

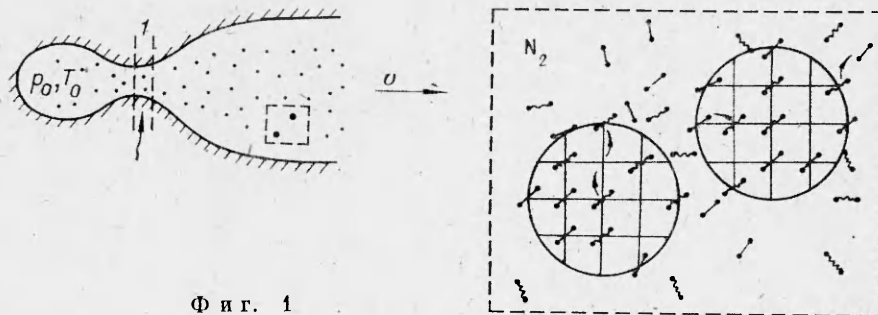
**НЕРАВНОВЕСНАЯ СИСТЕМА  
ГАЗ — ПОВЕРХНОСТЬ — ТВЕРДОЕ ТЕЛО  
В ЗАДАЧАХ РЕЛАКСАЦИОННОЙ ГАЗОВОЙ ДИНАМИКИ**

*Б. Д. Бармашенко, В. М. Кузнецов, М. М. Кузнецов  
(Москва)*

Исследование неравновесных течений является одной из главных задач физической газовой динамики. Большинство из них, как показывает опыт [1—3], может быть решено на основе теории многотемпературной релаксации, когда исследуемая газовая смесь полностью определена сравнительно небольшим количеством макропараметров. Обоснование соответствующих моделей релаксационной гидродинамики с помощью аппарата кинетической теории газов дано в [4—5], а граничные условия к этим моделям во всем диапазоне изменения коэффициентов аккомодации получены в [6]. В последние годы в связи с развитием исследований по влиянию каталитических свойств поверхностей на тепловые потоки, улучшения распространения радиоволн через плазменные образования, получения потоков с сильнонеравновесной заселенностью квантовых уровней, использования многофазных течений для разделения изотопов и т. д. возникла необходимость исследования релаксационных явлений не только в газе, но и на границе с поверхностью, а также внутри твердой фазы, например в частицах аэрозоля. Кинетическая теория для этого класса задач, даже в рамках многотемпературного приближения, пока не разработана. В данной работе эта задача решалась феноменологически, путем построения гидродинамической модели с использованием условий баланса потоков энергии внутри и на границе взаимодействующих фаз. Конкретно рассматривалась совокупность процессов, имеющих место в неоднородном многотемпературном потоке, в котором находятся твердые частицы, образованные из молекулярных кристаллов. В начальный момент времени  $t = 0$  поступательно-вращательная  $T_G$  и колебательная  $T_{iG}$  температуры газа равны температуре частиц  $T_L$  ( $T_G = T_{iG} = T_L$ ), внутри которых возбуждены внутримолекулярные колебательные степени свободы  $T_{iL} \gg T_L$ . Это может быть сделано посторонним источником, например электронным пучком [7]. При  $t > 0$  начинается возбуждение газа посредством гетерогенных механизмов обмена энергией на поверхности частиц. Энергии колебательных квантов в газе и частицах предполагаются близкими по величине, например, в потоке, содержащем газ и аэрозольные частицы азота. Последние, таким образом, выступают в роли энергоносителя [8, 9]. По оценкам, полученным в [8], система с энергоносителем, представляющим собой комплексы из большого числа молекул в твердом состоянии, может обладать большой удельной энергоемкостью  $\sim 10^3$  Дж/г. Поэтому динамическая задача о перераспределении внутримолекулярной колебательной энергии в системе газ — поверхность — твердое тело представляет большой интерес.

Решение этой задачи — основная цель данной работы. Следует иметь в виду, что в систему уравнений, описывающих релаксационные процессы, входят коэффициенты аккомодации различных видов энергии. Чтобы получить структурный вид этих коэффициентов, необходимо решать квантовомеханические задачи взаимодействия молекул с поверхностью, в частности задачу о вероятности резонансного обмена колебательной энергией. Принципиальным моментом является получение оценок характерных масштабов времени перераспределения внутримолекулярной колебательной энергии внутри частиц различных размеров. Решение этих вопросов также входило в задачу данной работы.

Рассмотрим течение дисперсной среды с близкими внутримолекулярными квантами величины  $\hbar\Omega_0$  в газовой и твердой аэрозольной фазе, предполагая, что частицы сферические, одного размера и движутся вместе с газом (фиг. 1). В некотором сечении  $l$  частицы облучаются электронным пучком, и в них возбуждаются внутримолекулярные колебания частоты  $\Omega_0$  с температурой  $T_{iL} \gg T_L$ . При этом, как следует из результатов [7], внутримолекулярные обмены квантами в конденсированной фазе идут очень быстро, так что введение многотемпературного распределения вполне оправдано. Что же касается поступательно-колебательной релаксации, то в



Ф и г. 1

молекулярных кристаллах типа  $N_2$ , где внутримолекулярный квант значительно больше дебаевского, она протекает крайне медленно, значительно медленнее, чем в газовой фазе, что связано с малой вероятностью многофононного взаимодействия [7]. В дальнейшем исследуется именно этот случай. Рассмотрим основные механизмы, влияющие на перераспределение колебательной энергии в исследуемой дисперсной среде. Во-первых, на поверхности частиц весьма эффективна столкновительная деактивация за счет ударного механизма. Если частицы не возбуждены, то обратный процесс маловероятен из-за низкой температуры поверхности  $T_w = T_L$  [8] ( $\hbar\Omega_0 \gg kT_L$ ). Если же  $T_{iL} \gg T_{iG}$ , то за некоторое характерное время  $\tau_i^*$  следует ожидать эффективной передачи квантов в газовую фазу при адсорбции молекул на поверхности частиц аэрозоля [8, 9]. Важно так выбрать режим течения, чтобы этот процесс был преобладающим. Если молекула получила квант колебательной энергии, то, десорбируясь, она может передать его в глубь газовой фазы при столкновениях. Для установления однородного распределения время диффузионного перемешивания  $\tau_D$  на расстояниях, равных по порядку величины межчастичному расстоянию, должно быть меньше времени  $\tau_{iG}$  колебательной деактивации молекул в газовой фазе и условие  $\tau_i^* \ll \tau_{iG}$  также должно выполняться. Следует учитывать, что хотя внутри частицы вероятность  $Q_L$  колебательной деактивации мала [7], на ее поверхности она может идти достаточно быстро с вероятностью  $Q_L^s \approx Q_L m^{1/3}$ , где  $m$  — число молекул в частице аэрозоля [8]. Отсюда возникает ограничение на размер частиц, которые следует выбирать так, чтобы время  $\tau_i^*$  было меньше времени поверхностной релаксации изолированной частицы  $\tau_{iL}^*$ . Самым быстрым процессом, однако, должен быть процесс переноса квантов из глубины частицы к поверхности  $\tau_i$ , которая за время  $\sim \tau_i^*$  обедняется под действием гетерогенного механизма накачки газа. Поэтому должно выполняться условие  $\tau_i \ll \tau_i^*$ ,  $\tau_{iL}^*$ , в противном случае запас колебательной энергии будет использоваться неэффективно и постепенно деактивируется внутри твердой фазы.

Таким образом, если характерное газодинамическое время задачи  $t \sim \tau_{iL}$ , то основное асимптотическое неравенство, которое должно выполняться, имеет вид

$$(1.1) \quad \tau_i \ll \tau_i^* \ll \tau_D \ll \tau_{iL}^* \ll \tau_{iG} \ll \tau_{iL} \sim t.$$

Неравенство (1.1) в принципе обеспечивает условия, при которых колебательная энергия может передаваться в газ с неравномерно заселенных уровней твердой фазы. Однако степень накачки газа, характеризующаяся отношением  $T_{iG}^{\text{max}}/T_{iL}^{(0)}$ , будет зависеть от того, по какому количеству массы газа будет «размазываться» энергия внутренних колебаний, поступающая с поверхности частиц аэрозоля.

Для оценки масштаба времени  $\tau_i$  переноса внутримолекулярных колебательных квантов в кристаллах можно воспользоваться диффузионным приближением [10]. Формально этот процесс можно трактовать и как теплопроводность  $\lambda_{iL} \sim c_{iL} \gamma_L \langle \hat{v} \rangle d$  со структурой, аналогичной коэффициенту  $\lambda_{iG} \sim c_{iG} \gamma_G \langle v \rangle l$  газовой фазы для колебательных степеней

свободы [11]. В выражении  $\lambda_{iL}$  длиной свободного пробега является постоянная решетки  $d$ , а теплоемкость внутримолекулярных колебаний  $c_{iL}$  аналогична теплоемкости  $c_{iG}$  в газовой фазе. Более тонким является вопрос выбора скорости  $\langle v \rangle$ . В обычном коэффициенте теплопроводности, характеризующем нагрев твердого тела  $\lambda_L \sim c_L \gamma_L \langle v \rangle l_f$ ,  $\langle v \rangle$  является скоростью звука,  $l_f$  — средней длиной пробега фононов, а механизм хаотизации обеспечивается процессами переброса в первую зону Бриллюэна [12]. Однако перенос внутренней энергии от молекулы к молекуле в отличие от внутри- и междумодовых обменов квантами [7] осуществляется не фононами, поэтому величину  $\langle v \rangle$  следует определять из других соображений.

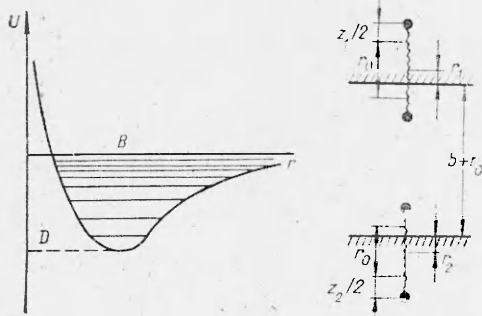
Рассмотрим сначала следующую модель. Пусть молекула перемещается в решетке на свободный узел (дефект по Шоттки) или в междоузлие (дефект по Френкелю), перенося вместе с собой и квант внутренней энергии. Для такого диффузионного перемещения молекула должна преодолеть потенциальный барьер  $Q$ , образованный ее соседями. В молекулярных кристаллах этот потенциал незначителен (0,1—0,01 эВ), поскольку они образуются за счет ван-дер-ваальсовых сил взаимодействия. Коэффициент диффузии  $\nu \sim \langle v \rangle d$ , где, согласно Френкелю [12],  $\langle v \rangle \sim d/\tau$ , а  $\tau = \tau_q \exp(Q/kT_L)$ ,  $\tau_q^{-1}$  — собственная частота колебаний молекулы (обычно  $\tau_q \sim 10^{13}$  Гц). Поэтому  $\nu \sim \tau_q^{-1} d^2 \exp(-Q/kT_L)$ , а время  $\tau_i \sim R^2/\nu$ , где  $R$  — радиус частиц. Для квадрупольного взаимодействия двух молекул азота, согласно [13],  $Q/k \sim 20^\circ$ . Учитывая коллективный потенциал ближайших соседей кубической системы кристалла  $N_2$ , для частицы с радиусом  $R \sim 0,1$  мкм получим  $\tau_i \sim 10^{-8}$  с при  $T_L \approx 50$  К.

Рассмотрим теперь другую модель, когда молекула покоится, а квант внутренней энергии  $\hbar\omega_e$  диффундирует по кристаллу. Процесс этот можно представить как взаимодействие ангармонических осцилляторов, один из которых возбужден, а другой нет. Тогда, как известно из нелинейной механики, энергия будет переходить от одного осциллятора к другому. В [14] этот факт использовался для объяснения эффекта наполнения высоковозбужденных колебательных состояний в молекулярных кристаллах.

Время перехода с  $n$ -возбужденного уровня  $\tau_n = \frac{2\mu\omega_e n^2}{\beta n! x_e^{n-1}}$  [14], где  $\beta$  — параметр силы связи двух осцилляторов,  $x_e = \hbar\omega_e/4D_e$  — постоянная ангармоничности,  $\mu$  — приведенная масса осцилляторов,  $D_e$  — энергия диссоциации,  $\hbar\omega_e = (2D_e\beta^2\hbar^2/\mu)^{1/2}$ . Для азота  $x_e \approx 6 \cdot 10^3$ , и в случае  $n = 1$  для коэффициента диффузии в  $N_2$  получим  $\nu \sim d^2/\tau_1 \sim 2 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с (для CO  $\nu \sim 3 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с [10]).

Отсюда имеем следующую оценку для  $\tau_1 \sim R^2/\nu \sim 6 \cdot 10^{-7}$  с при  $R = 0,1$  мкм, т. е. величину, близкую к полученной в первой модели. Из этих оценок следует, что увеличение радиуса частиц ведет к значительному возрастанию  $\tau_i$  и нарушению неравенства (1.1). Таким образом, процесс диффузии, который при обычных условиях в твердой фазе идет крайне медленно, может иногда ускоряться. Объясняется это слабостью ван-дер-ваальсова взаимодействия, а также тем, что агрегатное состояние молекулярных кристаллов уже при низких температурах  $T_L \sim 10$ —100 К близко к границе плавления (испарения). Полученный результат для  $\tau_i$  является отправным для выбора остальных масштабов в неравенстве (1.1), а также служит критерием определения размеров частиц  $R$ . Видно, например, что использование аэрозольного энергоносителя в системах с перемещением [15, 16] будет затруднительным, поскольку для получения больших объемов активной среды глубина проникновения частиц должна быть значительной. Последнему же условию, согласно [17], удовлетворяют лишь сравнительно крупные частицы с  $R > 1$  мкм.

Обратимся теперь к определению характерного времени «гетерогенной накачки»  $\tau_i^s$ , связанного с процессами аккомодации колебательной



Ф и г. 2

молекулы с поверхностью определяется потенциалом Морзе (фиг. 2)

$$U = D \left\{ \exp \left[ - \frac{2 \left( r_2 - r_1 - \frac{z_1}{2} - \frac{z_2}{2} \right)}{\lambda} \right] - 2 \exp \left[ - \frac{\left( r_2 - r_1 - \frac{z_1}{2} - \frac{z_2}{2} \right)}{\lambda} \right] \right\}, \quad (1.2)$$

характеристики которого находятся с учетом влияния всех поверхностных атомов или молекул [19]. В выражении (1.2)  $r_1, r_2$  — отклонения центров масс молекул газа и кристалла от нейтральных положений, а  $z_1$  и  $z_2$  — колебательные координаты этих молекул,  $D$  — глубина потенциальной ямы,  $\lambda$  — ее ширина. Для решения задачи можно использовать теорию возмущений, поскольку обычно имеет место условие  $r_2/\lambda, z_1/\lambda, z_2/\lambda \ll 1$ . Разлагая функцию (1.2) по этим параметрам, получим  $U = U(r_i) + V(r_1, r_2, z_1, z_2)$ , где

$$U(r_1) = D \left[ \exp \left( - \frac{2r_1}{\lambda} \right) - 2 \exp \left( - \frac{r_1}{\lambda} \right) \right],$$

$$V(r_1, r_2, z_1, z_2) = \frac{2D}{\lambda} \left[ \exp \left( - \frac{2r_1}{\lambda} \right) - \exp \left( - \frac{r_1}{\lambda} \right) \right] \left( r_2 - \frac{z_1}{2} - \frac{z_2}{2} \right) +$$

$$+ \frac{D}{\lambda^2} \left[ 2 \exp \left( - \frac{2r_1}{\lambda} \right) - \exp \left( - \frac{r_1}{\lambda} \right) \right] \left( r_2^2 + \frac{z_1^2}{4} + \frac{z_2^2}{4} - r_1 z_1 - r_2 z_2 + \right.$$

$$\left. + \frac{z_1 z_2}{2} \right) + \dots$$

Величина  $V(r_1, r_2, z_1, z_2)$  является потенциалом возмущений, определяющим вероятности различных переходов. При исследовании  $V - T$ -релаксации обычно используют условие  $D \gg \hbar \Omega_n$  [18], при котором число уровней в потенциальной яме достаточно велико ( $n \gg 1$ ). Вычисление вероятностей переходов в этом случае облегчается, поскольку движение адсорбированной частицы можно рассматривать квазиклассически. В случае молекулярных кристаллов типа  $N_2, CO_2$  и т. д. имеет место условие  $D \lesssim \hbar \Omega_0$ , однако и в этом случае приближение  $n \gg 1$  имеет смысл (так, для  $N_2$  в случае потенциала Морзе число уровней  $n \approx (\lambda \sqrt{2mD}/\hbar) \sim 20$ ). Члены в потенциале возмущений, зависящие от  $r_1$  и  $r_2$ , определяют вероятности переходов  $\tau_0^{-1}$ , при которых изменяется поступательная энергия молекулы газа, а кристалл испускает или поглощает фононы. Эта задача решена в первом порядке теорий возмущений по координате смещения поверхностного атома около положения равновесия (см. фиг. 2), когда возмущение пропорционально линейной комбинации нормальных координат решетки [20]. Поэтому в одном акте взаимодействия может возбудиться (или поглотиться) только один фотон.

\* Расщеплением в экситонную зону в молекулярных кристаллах можно в первом приближении пренебречь, поскольку  $\Delta \Omega \sim 5 - 20 \text{ см}^{-1}$  [7].

В принципе в первом порядке теории возмущений можно учесть и многофононное взаимодействие [21], используя условие независимости возбуждения последовательно нескольких фононов за время пребывания молекулы в адсорбционной яме. В рассматриваемой задаче обмен энергией внутренних колебаний между молекулами газа и кристалла происходит посредством  $V - V$ -процессов, и этим переходам в выражении (1.3) соответствуют члены, зависящие только от  $z_1, z_2, r_1$ . Возбуждение колебательной энергии по  $V - T$ -каналу пренебрежимо мало [21]. Поэтому переходы между уровнями адсорбционной ямы и между внутримолекулярными уровнями можно рассматривать независимо друг от друга. Если адсорбированная молекула имеет  $j$  колебательных квантов, а молекула кристалла  $m$ , то, согласно теории возмущений, вероятности одноквантового  $V - V$ -обмена в единицу времени равны

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)_{m,m-1}^{j,j+1} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \left\langle \frac{D}{2\lambda^2} \left[ 2 \exp\left(-\frac{2r_1}{\lambda}\right) - \exp\left(-\frac{r_1}{\lambda}\right) \right] \right\rangle \right|^2 \times \\ \times z_{1,j+1}^2 z_{2m,m-1}^2 \rho(E_a),$$

где  $\rho(E_a) \approx (\hbar\omega_D)^{-1}$ ,  $z_{1j,j+1}$  и  $z_{2m,m-1}$  — матричные элементы гармонического осциллятора. Вычисляя величину  $\left\langle \frac{D}{2\lambda^2} \left[ 2 \exp\left(-\frac{2r_1}{\lambda}\right) - \exp\left(-\frac{r_1}{\lambda}\right) \right] \right\rangle$  по волновым функциям дискретного спектра потенциала Морзе, получим

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)_{m,m-1}^{j,j+1} = (j+1) m \tau_0^{-1}, \quad \left(\frac{1}{\tau}\right)_{m,m+1}^{j,j-1} = j(m+1) \tau_0^{-1},$$

где  $\tau_0^{-1} = \pi \frac{\omega_0^2 v^2}{\Omega_0^2 \omega_D}$ ;  $\Omega_0$  — частота внутримолекулярных колебаний молекул газа и твердой фазы;  $\omega_0 = \sqrt{\frac{2D}{m}} \frac{1}{\lambda}$  — частота колебаний адсорбированной частицы вблизи дна ямы;  $v = \sqrt{\frac{2E}{m}} \frac{1}{\lambda}$  — частота колебаний на уровне с энергией  $E$ .

В дальнейшем потребуется усредненное по энергии  $E$  выражение для вероятности перехода, которое имеет вид  $\bar{\tau}_0^{-1} = \frac{\pi}{2} \frac{\omega_0^4}{\Omega_0^2 \omega_D} \frac{1}{\omega_D}$ .

Для решения задачи резонансного обмена квантами между газом и кристаллом необходимо записать кинетические уравнения для заселенностей уровней в адсорбционной яме с учетом  $V - V$ -процессов и граничные условия, необходимые для решения этих уравнений. По аналогии со случаем  $V - T$ -релаксации [18] запишем эти уравнения в фоккер-планковском приближении, предполагая, что при захвате молекулы адсорбируются на верхний уровень ямы с вероятностью, равной единице [18, 21]. Тогда получим

$$(1.4) \quad \Delta E^2 \frac{d}{dE} \frac{1}{\tau_\Sigma} \frac{d}{dE} A(E) + \frac{\Delta E^2}{kT_L} \frac{d}{dE} \frac{A(E)}{\tau_\Sigma} + \frac{p\tau \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{kT_L}\right) \Delta\varepsilon \exp\left(\frac{D-E}{kT_L}\right)}{\tau_0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{kT_{iL}}\right) \right]} - \frac{A(E)}{\tau_0} = 0.$$

Граничные условия на дне адсорбционной ямы  $E = 0$  и у ее вершины  $E = D$  имеют вид

$$(1.5) \quad \text{при } E = 0 \quad \frac{\Delta E}{\tau_\Sigma} \frac{dA(0)}{dE} + \frac{\Delta E}{kT_L} \frac{A(0)}{\tau_\Sigma} + \frac{p\tau_D \Delta\varepsilon \exp\left(-\frac{D}{kT_L}\right)}{\tau_0 \left[ \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{kT_{iL}}\right) - 1 \right]} - \frac{A(0)}{\tau_0} = 0,$$

$$\text{при } E = D \frac{p\Delta\varepsilon}{\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{kT_{iG}}\right) - 1} - \frac{A(D)}{\tau_D} - \frac{\Delta E dA(D)}{\tau'_\Sigma DE} - \frac{\Delta EA(D)}{kT_L \tau'_\Sigma} +$$

$$+ \frac{p\tau_D \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{kT_{iL}}\right) \Delta\varepsilon}{\tau_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{kT_{iL}}\right)\right]} - \frac{A(D)}{\tau_0} = 0.$$

Уравнения (1.4), (1.5) получены суммированием по всем колебательным уровням  $i$  соответствующих уравнений для населенностей  $n_i$ , умноженных предварительно на величину  $i\Delta\varepsilon$ , где  $\Delta\varepsilon = \hbar\Omega_0$ , и  $A(E) = \sum_{i=1}^{\infty} i n_i(E) \Delta\varepsilon$ .

Заметим, что при расчете вероятностей перехода отсчет энергии производился в обратном порядке, т. е. вершине ямы соответствовало значение  $E = 0$ , а дну  $E = -D$ . В выражениях (1.4), (1.5)  $\tau_D = 2\pi\hbar/kT_L$  — вероятность десорбции в единицу времени;  $p = \frac{n\langle v \rangle}{4} \left[1 + \frac{n\langle v \rangle \tau'_q \exp\left(\frac{D}{kT_L}\right)}{4\sigma_0}\right]^{-1}$  — поток молекул, адсорбирующихся на верхний уровень в случае модели адсорбции Ленгмюра;  $\tau'_q \sim 10^{-13}$  — период одного колебания молекулы газа на поверхности;  $\sigma_0 \sim 10^{15}$  см<sup>-2</sup> — число молекул, покрывающих мономолекулярным слоем 1 см<sup>2</sup> поверхности аэрозоля;

$$\Delta E = \hbar\nu(E); \tau_\Sigma^{-1} = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{l^2}{\tau(i, l)}.$$

Так же как и при исследовании  $V - T$ -релаксации [18], аналитическое решение можно получить, если считать, что  $\Delta E$ ,  $\tau_\Sigma^{-1}$ ,  $\tau_0^{-1}$  не зависят от  $E$ , а в уравнениях (1.4), (1.5) фигурируют их средние значения. Это решение имеет вид

$$A(E) = p\tau_D e_{iL} - \frac{p\tau_D (\varepsilon_{iG} - \varepsilon_{iL})}{\varepsilon + \exp\left(-\frac{D}{kT_L}\right) + \frac{\Delta E}{kT_L} \varepsilon \frac{\tau_D}{\tau'_\Sigma}} \times$$

$$\times \left[ \varepsilon \left(1 + \frac{\Delta E}{kT_L}\right) \left(1 + \varepsilon \frac{\Delta E}{kT_L}\right) + \left(1 - \varepsilon \frac{\Delta E}{kT_L}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT_L}\right) \right],$$

где  $\varepsilon = \frac{\tau'_\Sigma}{\tau_0} \left(\frac{kT_L}{\hbar\omega_0}\right)^2 = \frac{kT_L \omega_D}{20n\hbar\Omega_0^2}$ ;  $(\tau'_\Sigma)^{-1} = \sum_n n\tau^{-1}(l, n) \approx 10\pi n \left(\frac{\omega_0}{\omega_D}\right)^2 \frac{kT_L}{\hbar}$ ;

$$e_{iL} = \frac{\Delta\varepsilon}{\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{kT_{iL}}\right) - 1}; \quad e_{iG} = \frac{\Delta\varepsilon}{\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{kT_{iG}}\right) - 1}.$$

Поток энергии от частицы к газу

$$Q = \frac{A(D)}{\tau_D} - p e_{iG} = \frac{p \frac{\Delta E}{kT_L} \varepsilon \frac{\tau_D}{\tau'_\Sigma} \left[1 - \exp\left(-\frac{D}{kT_L}\right)\right]}{\varepsilon + \exp\left(-\frac{D}{kT_L}\right) + \frac{\Delta E}{kT_L} \varepsilon \frac{\tau_D}{\tau'_\Sigma}} (e_{iL} - e_{iG}).$$

Тогда коэффициент аккомодации колебательной энергии имеет вид

$$(1.6) \quad \xi = \frac{\pi^2 \left(\frac{\omega_0}{\omega_D}\right)^2 \left(\frac{\omega_0}{\Omega_0}\right)^2}{kT_L \frac{\omega_D}{20n\hbar \Omega_0^2} + \exp\left(-\frac{D}{kT_L}\right) + \pi^2 \left(\frac{\omega_0}{\omega_D}\right)^2 \left(\frac{\omega_0}{\Omega_0}\right)^2}.$$

Величину  $\xi$  можно трактовать и как вероятность резонансного обмена колебательной энергией на поверхности при адсорбции.

Зависимость  $\xi(T_L)$  приведена на фиг. 3 для случая  $T_D = \hbar\omega_D/k = 50^\circ$  и двух значений глубины потенциала  $D/k = 400$  и  $800^\circ$  (кривые 1, 2 соответственно). Видно, что при увеличении  $T_L$  коэффициент  $\xi$  изменяется от единицы до малых значений в довольно узком интервале температур. Это объясняется уменьшением роли адсорбционного механизма передачи энергии из-за возрастания слагаемого  $\exp(-D/kT_L)$  в выражении (1.6). Основным механизмом резонансного обмена в этом случае может стать ударный механизм, если соответствующее значение  $T_L$  допустимо с точки зрения существования твердой фазы. При получении выражения (1.6) этот механизм не учитывался, поскольку если адсорбция существенна, то он пренебрежимо мал. Из данных, приведенных на фиг. 3, следует, что для конкретных материалов (молекулярных кристаллов) существенно точное определение таких величин, как  $D$ ,  $\omega_D$ ,  $\omega_0$  и т. д., что в настоящее время не всегда возможно. Тот факт, что  $\xi$  зависит лишь от температуры  $T_L$ , связан с предположением о бесконечном числе уровней внутримолекулярного осциллятора. Аналогичный расчет, проведенный в случае двухуровневого внутримолекулярного осциллятора, показывает, что  $\xi$  зависит также и от внутренней температуры  $T_{iL}$ .

Приведем без вывода зависимость  $\xi = \zeta_1 + \zeta_2$  для  $n = 1$ , которая моделирует яму с небольшим числом уровней. При этом

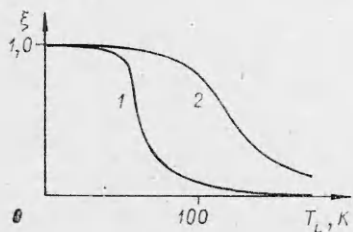
$$\zeta_1 = \frac{\pi^{3/2} \hbar}{12 k T_L} \frac{\omega_D^3}{\Omega_0^2} F_1(T_L), \quad F_1(T_L) = \left[ \int_0^{\infty} \frac{\exp(-2y) y dy}{\left( \frac{D}{\hbar\omega_0} - \frac{1}{2} \right) \exp\left( \frac{\hbar\omega_0}{kT_L} y \right) - 1} \right]^{-1},$$

$$\zeta_2 = \left[ 1 - \frac{24\pi^{1/2} \hbar}{e k T_L} \frac{\omega_0^4}{\omega_D^3} F_1(T_L)^{-1} \right] \frac{\omega_0^2}{\Omega_0^2} F_2(T_L),$$

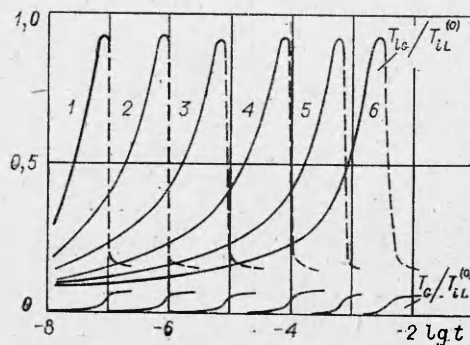
$$F_2(T_L) = \frac{1}{k T_L} \int_0^{\infty} \left[ \frac{2E^{3/2}}{D^{1/2}(D-E)} \left( 1 - \frac{D}{E} \right) + \frac{\pi}{2} + \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{D}{E}} \right]^2 \exp\left( -\frac{E}{kT_L} \right) dE.$$

Здесь коэффициент  $\zeta_1$  связан с  $V-V$ -процессами в адсорбционной яме, а коэффициент  $\zeta_2$  — с  $V-V$ -обменом газовых молекул, находящихся в непрерывном спектре. В задаче о многоуровневой адсорбционной яме последний механизм не учитывался. Оценки показывают, что при большой глубине ямы доля энергии, уносимая неадсорбирующимися молекулами, пренебрежимо мала. Из выражений для  $\zeta_1$ ,  $\zeta_2$  следует, что  $\xi \ll 1$ , т. е. в яме с небольшим числом уровней механизм резонансного обмена менее эффективен.

Перейдем к построению гидродинамической модели неравновесной системы газ — поверхность — твердое тело, в которой соответствующие переменные обозначаются индексами  $G, s, L$ . Уравнения для изменения отдельных видов энергии и граничные условия, характеризующие непрерывность потоков на границе раздела фаз, можно получить, используя условия баланса потоков энергии [22].



Фиг. 3



Фиг. 4

В результате в безразмерных переменных получим следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned}
 (1.7) \quad Ku \frac{d}{dt} (e_L + e_{iL}) &= - \frac{K\xi\rho_L^{(G)}}{(\xi+4K+\xi_1)} \left[ e_{iL}^{(s)} - \left(1 + \frac{\xi_1}{\xi}\right) e_{iG} \right] - \\
 &\quad - \frac{3\alpha K\rho_L^{(G)}}{(4K+3\alpha)} [e_G(T_L) - e_G(T_G)], \\
 Ku \frac{de_{iG}}{dt} &= \frac{K\xi}{\xi+4K+\xi_1} \left[ e_{iL}^{(s)} - \left(1 + \frac{\xi_1}{\xi}\right) e_{iG} \right] + \frac{K\xi Q_{iG}^*}{\xi+4K+\xi_1} [e_{iG}(T_G) - e_{iG}(T_{iG})], \\
 Ku \frac{de_G}{dt} &= \frac{3\alpha K}{(\alpha+4K)} [e_G(T_L) - e_G(T_G)] - \frac{K\xi Q_{iG}^*}{\xi+4K+\xi_1} [e_{iG}(T_G) - e_{iG}(T_{iG})], \\
 \rho_L^{(G)} (e_{iG} + e_G) + e_{iL} + e_L &= 1,
 \end{aligned}$$

где  $e_G, e_{iG}$  — поступательно-вращательная и колебательная энергии, отнесенные к энергии единицы массы газа и частиц  $e_0$  в момент времени  $t = 0$ ;  $e_L, e_{iL}$  — соответственно энергии теплового движения фононов и внутримолекулярных колебаний твердой фазы, возбужденных электронным пучком [7];  $\rho_L^{(G)} = \varepsilon_L \gamma_L / \gamma_G$ ;  $\gamma_L$  — плотность твердой фазы;  $\varepsilon_L = (4\pi/3) \times R^3 N_L$  — число Ван-дер-Ваальса по континууму частиц  $N_L$ ;  $Ku = [\tau \langle v \rangle 4\pi R^2 N_L]^{-1} = R / \tau \langle v \rangle \varepsilon_L$  — параметр, определяющий отношение среднего времени между соударениями молекул с частицами аэрозоля к характерному времени процесса  $\tau$ ;  $\xi_1 \leq 1 - \xi$  — коэффициент деактивации колебательной энергии на поверхности;  $Q_{iG}^* = \tau / \tau_{iG}$  — безразмерная величина, связанная со временем колебательной релаксации  $\tau_{iG}$  в газе;  $\alpha$  — коэффициент тепловой аккомодации. При выводе системы уравнений (1.7) предполагалось, что релаксационные процессы представимы в форме Ландау — Теллера. Безразмерные коэффициенты, стоящие перед квадратными скобками, рассчитывались, как и в [17, 23], с использованием метода граничной сферы с тем, чтобы уравнения (1.7) были пригодны для произвольного значения числа  $K$  и нормированы на величину  $\Phi_{iG}^{(0)} = \frac{K \langle v \rangle}{3R} \left( \frac{\xi}{4K + \xi + \xi_1} \right)$  [22]. При расчетах использовалось выражение для коэффициента аккомодации (1.6) с учетом изотермы адсорбции Легюра, т. е. в этих уравнениях и входящих в них коэффициентах величина  $\xi$  умножалась на множитель:

$$M = [1 + n \langle v \rangle \tau'_i \exp(D/kT_L)/4\sigma_0]^{-1}.$$

Поскольку установить точную связь между значениями внутренней энергии  $e_{iL}^{(s)}$  на поверхности и  $e_{iL}$  внутри частиц затруднительно, в расчетах принималось  $e_{iL}^{(s)} = e_{iL}$ .

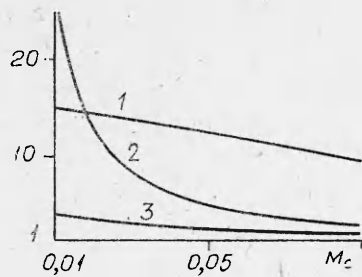
В системе (1.7) отсутствуют члены, связанные с колебательной релаксацией внутри частиц, поскольку соответствующее время, согласно данным работы [7], для  $N_2$  велико ( $\tau_{iL} \sim 1$  с).

На фиг. 4 показаны результаты расчетов изменения по времени температур  $T_{iG}, T_G$  для различных режимов и размеров частиц, указанных в таблице при  $\rho_L^{(G)} = 0, 1$ ;  $T_{iL}^{(0)} = 3000^\circ$ ;  $T_G^{(0)} = T_L^{(0)} = T_{iG}^{(0)} = 20^\circ$ .

Это численное решение подтверждает полученный ранее аналитически результат [22], согласно которому для эффективной передачи колебательной энергии в газ необходимо значительное превышение массы конденсированной фазы над массой газа  $\rho_L^{(G)} \ll 1$ . Аналитическое решение системы (1.7) для первой «быстрой» стадии возбуждения газа имеет вид [22]

$$\frac{T_{iG}}{T_{iL}^{(0)}} = (1 + \rho_L^{(G)})^{-1} [1 - \exp(-q_1 t)], \text{ где } q_1 = 3\varepsilon_L \Phi_{iG}^{(0)} (1 + \rho_L^{(G)}),$$



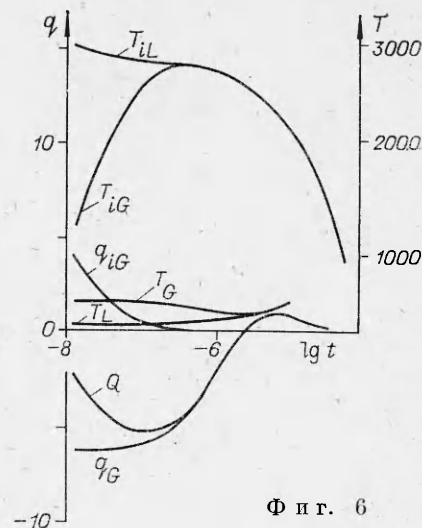


Ф и г. 5

откуда следует, что для получения отношения  $T_{iG}/T_{iL}^{(0)} \approx 1$  необходимо условие  $\rho_L^{(G)} \ll 1$ . Таким образом, показано, что требуемое свойство максимального возбуждения газа аэрозольным энергоносителем определяется коллективным влиянием частиц, т. е. параметрами  $\varepsilon_L$ ,  $Ku$ ,  $\rho_L^{(G)}$ , и не может быть получено из анализа движения в газе отдельной аэрозольной частицы. В рассматриваемой модели, однако, не учитывалось испарение частиц. За счет затрат энергии на испарение температура  $T_G$  не должна расти так, как это показано на фиг. 4. Поэтому ниспадающие части кривых обозначены пунктиром. Они не соответствуют реальному процессу, например, для дисперсной среды с частицами  $N_2$ , поскольку в этой области уже нельзя пренебрегать испарением в общем энергетическом балансе. Оценки показывают, что при рассматриваемых начальных значениях  $T_{iL}^{(0)}$ ,  $T_L^{(0)}$ ,  $T_G^{(0)}$ ,  $T_{iG}^{(0)}$ ,  $\rho_L^{(G)}$  и т. д. запасенной колебательной энергии хватает на полное испарение частиц. Поэтому вновь возникает вопрос об однородности течения.

На фиг. 5 приведены расчеты изменения параметров среды в результате испарения частиц при дозвуковом течении в канале постоянного сечения, полученные на основе законов сохранения [17] (кривые 1—3 соответствуют  $T_G/T_G^{(0)}$ ;  $1/\rho_L^{(G)}$  и  $p/p_0$ ). Эти данные соответствуют предельным значениям  $\rho_L^{(G)}$ , при которых течение еще может быть осуществлено. При больших значениях  $(\rho_L^{(G)})^{-1}$  изменяется давление, что свидетельствует о неоднородном характере течения в процессе испарения. Изменением геометрии течения можно, по-видимому, эту ситуацию улучшить.

Отметим, что проведенное исследование модели дисперсной среды (1.7) с явным определением скоростей гетерогенных процессов (1.6) указывает путь изучения дисперсных сред с неравновесными гетерогенными химическими реакциями [24], в том числе с учетом разложения продуктов твердой фазы [25, 26], перспективных способов разделения изотопов [27] и т. д. Принципиальным моментом в этих задачах является учет движения



Ф и г. 6

Номер кривой фиг. 4	$p$ , Па	$R$ , м	$K$	$\varepsilon_L$	$v/R$	Номер кривой фиг. 4	$p$ , Па	$R$ , м	$K$	$\varepsilon_L$	$v/R$
1	$10^5$	$10^{-6}$	4	$10^{-2}$	$10^{11}$	4	$10^4$	$10^{-4}$	0,4	$10^{-3}$	$10^9$
2	$10^5$	$10^{-5}$	0,4	$10^{-2}$	$10^{10}$		$10^3$	$10^{-5}$	40	$10^{-4}$	$10^{10}$
	$10^4$	$10^{-6}$	40	$10^{-3}$	$10^{11}$		$10^2$	$10^{-6}$	4000	$10^{-5}$	$10^{11}$
3	$10^4$	$10^{-5}$	4	$10^{-3}$	$10^{10}$	5	$10^3$	$10^{-4}$	4	$10^{-4}$	$10^9$
	$10^3$	$10^{-6}$	400	$10^{-4}$	$10^{11}$		$10^2$	$10^{-5}$	400	$10^{-5}$	$10^{10}$
						6	$10^2$	$10^{-4}$	40	$10^{-5}$	$10^9$

коллектива взаимодействующих с потоком частиц, а не одной изолированной частицы. Важной задачей, к которой непосредственно применим изложенный выше подход, является задача о регулировании тепловых потоков к поверхности за счет его «химической» составляющей [28]. На фиг. 6 показаны эволюции тепловых потоков, в том числе потока  $q_{iG}$  от неравномерно возбужденных колебательных степеней свободы к поверхности, полученные на основе расчетов модели среды газ — поверхность — твердое тело (1.7) с учетом структуры коэффициента каталитичности (1.6) ( $\alpha = 0,01$ ;  $\rho_L^{(G)} = 0, 1$ ;  $T_{iG}^{(0)} = T_G^{(0)} = 300^\circ$ ;  $T_L^{(0)} = 50^\circ$ ;  $T_{iL}^{(0)} = 3000^\circ$ ):

$$q_{iG} = \left( \lambda_{iG} \frac{\partial T_{iG}}{\partial r} \right)_s = \gamma_G R \Phi_{iG}^{(0)} [e_{iL}^{(s)} - (1 + \xi_1/\xi) e_{iG}],$$

$$q_G = \left( \lambda_{aG} \frac{\partial T_G}{\partial r} \right)_s = \gamma_G R \Phi_{aG} (T_L - T_G), \quad \Phi_{aG} = \frac{K \langle v \rangle}{R} \frac{\alpha}{4K + 3\alpha}, \quad Q_G = q_{iG} + q_G.$$

Как следует из этих расчетов, величина  $q_{iG}$  может составлять существенную часть в общем тепловом балансе лишь при малых коэффициентах тепловой аккомодации  $\alpha \sim 10^{-2}$ . Объясняется это относительно малой энергоемкостью колебательных степеней свободы и относительно большой разностью  $T_L^{(0)} - T_G^{(0)}$ . Кроме того, для сохранения заданной величины  $q_{iG}/Q_G = \text{const}$  необходим постоянный подвод энергии к твердой фазе. Без подвода энергии условие  $T_{iL} = \text{const}$  на границе твердой фазы возможно в тех случаях, когда имеет место механизм избирательной адсорбции по отношению к различным модам колебаний [29].

В заключение хотелось бы отметить преимущества комплексного подхода, развиваемого в данной работе для решения актуальных задач релаксационной газовой динамики. Для его реализации главным является построение модели гидродинамических уравнений с учетом неравновесных процессов во внутренних степенях свободы, одновременно протекающих в различных агрегатных состояниях, и расчет для этих уравнений с помощью квантовомеханических методов различных коэффициентов, учитывающих специфику элементарных взаимодействий в газе, твердой (жидкой) фазе и на поверхностях их раздела.

Результаты исследования простой модели газ — поверхность — твердое тело (1.7) показывают, каким путем следует идти дальше в решении новых аэрофизических задач. Нет сомнения, что развитие работ в указанном направлении приведет не только к получению новых качественных и количественных результатов, но и к соответствующим обобщениям в теории неравновесных процессов.

Авторы признательны И. В. Иерусалимской и А. Ю. Кирееву за проведение численных расчетов.

Поступила 23 II 1982

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Агафонов В. П., Вертушкин В. К., Гладков А. А., Полянский О. Ю. Неравновесные физико-химические процессы в аэродинамике. М.: Машиностроение, 1972.
2. Гордиец Б. Ф., Мамедов М. С., Шелепин А. А. Колебательная релаксация в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980.
3. Кузнецов В. М. О механизмах усиления и поглощения излучения в задачах релаксационной газовой динамики. — В кн.: Труды III Всесоюз. сем. по моделям механики сплошной среды. Новосибирск: Наука, 1976.
4. Жигулев В. Н. Об уравнениях физической аэродинамики. — Инж. журн., 1963, т. 3, вып. 1.
5. Жигулев В. Н., Кузнецов В. М. Некоторые проблемы физической аэродинамики. — Труды ЦАГИ, 1969, вып. 1136.
6. Кузнецов В. М., Кузнецов М. М. О граничных условиях для течений многоатомных газов. — ПМТФ, 1975, № 4.
7. Гордиец Б. Ф., Мамедов М. С., Шелепин Л. А. Колебательная релаксация и лазеры на внутримолекулярных колебательных переходах в жидкостях и молекулярных кристаллах. — ЖЭТФ, 1975, т. 69, вып. 2(8).
8. Конохов В. К., Файзулаев В. Н. Кинетика гетерогенных процессов и газодинамические лазеры. Препринт ФИАН СССР № 143, 1977.

9. Конохов В. К., Файзулаев В. П. Кинетика колебательной релаксации молекул в системе газ — аэрозоль и лазеры на двухфазных средах. — Квант. электроника, 1978, т. 5, № 7.
10. Legay-Sommaire N., Legay F. Vibrational relaxation and vibrational diffusion rates in liquid and solid CO. — Chem. Phys. Lett., 1977, vol. 52, N 2.
11. Кузнецов В. М. Кинетические коэффициенты в теории двухтемпературной колебательной релаксации. — Изв. АН СССР. Механика, 1965, № 3.
12. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Физматгиз, 1978.
13. Nagai O., Nakamura T. Quadrupole interaction in crystals. — Progress in Theoretical Physics, 1960, vol. 24, N 2.
14. Овчинников А. А. Локализованные долгоживущие колебательные состояния в молекулярных кристаллах. — ЖЭТФ, 1969, т. 57, вып. 1(7).
15. Бирюков А. С., Марченко В. М., Прохоров А. М. Инверсия населенности колебательных уровней при смещении потоков неравновесного азота и аэрозоля углекислоты. — ЖЭТФ, 1976, т. 71, вып. 5(11).
16. Благосклонов В. И., Кузнецов В. М. и др. О взаимодействии гиперзвуковых неоднородных течений. — ПМТФ, 1979, № 5.
17. Кузнецов В. М., Кузнецов М. М. Некоторые вопросы тепло- и массообмена аэрозоля в неравновесном потоке колебательно-возбужденной среды. — ПМТФ, 1979, № 6.
18. Кожушнер М. А., Шуб Б. Р. Вероятность образования и время жизни молекул в колебательно-возбужденном состоянии при адсорбции. — В кн.: Нестационарные и неравновесные процессы в гетерогенном катализе. Проблемы кинетики и катализа. Вып. 17. М.: Наука, 1978.
19. Гудман Ф., Вахман Г. Динамика рассеяния газа поверхностью. М.: Мир, 1980.
20. Lennord-Jones J. E., Strachan C. I. The activation of absorbed atoms to higher vibrational states. — Proc. Roy. Soc., ser. A, 1935, vol. 150, p. 442.
21. Шайтан К. В. Многофононные процессы и динамика адсорбции атомов. — ЖФХ, 1977, т. LI, № 1.
22. Кузнецов В. М., Кузнецов М. М. Многотемпературные модели в задачах неоднородных течений релаксирующего газа. — ЧММСС, 1980, т. 11, № 3.
23. Кузнецов В. М., Кузнецов М. М. Об одной газодинамической модели двухфазного течения с сильной уровневой неравновесностью. — Труды ЦАГИ, 1978, вып. 1932.
24. Алферов В. И., Бирюков А. С. и др. О возможности получения инверсии заселенностей энергетических уровней при гетерогенном смещении химически реагирующих потоков. — ДАН СССР, 1979, т. 248, № 5.
25. Piper L. G., Krech R. H., Taylor R. L. Generation of  $N_2$  in the thermal decomposition of  $NaN_3$ . — J. Chem. Phys., 1979, vol. 71, N 5.
26. Бирюков А. С., Марченко В. М., Прохоров А. М. О возможности использования газодинамического пиролиза для создания активных сред лазеров. — Квант. электроника, 1980, т. 7, № 10.
27. Конохов В. К., Файзулаев В. П. Адсорбционное разделение газов и изотопически замещенных молекул пучком аэрозоля. — Письма в ЖТФ, 1975, т. 1, вып. 15.
28. Кузнецов В. М., Селиверстов С. П. К обтеканию пластинки вязким потоком неравновесного газа. — Изв. АН СССР. МЖГ, 1967, № 1.
29. Конохов В. К., Прохоров А. М. О возможности создания адсорбционно-газодинамического квантового генератора. — Письма ЖЭТФ, 1971, т. 13, вып. 4.

УДК 533.011.8 : 536.423.4

## ПОДОБИЕ ПРОЦЕССОВ КОНДЕНСАЦИИ В РАСШИРЯЮЩИХСЯ СТРУЯХ $CO_2$

С. А. Палопеженцев, В. Н. Ярыгин

(Новосибирск)

Многочисленные исследования процессов конденсации в сверхзвуковых струях показывают, что при выполнении определенных соотношений, связывающих геометрию сопла, давление и температуру торможения, эти процессы протекают подобным образом. В [1] для совершенного газа получено условие, при котором рост кластеров происходит подобным образом и приводит к одинаковому среднему размеру кластеров:

$$(1) \quad p_0 T_0^{(1,25\gamma-0,5)/(1-\gamma)} = A_d.$$

Здесь  $p_0$ ,  $T_0$  — давление и температура торможения соответственно;  $\gamma$  — отношение теплоемкостей;  $A_d$  — величина, зависящая от геометрии