней оценки возможных значений этой величины, а также рассчитываемой макроскопической скорости реакции. Значение

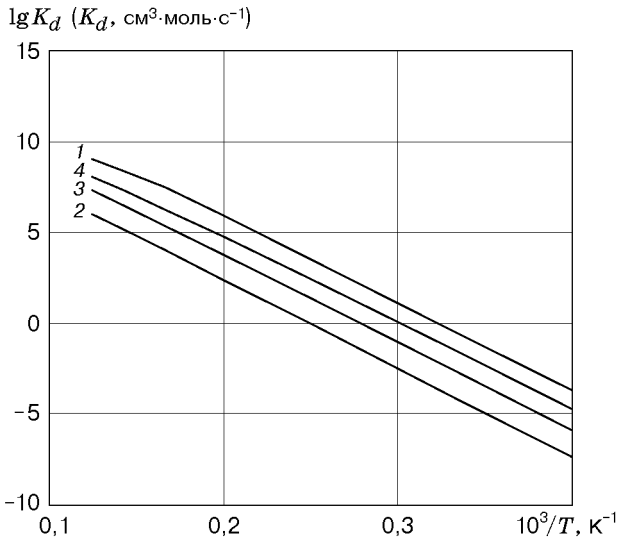


Рис. 1

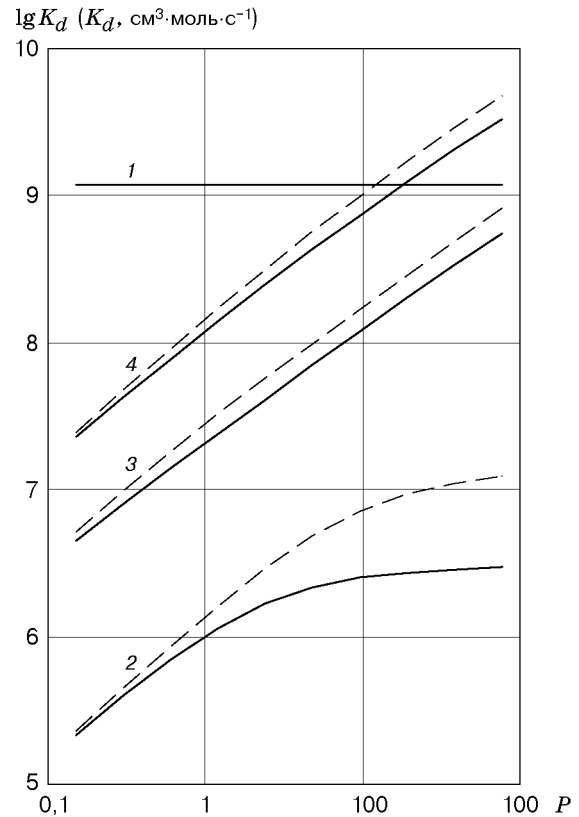


Рис. 2

$P_\alpha \approx 1$  имеет смысл нижней оценки той же величины. Таким образом, можно приближенно принять, что область не зависящих от номера колебательного уровня допустимых значений коэффициентов  $P_\alpha$  заключена в пределах  $1 \leq P_\alpha = P \leq 10$ .

На рис. 1 представлена зависимость константы скорости диссоциации от температуры при  $P_\alpha = P = 1$ ,  $\eta_\alpha = 0$ . Кривая 1 соответствует экспериментальным значениям  $K_d$ , рекомендуемым в [16], кривые 2–4 — рассчитанным значениям  $K_d^V$ ,  $K_d^{TV}$ ,  $K_d^{TRV}$ . Видно, что при  $P_\alpha = P = 1$ ,  $\eta_\alpha = 0$  значения  $K_d$ , полученные с использованием V- и TV-моделей, оказываются существенно заниженными (на два-три порядка) по сравнению с экспериментальными данными. Более точно (при данных значениях  $P_\alpha$  и  $\eta_\alpha$ ) описывает зависимость  $K_d$  от температуры TRV-модель реакции, но и здесь имеет место различие сравниваемых величин на порядок.

Поскольку реальные значения подгоночных параметров  $P_\alpha$  и  $\eta_\alpha$  достоверно неизвестны, представляет интерес исследовать влияние этих параметров на величину  $K_d$ .

На рис. 2 приведены результаты расчетов  $K_d$  для рассматриваемых моделей при различных значениях  $P$  и  $\eta_\alpha$  в покоящемся при фиксированной температуре  $T = 8000$  К газе ( $\nabla \ln T = 0$ ). Сплошные кривые соответствуют случаю  $\eta_\alpha = 0$ , штриховые —  $\eta_\alpha = 1$ . Нумерация кривых на рис. 2 соответствует принятой для рис. 1.

О важности выбора реалистичной модели реакции свидетельствуют приведенные в таблице результаты расчета константы скорости диссоциации для всех указанных выше моделей в сравнении с экспериментально определенными рекомендуемыми значениями.

Из представленных на рис. 1, 2 и в таблице данных следует, что среди используемых в настоящей работе моделей реакции термической диссоциации только в случае TV- и TRV-моделей можно ожидать (при выборе достаточно больших значений параметра  $P$ ) удовлетворительного воспроизведения в расчетах экспериментально полученной констан-

T, К	lg $K_{d, \text{эксп}}$ $(K_d, \frac{\text{см}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}})$	$K_d/K_{d, \text{эксп}}$								
		P = 10			Осциллятор Морзе			P = 1		
		V, 10 <sup>-4</sup>	TV, 10 <sup>-2</sup>	TRV, 10 <sup>-1</sup>	V, 10 <sup>-4</sup>	TV, 10 <sup>-2</sup>	TRV, 10 <sup>-1</sup>	V, 10 <sup>-4</sup>	TV, 10 <sup>-2</sup>	TRV, 10 <sup>-1</sup>
4000	3,50	6,75	5,85	7,68	7,34	1,31	1,290	2,80	0,762	0,854
5000	5,89	7,59	5,73	6,15	8,27	1,29	1,060	3,11	0,788	0,724
6000	7,47	8,34	5,48	4,86	9,10	1,25	0,874	3,38	0,800	0,621
7000	8,40	13,80	7,87	5,77	15,10	1,85	1,110	5,58	1,230	0,819
8000	9,07	21,40	10,40	6,41	23,40	2,55	1,330	8,60	1,760	1,020

ты скорости диссоциации  $K_d$ , в том числе при учете многоквантовых колебательных переходов в окрестности верхнего  $\beta$ -уровня.

В работе [10] рассмотрено влияние движения газа в неизотермическом пограничном слое на скорость диссоциации двухатомных молекул — обрезанных гармонических осцилляторов. Реакция описывалась в рамках ступенчатого механизма (V-модели). При этом, как и в [14], не ставилась задача получить расчетное значение  $K_d$  в неподвижном газе, совпадающее с экспериментальным. С учетом обнаруженных свойств локальных неравновесных решений для колебательного распределения молекул предполагалось, что неравновесная константа скорости диссоциации в движущемся газе может быть определена как произведение достаточно точно вычисляемой неравновесной поправки на движение и экспериментально определенной константы  $K_d$  для газа без движения. Как показано в [10, 14], это предположение является следствием того, что в случае использования V-модели реакции величина поправки на движение определяется решением уравнений уровневой кинетики при энергиях колебаний  $E_\alpha^V < Q - O(kT)$ , а величина  $K_d$  в неподвижном или слабонеоднородном газе — решением в существенно более узком диапазоне энергий вблизи порога диссоциации  $Q - O(kT) < E_\alpha^V < Q$ . Отметим, что в первом случае возникновение неравновесного распределения молекул по уровням вызывается их переносом в неоднородном поле температуры, в то время как во втором — главным образом их “уходом” с верхних уровней в результате диссоциации. В неизотермическом пограничном слое происходит диффузия возбужденных частиц в направлении понижения температуры газа. В результате появления неравновесного распределения здесь сопровождается значительным перезаселением верхних колебательных уровней по сравнению с их локально-равновесной населенностью.

На рис. 3 представлены результаты расчетов поправки на движение  $F_d \equiv K_d(\Delta^2 q^2)/K_d(0)$  с использованием различных моделей реакции (сплошные кривые соответствуют значению  $P = 1$ , штриховые —  $P = 10$ ). Неравновесное распределение молекул по колебательным уровням в рассматриваемом течении в силу (8) характеризуется величиной  $\Delta^2 q^2$  [10, 14], где  $\Delta^2 \equiv D(\nabla_y \ln T)^2 (Z_\alpha P_1^0 \varepsilon_1)^{-1} \sim \tau^{VT}/\theta \ll 1$ ;  $D$  — коэффициент диффузии невозбужденных молекул (нумерация кривых соответствует рис. 1). В расчетах многоквантовые колебательные переходы не учитывались, температура газа  $T = 8000$  К.

Из данных, представленных на рис. 3, следует, что при использовании для расчетов TV- и TRV-моделей величина поправки на движение к константе скорости реакции оказывается менее существенной, чем при использовании V-модели. Эта поправка уменьшается также с ростом параметра  $P$ . Например, в случае использования TRV-модели при  $P = 10$  влияние движения газа на скорость диссоциации практически отсутствует, в отличие от расчетов по V-модели. Эти факты объясняются следующим образом. Выражение, стоящее слева в уравнениях уровневой кинетики и определяющее влияние диффузионного переноса возбужденных молекул в неизотермическом пограничном слое на населенности колеба-

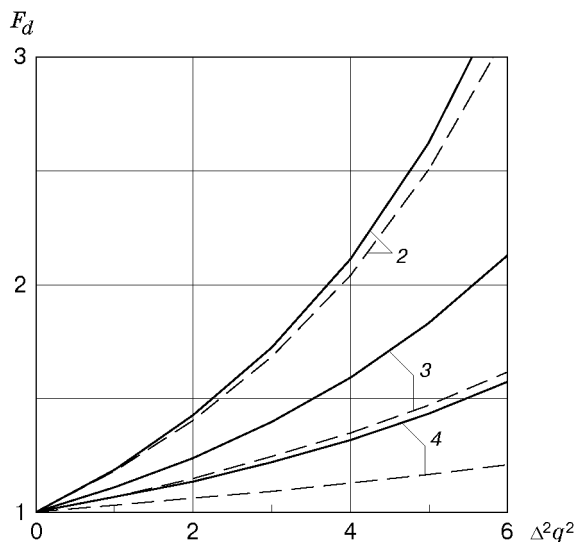


Рис. 3

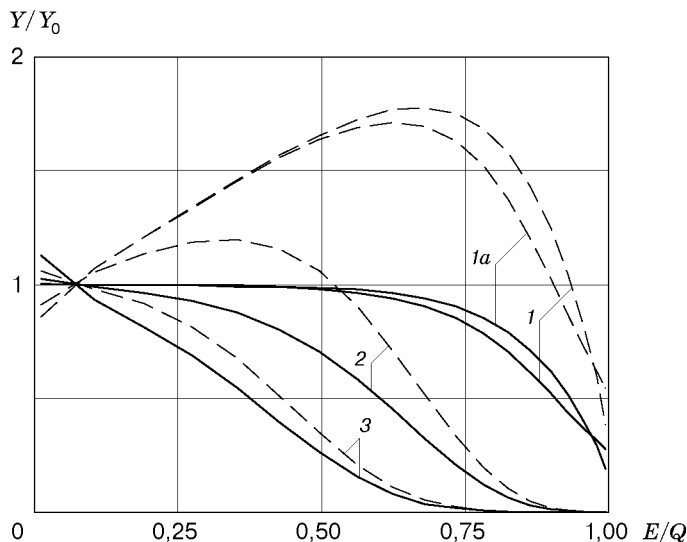


Рис. 4

тельных уровней  $Y_\alpha$ , при сделанных выше предположениях обратно пропорционально  $P_\alpha$  (за счет коэффициента диффузии возбужденных молекул  $D_\alpha$  [12], который значительно (на порядок) уменьшается с ростом номера уровня) и прямо пропорционально квадрату произведения  $\nabla T$  и  $E_\alpha^V$ . Тем не менее для верхних колебательных уровней значение этого выражения максимально. Однако при использовании TV- и TRV-моделей вклад в реакцию дают молекулы, которые находятся на колебательных уровнях, лежащих ниже. Для таких молекул относительный вклад диффузионных процессов в баланс колебательных населенностей оказывается меньше. Соответственно суммарный эффект влияния движения газа на скорость реакции в случае TV- и особенно TRV-моделей ослабевает.

Иллюстрацией сказанного выше являются результаты расчета приведенных распределений  $F = Y/Y_0$ , представленные на рис. 4, при  $T = 8000$  К и  $\Delta^2 = 0$  (сплошные кривые) или  $\Delta^2 q^2 = 4$  (штриховые). Кинетика диссоциации описывалась в рамках V-модели реакции (кривые 1), TV-модели (кривые 2) и TRV-модели (кривые 3). В расчетах учитывались только одноквантовые переходы, а для V-модели также одновременно одно- и двухквантовые переходы (кривые 1a) при  $\eta = 1$ ,  $A = 1$ . Параметр  $P$  принимался равным 10. Кривые, полученные для TV- и TRV-моделей с учетом двухквантовых переходов, на рис. 4 не приведены, так как они практически совпадают с кривыми, полученными для этих моделей с учетом только одноквантовых переходов.

Уменьшение величины поправки на движение к константе скорости реакции с увеличением значений параметра  $P$  (см. рис. 3) при использовании трех указанных моделей диссоциации происходит за счет ослабления влияния диффузионных процессов на колебательную функцию распределения в целом. Например, в случае TRV-модели диссоциации происходит настолько сильное обеднение населенностей промежуточных и верхних уровней по сравнению с их значениями для V-модели (см. рис. 4), что оно становится причиной практически полного исчезновения влияния движения на кинетику диссоциации.

Расчеты, проведенные с учетом двухуровневых (V-T)-переходов, показали, что при  $\eta \approx 1$ ,  $A \approx 1$  изменение результатов незначительно: двухквантовые переходы оказывают влияние только на заселенности нескольких верхних уровней и практически не влияют на вычисляемую в рамках TV- и TRV-моделей константу скорости диссоциации. В случае V-модели учет двухквантовых переходов приводит к небольшому увеличению значений  $K_d$ .



При  $\eta \approx 1$ ,  $A \ll 1$  результаты расчетов значительно изменяются. В этом случае нарушается справедливое в рассматриваемых условиях допущение о том, что (V-T)-переходы являются адиабатическими, вследствие чего  $P_{\alpha+2}^{\alpha} \ll P_{\alpha+1}^{\alpha}$  [2], поэтому при  $A \ll 1$  величина  $\eta$  может быть только малой.

**Заключение.** Проведенный анализ нескольких моделей термической диссоциации двухатомных молекул в неизотермическом пограничном слое позволяет сделать следующие выводы.

Расчетное значение константы скорости диссоциации, близкое к экспериментально измеренному и рекомендуемому для использования значению, может быть получено в рамках TV- и TRV-моделей реакции, если выбрать достаточно большие значения подгоночного параметра  $P$ .

Использование модели двухквантовых колебательно-поступательных переходов, учитывающей адиабатичность одноквантовых переходов для основной части колебательного спектра молекул, не приводит к значительным изменениям вычисляемых значений константы скорости диссоциации и поправки на движение к ней.

Для наиболее реалистичной модели при вычислении константы скорости диссоциации для неподвижного или слабонеоднородного газа влияние движения газа оказывается существенно меньшим, чем для рассмотренного ранее ступенчатого механизма диссоциации, предполагающего диссоциацию только с верхнего колебательного уровня.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П.** Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Физматгиз, 1963.
2. **Никитин Е. Е.** Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970.
3. **Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А.** Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1981.
4. **Losev S. A.** Two-temperature chemical kinetics in gas dynamics. N. Y., 1996. (Paper / AIAA; N 96-2026).
5. **Kovach E. A., Losev S. A., Sergievskaya A. L.** Models of two-temperature chemical kinetics for the description of dissociation in strong shock waves // Chem. Phys. Rep. 1995. V. 14, N 9. P. 44–70.
6. **Physical-chemical processes in gas dynamics** / Ed. by G. G. Cherny, S. A. Losev. M.: Moscow Univ. Publ., 1995.
7. **Shatalov O. P., Losev S. A.** Modeling of diatomic molecules dissociation under quasistationary conditions. N. Y., 1997. (Paper / AIAA; N 97-2579).
8. **Бузыкин О. Г., Носик В. И.** К моделированию колебательно-диссоционного взаимодействия // Изв. РАН. Механика жидкости и газа. 1996. № 6. С. 145–154.
9. **Смехов Г. Д., Ялович М. С.** Диссоциация молекул азота в колебательно неравновесном газе // Хим. физика. 1996. Т. 15, № 4. С. 17–35.
10. **Макашев Н. К., Провоторов В. П.** Неравновесная диссоциация двухатомных молекул в пограничном слое // Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа. 1985. № 1. С. 161–170.
11. **Носик В. И.** О влиянии неравновесной диссоциации на течение в пограничном слое // Изв. РАН. Механика жидкости и газа. 1995. № 4. С. 168–178.
12. **Галкин В. С., Макашев Н. К., Растигеев Е. А.** К оценке влияния колебательного возбуждения двухатомных молекул на их диффузионный перенос и диссоциацию в пограничном слое // Изв. РАН. Механика жидкости и газа. 1996. № 1. С. 177–190.

13. **Макашев Н. К.** Неравновесная диссоциация двухатомных молекул в течениях с конвективным и диффузионным переносом частиц // Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа. 1985. № 6. С. 147–153.
14. **Макашев Н. К., Страхов Л. Б.** Термическая диссоциация ангармонических осцилляторов в пограничном слое // Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа. 1987. № 5. С. 130–135.
15. **Gonzales D. A., Varghese Ph. L.** Evaluation of simple rate expressions for vibration-dissociation coupling // J. Thermophys. Heat Transfer. 1994. V. 8, N 2. P. 236–243.
16. **Кривоносова О. Э., Лосев С. А., Наливайко В. В. и др.** Рекомендуемые данные о константах скорости химических реакций между молекулами, состоящими из атомов N и O // Химия плазмы. М.: Энергоатомиздат, 1987. С. 3–31.

*Поступила в редакцию 5/VIII 1999 г.,  
в окончательном варианте — 15/XI 2000 г.*

---