

ВОЗМУЩЕНИЕ РАВНОВЕСНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ДВУХАТОМНЫХ ДИССОЦИИРУЮЩИХ МОЛЕКУЛ ПО ИХ СКОРОСТЯМ И ВРАЩЕНИЯМ

Н. К. Макашев

(Жуковский)

1. Термическая диссоциация двухатомных молекул часто происходит в условиях, когда энергетический порог реакции — энергия диссоциации Q — значительно превышает среднюю тепловую энергию частиц порядка kT , k — постоянная Больцмана, T — температура газа. При исследованиях кинетики реакции обычно используется «лестничная» модель, согласно которой молекулы диссоциируют с верхних колебательных уровней, чья энергия E_α (α — номер уровня) близка по величине Q . Согласно этой модели, в течениях или нестационарных процессах, где выполняется условие $\tau_{VT} \ll \phi$ (τ_{VT} — время колебательной релаксации, ϕ — характерное время течения или процесса), в газе под воздействием вызываемого реакцией потока молекул по колебательным уровням формируется их квазистационарное распределение по E_α , которое при $E_\alpha \approx Q$ может значительно отличаться от равновесного Больцмановского распределения. Это, в свою очередь, вызывает отклонение скорости реакции от равновесной [1].

Движение газа, оказывая влияние на населенность колебательных уровней (причем тем большее, чем выше энергия уровня), также способно изменить скорость диссоциации. Однако, как это следует из [2, 3], при достаточно малых значениях отношения τ_{VT}/ϕ влиянием движения на кинетику реакции можно пренебречь. Именно этот случай рассматривается в работе. Кроме того, предполагается, что диссоциирующие двухатомные молекулы составляют малую примесь в одноатомном инертном газе.

Кинетические исследования описанной выше модели диссоциации обычно основываются на предположении, что распределения молекул по скоростям $\xi_{\alpha j}$ и вращательным энергиям E_j (j — номер вращательного уровня) являются равновесными. Аргументом служит малость времен поступательной τ_e и вращательной τ_{RT} релаксации по сравнению с характерным временем реакции $\tau_C \sim \tau_e \exp(Q/kT)$ [4–6]. Однако при $E_\alpha \approx Q$ вероятность диссоциации молекулы в столкновении с атомом может быть конечной, а зависимость этой вероятности от вероятностей других неупругих столкновений от скоростей и внутренних энергий частиц может приводить к тому, что возникновение потока молекул по колебательным уровням сопровождается повышенным «уходом» молекул с отдельных вращательных уровней или уменьшением числа молекул в некотором интервале скоростей $\xi_{\alpha j}$. Поэтому малость τ_e и τ_{RT} по сравнению с τ_C на самом деле не является критерием равновесности распределений по $\xi_{\alpha j}$ и E_j у молекул с $E_\alpha \approx Q \gg kT$.

Сказанное подтверждается в работе [7], где методом Монте-Карло рассчитано скоростное распределение диссоциирующих с верхнего колебательного уровня молекул и зафиксировано его значительное отличие от максвелловского, а также связанное с этим отличием отклонение скорости реакции от равновесной. Решение получено при нескольких предположениях: распределение по E_α Больцмановское, вращения не учитываются, влиянием продуктов реакции пренебрегается.

В связи с изложенным в работе исследуются квазистационарные распределения диссоциирующих молекул по $\xi_{\alpha j}$ и E_j , а также влияние нарушения равновесного характера таких распределений на кинетику диссоциации.

2. Получим уравнение главного приближения для $f_{\alpha j}$ — функции распределения диссоциирующих молекул по $\xi_{\alpha j}$, E_j и E_α . В пространственно-однородном случае уравнение Больцмана имеет вид

$$(2.1) \quad \frac{\partial f_{\alpha j}}{\partial t} - J_{\alpha j} \equiv \frac{1}{\tau_e} (J_{\alpha j}^e + RJ_{\alpha j}^R + P_\alpha J_{\alpha j}^V + K_\alpha J_{\alpha j}^C).$$

Здесь отнесенные к соответствующим частотам интегралы упругих, вращательно- и колебательно-неупругих столкновений молекул с инертными атомами, а также столкновений, приводящих к реакции, обозначены $J_{\alpha j}^e$, $J_{\alpha j}^R$, $J_{\alpha j}^V$, $J_{\alpha j}^C$. Характерные для рассматриваемого диапазона $\xi_{\alpha j}$ и E_j

$$(2.2) \quad |\xi_{\alpha j}| \sim (kT/m)^{1/2}, \quad E_j \sim kT$$

значения вероятностей неупругих столкновений обозначены R , P_α , K_α . В (2.2) и далее m — масса молекулы.

Интегрируя (2.1) по $\xi_{\alpha j}$, суммируя результат сначала по j , потом по α , получим уравнения

$$(2.3) \quad \frac{\partial N_{\alpha j}}{\partial t} = \frac{1}{\tau_e} (RI_{\alpha j}^{\bar{n}} + P_{\alpha} I_{\alpha j}^V + K_{\alpha} I_{\alpha j}^C), \quad I_{\alpha j} = \int J_{\alpha j} d\xi_{\alpha j};$$

$$(2.4) \quad \frac{\partial N_{\alpha}}{\partial t} = \frac{1}{\tau_e} (P_{\alpha} I_{\alpha}^V + K_{\alpha} I_{\alpha}^C), \quad N_{\alpha} = \sum_j N_{\alpha j}, \quad I_{\alpha} = \sum_j I_{\alpha j};$$

$$(2.5) \quad \frac{\partial N}{\partial t} = \frac{1}{\tau_e} \sum_{\alpha} K_{\alpha} I_{\alpha}^C \equiv NW, \quad W \sim \tau_c^{-1}$$

для $N_{\alpha j}$, N_{α} , N ($N_{\alpha j}$ — числовая плотность молекул в состоянии (αj) , N_{α} — то же для колебательного уровня с энергией E_{α} , N — полная числовая плотность молекул).

В силу экспоненциальной малости населенности верхних колебательных уровней с энергиями $E_{\alpha} \approx Q$, для которых $K_{\alpha} = O(1)$, характерное время реакции τ_c при $Q \gg kT$ экспоненциально велико по сравнению с τ_e . Поэтому реальна такая ситуация, когда

$$(2.6) \quad \tau_c \gg \max(\tau_e, \tau_e R^{-1}, \tau_e P_{\alpha}^{-1}).$$

Отметим, что временной масштаб τ_c в явном виде не присутствует в уравнении (2.1), до решения не определен и входит в задачу через (2.5), т. е. через моменты $f_{\alpha j}$ [8]. Такое положение возможно лишь при $Q \gg kT$.

Опуская решение на интервалах времени порядка τ_e , $\tau_e R^{-1}$, $\tau_e P_{\alpha}^{-1}$, когда формируются распределения по $\xi_{\alpha j}$, E_j и E_{α} , рассмотрим уравнение (2.1) на временах $t \sim \tau_c$. Предположим, что здесь $f_{\alpha j}$ зависит от t не явно, а через те моменты $f_{\alpha j}$ и функций распределения других компонентов смеси, которые изменяются на этом масштабе времени. Решение подтверждает это предположение (см. также [1, 2, 9]). В пространственно-однородном случае такими моментами, согласно (2.5), являются N и N_{α} — числовая плотность диссоциированных атомов. В результате находим

$$(2.7) \quad \frac{\partial f_{\alpha j}}{\partial t} = \frac{\partial f_{\alpha j}}{\partial N} \frac{\partial N}{\partial t} + \frac{\partial f_{\alpha j}}{\partial N_{\alpha}} \frac{\partial N_{\alpha}}{\partial t} \sim \frac{f_{\alpha j}}{\tau_c} \ll J_{\alpha j} \sim \frac{f_{\alpha j}}{\tau_e},$$

$$\frac{\partial N_{\alpha j}}{\partial t} \sim \frac{N_{\alpha j}}{\tau_c}, \quad \frac{\partial N_{\alpha}}{\partial t} \sim \frac{N_{\alpha}}{\tau_c}.$$

Заметим, что уравнение $J_{\alpha j} =$ получаемое из (2.1) с учетом (2.7), разрешимо лишь при $W = 0$, что входит в противоречие с предположением о неравновесном составе смеси на временах $t \sim \tau_c$. Противоречие связано с тем, что в силу $Q \gg kT$ разные участки колебательного спектра дают основной вклад в скорость реакции NW и производную $\partial N/\partial t$, которые в действительности, несмотря на (2.7), сравнимы друг с другом по величине.

Для устранения противоречия систему уравнений (2.1) преобразуем следующим образом. Пусть $F_{\alpha j}$, B_j и B_{α} — нормированные на единицу равновесные распределения молекул соответственно по $\xi_{\alpha j}$, E_j и E_{α} . Пренебрегая взаимодействием вращений и колебаний, внутреннюю энергию молекулы в состоянии (αj) будем считать равной сумме E_{α} и E_j . В этом случае $B_{\alpha j} = B_{\alpha} B_j$ можно рассматривать как равновесное распределение молекул по E_{α} и E_j .

Умножим обе части (2.3) на $F_{\alpha j}$ и вычтем из (2.1). То же самое с помощью B_j и (2.4) сделаем в отношении (2.3), а с помощью B_{α} и (2.5) — в отношении (2.4). Совокупность полученных уравнений и (2.5) эквивалентна (2.1): каждое из этих уравнений есть проекция (2.1) на одно из взаимно ортогональных подпространств функций $\xi_{\alpha j}$, E_j , E_{α} , разлагаемых «около» $F_{\alpha j} B_{\alpha j}$ по ортогональным полиномам от этих аргументов. Применяя к полученным уравнениям оценки (2.7) и воспользовавшись (2.6),

запишем уравнения главного приближения в виде

$$(2.8) \quad J_{\alpha j}^e + R(J_{\alpha j}^R - F_{\alpha j} I_{\alpha j}^R) + P_{\alpha}(J_{\alpha j}^V - F_{\alpha j} I_{\alpha j}^V) + K_{\alpha}(J_{\alpha j}^C - F_{\alpha j} I_{\alpha j}^C) = 0;$$

$$(2.9) \quad R I_{\alpha j}^R + P_{\alpha}(I_{\alpha j}^V - B_j I_{\alpha}^V) + K_{\alpha}(I_{\alpha j}^C - B_j I_{\alpha}^C) = 0;$$

$$(2.10) \quad P_{\alpha} I_{\alpha}^V + K_{\alpha} I_{\alpha}^C - B_{\alpha} \sum_{\gamma} K_{\gamma} I_{\gamma}^C = 0;$$

$$(2.11) \quad \frac{\partial N}{\partial t} = \frac{1}{\tau_e} \sum_{\gamma} K_{\gamma} I_{\gamma}^C \equiv NW.$$

Уравнения (2.8)–(2.10) справедливы и в случае пространственно-неоднородных течений, где масштабы изменения $i_{\alpha j}$ и макропараметров по времени и координатам навязываются видом граничных или начальных условий, если масштаб изменения течения $L \sim \tau_c u$ (u — скорость газа, сравнимая со скоростью звука). Здесь левая часть (2.11) имеет вид $\partial N/\partial t + \nabla N u$.

Можно показать, что на временах $t \sim \tau_c$ или масштабах $L \sim \tau_c u$ атомарные компоненты смеси с погрешностью $\sim \tau_e/\tau_c$ обладают максвелловским распределением по скоростям. В то же время решения системы уравнений (2.8)–(2.11) для верхних колебательных уровней могут сильно отличаться от равновесных распределений из-за наличия конечного по интенсивности «стока» или «источника» молекул в реакции. Убедиться в этом можно, подставив в систему равновесные распределения по $\xi_{\alpha j}$, E_j и E_{α} и неравновесные значения концентраций — система не удовлетворится.

3. Сначала для простоты пренебрежем возмущением максвелловского распределения у диссоциирующих молекул. В этом случае решению подлежат уравнения (2.9)–(2.11). Предполагая, что молекулы совершают колебательные переходы лишь между соседними уровнями, первое из них запишем в виде

$$(3.1) \quad Z \left[\sum_q (R_{\alpha q}^{\alpha j} Y_{\alpha q} - R_{\alpha j}^{\alpha q} Y_{\alpha j}) + \sum_q (P_{\alpha-1q}^{\alpha j} Y_{\alpha-1q} + P_{\alpha+1q}^{\alpha j} Y_{\alpha+1q} - P_{\alpha j}^{\alpha-1q} Y_{\alpha j} - P_{\alpha j}^{\alpha+1q} Y_{\alpha j}) \right] = B_{\alpha j} W - W_{\alpha j},$$

где $W_{\alpha j}$ — отнесенная к N парциальная скорость реакции для молекул в состоянии (αj) :

$$(3.2) \quad W_{\alpha j} = \frac{K_{\alpha} I_{\alpha j}^C}{\tau_e N} = Z K_{\alpha j} (B_{\alpha j} H - Y_{\alpha j}), \quad H = \frac{N_a^2}{N} \left(\frac{N}{N_a} \right)_{eq};$$

Z — частота столкновений; $Y_{\alpha j} = N_{\alpha j} N^{-1}$; $R_{\alpha j}^{\alpha q}$ — вероятность R — T -перехода $(\alpha j \rightarrow \alpha q)$; $P_{\alpha j}^{\alpha \pm 1q}$ — вероятности V — R -, T -переходов $(\alpha j \rightarrow (\alpha \pm 1)q)$; $K_{\alpha j}$ — вероятность диссоциации молекулы из состояния (αj) ; индексом eq обозначено равновесное значение отношения N/N_a .

Уравнение (2.10) следует из (3.1) и (3.2) после суммирования по j :

$$(3.3) \quad Z \sum_{qj} (P_{\alpha-1q}^{\alpha j} Y_{\alpha-1q} + P_{\alpha+1q}^{\alpha j} Y_{\alpha+1q} - P_{\alpha j}^{\alpha-1q} Y_{\alpha j} - P_{\alpha j}^{\alpha+1q} Y_{\alpha j}) = -w_{\alpha}, \quad w_{\alpha} = W_{\alpha} - B_{\alpha} W, \quad W_{\alpha} = \sum_j W_{\alpha j}.$$

Вероятности $R_{\alpha j}^{\alpha q}$ и $P_{\alpha j}^{\alpha \pm 1q}$ удовлетворяют соотношениям

$$(3.4) \quad R_{\alpha j}^{\alpha q} B_j = R_{\alpha q}^{\alpha j} B_q, \quad P_{\alpha j}^{\alpha \pm 1q} B_{\alpha j} = P_{\alpha \pm 1q}^{\alpha j} B_{\alpha \pm 1q},$$

справедливым при максвелловских функциях распределения сталкивающихся партнеров. В силу линейности уравнений (3.1), (3.3) относительно $Y_{\alpha j}$ их решение ищем в виде

$$(3.5) \quad Y_{\alpha j} = B_{\alpha j} (1 + \chi_{\alpha} + y_{\alpha j}), \quad \sum_j B_j y_{\alpha j} = 0, \quad \sum_{\alpha} B_{\alpha} \chi_{\alpha} = 0;$$

причем определяющие отклонения распределений по E_j и E_α от равновесных распределений функции $\varphi_{\alpha j} = y_{\alpha j}(1 + \chi_\alpha)^{-1}$ и χ_α не предполагаются малыми по сравнению с единицей. Подставляя (3.5) в (3.3), с помощью доказательства по индукции для χ_α получим выражение

$$(3.6) \quad \chi_\alpha = \chi_0 + \sum_{\delta=1}^{\alpha} \frac{1}{Z P_{\delta}^{\delta-1} B_{\delta}} \sum_{\gamma=\delta}^{\beta} w_{\gamma} + \sum_{\delta=1}^{\alpha} \sum_{qh} \pi_{\delta h}^{\delta-1} B_h (y_{\delta-1q} - y_{\delta h}),$$

на основе которого и с учетом (3.4) и (3.5) уравнение (3.1) запишем следующим образом:

$$(3.7) \quad Z B_{\alpha j} \left[\sum_q R_{\alpha j}^{\alpha q} (y_{\alpha q} - y_{\alpha j}) + \sum_q P_{\alpha j}^{\alpha-1q} (y_{\alpha-1q} - y_{\alpha j}) + \right. \\ \left. + \sum_q P_{\alpha j}^{\alpha+1q} (y_{\alpha+1q} - y_{\alpha j}) - P_{\alpha j}^{\alpha-1} S_{\alpha} + P_{\alpha j}^{\alpha+1} S_{\alpha+1} \right] = (\pi_{\alpha j}^{\alpha-1} B_j W_{\alpha} - W_{\alpha j}) + \\ + B_j (\pi_{\alpha j}^{\alpha-1} - \pi_{\alpha j}^{\alpha+1}) \sum_{\gamma=\alpha+1}^{\beta} W_{\gamma} + W \left[B_{\alpha j} (1 - \pi_{\alpha j}^{\alpha-1}) - B_j (\pi_{\alpha j}^{\alpha-1} - \pi_{\alpha j}^{\alpha+1}) \sum_{\gamma=\alpha+1}^{\beta} B_{\gamma} \right].$$

В (3.6) и (3.7) использованы обозначения

$$(3.8) \quad P_{\alpha j}^{\alpha \pm 1} = \sum_q P_{\alpha j}^{\alpha \pm 1q}, \quad P_{\alpha}^{\alpha \pm 1} = \sum_j B_j P_{\alpha j}^{\alpha \pm 1}, \quad \pi_{\alpha j}^{\alpha \pm 1q} = P_{\alpha j}^{\alpha \pm 1q} (P_{\alpha}^{\alpha \pm 1})^{-1}, \\ \pi_{\alpha j}^{\alpha \pm 1} = \sum_q \pi_{\alpha j}^{\alpha \pm 1q}, \quad S_{\alpha} = \sum_{qh} \pi_{\alpha h}^{\alpha-1q} B_h (y_{\alpha-1q} - y_{\alpha h}),$$

β — номер колебательного уровня с максимальной энергией.

Вероятности $P_{\alpha j}^{\alpha \pm 1}$ в силу (3.4) удовлетворяют равенствам $P_{\alpha j}^{\alpha \pm 1} B_{\alpha j} = P_{\alpha \pm 1}^{\alpha j} B_{\alpha \pm 1}$, где $P_{\alpha \pm 1}^{\alpha j} = \sum_q P_{\alpha \pm 1q}^{\alpha j} B_q$. Отсюда видно, что $P_{\alpha j}^{\alpha \pm 1} = P_{\alpha}^{\alpha \pm 1}$ и $\pi_{\alpha j}^{\alpha \pm 1} = 1$, если $P_{\alpha \pm 1}^{\alpha j}$ зависят от E_j так же, как B_j . Справедливо и обратное утверждение.

Теперь предположим, что $K_{\alpha j} = K_{\alpha}^0 \equiv \sum_h B_h K_{\alpha h}$ и $P_{\alpha j}^{\alpha \pm 1} = P_{\alpha}^{\alpha \pm 1}$. Тогда правая часть (3.7) для всех α равна $B_j W_{\alpha} - W_{\alpha j} = Z K_{\alpha}^0 B_{\alpha j} y_{\alpha j}$, т. е. для $y_{\alpha j}$ получаем однородную систему уравнений, вид которой не зависит от степени неравновесности течения. Поскольку в равновесии $y_{\alpha j} \equiv 0$, отсюда следует, что эта система обладает лишь тривиальными решениями. Таким образом, можем заключить, что зависимость $K_{\alpha j}$ и $P_{\alpha j}^{\alpha \pm 1}$ от E_j (см. п. 1) является непосредственной причиной нарушения равновесного распределения по вращениям у диссоциирующих молекул.

Продвинуться дальше в анализе свойств возникающего распределения по E_j позволяет предположение о том, что диссоциация происходит только с верхнего β -го колебательного уровня. Здесь $K_{\alpha j} = 0$ при $\alpha < \beta$ и $W = W_{\beta}$. В этом случае для $\bar{Y}_{\beta} = \sum_j Y_{\beta j}$, $\bar{W}_{\beta j}$ и W с помощью (3.2),

(3.6), (3.8) можно получить выражения

$$(3.9) \quad M Y_{\beta} = B_{\beta} [1 + B_{\beta} K_{\beta}^0 L_p (H - C) + S_*], \\ M W_{\beta j} = Z K_{\beta j} B_{\beta j} [(H - 1) + B_{\beta} K_{\beta}^0 L_p (C - y_{\beta j}) - S_* - y_{\beta j}], \\ M W = Z K_{\beta}^0 B_{\beta} [(H - 1) - S_* - C],$$

где

$$L_p = L_{\beta} - l, \quad L_{\alpha} = \sum_{\delta=1}^{\alpha} (P_{\delta}^{\delta-1} B_{\delta})^{-1} \left(1 - \sum_{\gamma=\delta}^{\beta} B_{\gamma} \right), \quad l = \sum_{\kappa=1}^{\beta} B_{\kappa} L_{\kappa}, \\ M = 1 + B_{\beta} K_{\beta}^0 L_p, \quad C = \sum_j \kappa_{\beta j} B_j y_{\beta j}, \quad \kappa_{\beta j} = K_{\beta j} (K_{\beta}^0)^{-1}, \\ S_* = S - b, \quad S = \sum_{\delta=1}^{\beta} S_{\delta}, \quad b = \sum_{\kappa=1}^{\beta} B_{\kappa} \sum_{\delta=1}^{\kappa} S_{\delta}.$$

Подставив (3.9) в (3.7), уравнения для $y_{\alpha j}$ запишем в виде

$$(3.10) \quad ZB_{\beta j} \left\{ M \left[\sum_q R_{\beta j}^{\beta q} (y_{\beta q} - y_{\beta j}) + \sum_q P_{\beta j}^{\beta-1q} (y_{\beta-1q} - y_{\beta j}) - P_{\beta j}^{\beta-1} S_{\beta} - K_{\beta j} y_{\beta j} \right] + \right. \\ \left. + [\pi_{\beta j}^{\beta-1} - \kappa_{\beta j} + B_{\beta}(1 - \pi_{\beta j}^{\beta-1})] K_{\beta}^0 S_{*} + [\pi_{\beta j}^{\beta-1} + K_{\beta j} B_{\beta} L_{\beta} + B_{\beta}(1 - \pi_{\beta j}^{\beta-1})] K_{\beta}^0 C \right\} = \\ = ZB_{\beta j} K_{\beta}^0 (H - 1) [\pi_{\beta j}^{\beta-1} - \kappa_{\beta j} + B_{\beta}(1 - \pi_{\beta j}^{\beta-1})];$$

$$(3.11) \quad ZB_{\alpha j} M \left[\sum_q R_{\alpha j}^{\alpha q} (y_{\alpha q} - y_{\alpha j}) + \sum_q P_{\alpha j}^{\alpha-1q} (y_{\alpha-1q} - y_{\alpha j}) + \right. \\ \left. + \sum_q P_{\alpha j}^{\alpha+1q} (y_{\alpha+1q} - y_{\alpha j}) - P_{\alpha j}^{\alpha-1} S_{\alpha} + P_{\alpha j}^{\alpha+1} S_{\alpha+1} \right] + \\ + ZK_{\beta}^0 B_{\beta j} \left[(\pi_{\alpha j}^{\alpha-1} - \pi_{\alpha j}^{\alpha+1}) \left(1 - \sum_{\gamma=\alpha+1}^{\beta} B_{\gamma} \right) + B_{\alpha}(1 - \pi_{\alpha j}^{\alpha-1}) \right] (C + S_{*}) = \\ = ZK_{\beta}^0 B_{\beta j} (H - 1) \left[(\pi_{\alpha j}^{\alpha-1} - \pi_{\alpha j}^{\alpha+1}) \left(1 - \sum_{\gamma=\alpha+1}^{\beta} B_{\gamma} \right) + B_{\alpha}(1 - \pi_{\alpha j}^{\alpha-1}) \right];$$

причем в (3.11) параметр $\alpha = \beta - 1, \beta - 2, \dots, 0$. Отсюда видно, что при $\pi_{\alpha j}^{\alpha+1} = \kappa_{\beta j} = 1$ для $y_{\alpha j}$ получается однородная система уравнений, обладающая только тривиальным решением. В силу $Q \gg kT$ в уравнениях (3.10), (3.11) для верхних колебательных уровней можно пренебречь членами, пропорциональными $B_{\beta}(1 - \pi_{\beta j}^{\beta-1})$, $B_{\alpha}(1 - \pi_{\alpha j}^{\alpha-1})$ и $\sum_{\gamma=\alpha+1}^{\beta} B_{\gamma}$.

Как видно из структуры уравнений, функции $y_{\alpha j}$ пропорциональны $(H - 1)$. Отметив это и обращаясь к (3.9) и определению величин S_{*} и C , находим, что возмущение равновесного распределения по E_j , как и по E_{α} (см. [1]), не сказывается на величине константы равновесия реакции диссоциации. Более того, соотношение между скоростями прямого и обратного химических процессов остается равновесным и при вычислении парциальной скорости реакции $W_{\beta j}$. Однако в силу (3.6) и (3.9) отклонение распределения по E_j от равновесного приводит к изменению населенности верхнего колебательного уровня и, как следствие, к изменению константы скорости диссоциации. Для оценки величины этих эффектов рассмотрим свойства решения для $y_{\alpha j}$.

Можно предположить, что отклонение распределения по E_j от равновесного нарастает с увеличением E_{α} . Во-первых, известно, что при $E_{\alpha} \sim \sim kT$ это отклонение имеет экспоненциально малую величину $\sim \tau_{RT} \tau_C^{-1} \sim \sim \tau_e (R\tau_C)^{-1}$. Однако на верхних уровнях, где $E_{\alpha} \approx Q \gg kT$, отклонение может быть конечным в силу конечной величины «невязки» в уравнениях (3.10), (3.11) при подстановке в них равновесных распределений по E_j . Во-вторых, вызываемый реакцией поток молекул по колебательным уровням приводит к тем большему отклонению от равновесного распределения по E_{α} , чем больше номер рассматриваемого колебательного уровня (см. (3.6)), поскольку определяемая реакцией величина потока обеспечивается все меньшим числом молекул. Возникающая при этом сильная нескомпенсированность «появления» и «исчезновения» молекул с данной энергией E_j также, очевидно, нарастает с увеличением E_{α} . В результате должно увеличиваться отклонение распределения по E_j от равновесного. В силу изложенного запишем оценки

$$\sum_q P_{\alpha j}^{\alpha-1q} (y_{\alpha-1q} - y_{\alpha j}) = O(P_{\alpha} y_{\alpha}),$$

$$\sum_q P_{\alpha j}^{\alpha+1q} (y_{\alpha+1q} - y_{\alpha j}) = O\left(P_{\alpha} \frac{B_{\alpha+1}}{B_{\alpha}} y_{\alpha+1}\right),$$

используя которые решение для $y_{\alpha j}$ представим в виде

$$(3.12) \quad y_{\beta j} = (H - 1) y_{\beta j}^{\ddagger}, \quad y_{\alpha j} = (H - 1) \frac{B_{\beta}}{E_{\alpha}} y_{\alpha j}^*, \quad \alpha = \beta - 1, \beta - 2, \dots,$$

где функции $y_{\beta j}^*$ и $y_{\alpha j}^{\ddagger}$ близки между собой по порядку величины

$$(3.13) \quad y_{\beta j}^* \sim \frac{P_{\beta} K_{\beta}}{(P_{\beta} + K_{\beta})(R + P_{\beta} + K_{\beta})}, \quad y_{\alpha j}^{\ddagger} \sim \frac{P_{\beta} K_{\beta}}{(P_{\beta} + K_{\beta})(R + P_{\alpha})}$$

и, так как $P_{\alpha} \leq R \sim 1$, относительно слабо (по сравнению с B_{α}) зависят от E_{α} . Выражения (3.12), (3.13) подтверждают соображения о виде нарушения распределения по E_j и показывают, что для уровней с $E_{\alpha} \approx Q$ при $R \sim P_{\beta} \sim K_{\beta}$ нарушение может быть конечным. В этом случае конечные поправки входят в населенность верхнего колебательного уровня, в вероятности $V - T$ -переходов и диссоциации, в макроскопическую скорость реакции.

Если $P_{\beta} \ll K_{\beta}$, величина $y_{\beta j}$, согласно (3.13), уменьшается, так как при этом уменьшается скорость реакции, а также связанный с ней и возмущающий равновесное распределение по E_{α} и E_j поток молекул по колебательным уровням. Рассмотрим этот случай более подробно. Здесь с помощью (3.9), (3.12), (3.13) можно получить оценки

$$(3.14) \quad W \sim Z B_{\beta} P_{\beta} (H - 1) \left\{ 1 + \left[\frac{P_{\beta}}{K_{\beta}} \right]^V + \left[\frac{P_{\beta}}{R + K_{\beta}} \right]^R \right\},$$

$$W_{\beta j} \sim Z B_{\beta j} P_{\beta} (H - 1) \left\{ 1 + \left[\frac{K_{\beta}}{R + K_{\beta}} \right]^{V, R} + \left[\frac{P_{\beta}}{K_{\beta}} \right]^V + \left[\frac{P_{\beta}}{R + K_{\beta}} \right]^R \right\},$$

$$1 + \chi_{\beta} \sim H + (H - 1) \left\{ \left[\frac{P_{\beta}}{K_{\beta}} \right]^V + \left[\frac{P_{\beta}}{R + K_{\beta}} \right]^R \right\},$$

$$\Phi_{\beta j} = \frac{y_{\beta j}}{1 + \chi_{\beta}} \sim \frac{(H - 1)}{1 + \chi_{\beta}} \left[\frac{P_{\beta}}{R + K_{\beta}} \right]^R.$$

В (3.14) символы $[...]^V$ и $[...]^R$ означают, что вклад соответствующего порядка обусловлен нарушением равновесного распределения по E_{α} или по E_j . Из (3.14) видно, что в пространственно-однородном случае при $P_{\beta} \ll K_{\beta}$ только на начальной стадии реакции, когда $H \sim P_{\beta}/K_{\beta}$, возможно конечное возмущение равновесного распределения по E_j : $\Phi_{\beta j} \sim K_{\beta}(R + K_{\beta})^{-1}$. Это возмущение вносит конечный вклад и в населенность верхнего колебательного уровня. Для $P_{\beta}/K_{\beta} \ll H < 1$, когда отклонение Y_{β} от B_{β} еще велико, функции $\Phi_{\beta j}$ значительно убывают: $\Phi_{\beta j} \sim (H - 1) P_{\beta} [H(R + K_{\beta})]^{-1}$. Невелик их вклад и в населенность колебательного уровня с энергией E_{β} . Отметим, что изменения в величине $W_{\beta j}$ здесь могут быть конечными, хотя связанные с нарушением распределения B_j изменения в $W = \sum_j W_{\beta j}$ малы: конечные поправки исчезают при суммировании по j .

Приближенное вычисление $y_{\alpha j}$ должно основываться на определяемых (3.12), (3.13) свойствах этих функций. Если нарушение B_j происходит при $E_j \sim kT$, зависимость $y_{\alpha j}$ от E_{α} и E_j целесообразно аппроксимировать с помощью разложения

$$y_{\alpha j} = (H - 1) \frac{B_{\beta}}{E_{\alpha}} \sum_{k=0}^R \sum_{r=1}^{\infty} d^{(k,r)} p_{\alpha}^{(k)} \Pi_j^{(r)},$$

где $\Pi_j^{(r)}$ — полиномы Вальдмана — Трюбенбахера от E_j ; $p_{\alpha}^{(k)}$ — полиномы, которые вводятся выражениями

$$p_{\alpha}^{(0)} = 1, \quad p_{\alpha}^{(1)} = \frac{E_{\alpha} - \varepsilon_V}{Q}, \quad \sum_{\alpha=0}^{\beta} b_{\alpha} p_{\alpha}^{(k)} p_{\alpha}^{(h)} = 0, \quad k \neq h,$$

$$b_\alpha = \exp\left(\frac{E_\alpha}{kT}\right) \left[\sum_{\gamma=0}^{\beta} \exp\left(\frac{E_\gamma}{kT}\right) \right]^{-1}, \quad \varepsilon_V = \sum_{\alpha=0}^{\beta} E_\alpha b_\alpha \sim Q$$

и обладают хорошей сходимостью для $E_\alpha \approx Q$. В том случае, когда $R \gg P_\beta \sim \bar{K}_\beta$, система (3.40), (3.44) в главном приближении распадается на ряд независимых уравнений:

$$(3.15) \quad M \sum_q R_{\beta j}^{\beta q} (y_{\beta q} - y_{\beta j}) = (H - 1) K_\beta^0 (\pi_{\beta j}^{\beta-1} - \kappa_{\beta j}),$$

$$M \sum_q R_{\alpha j}^{\alpha q} (y_{\alpha q} - y_{\alpha j}) = (H - 1) \frac{B_\beta}{B_\alpha} K_\beta^0 (\pi_{\alpha j}^{\alpha-1} - \pi_{\alpha j}^{\alpha+1}),$$

последнее из которых записано в предположении, что $E_\alpha \gg kT$. Согласно (3.15), в первом приближении по полиномам $\Pi_j^{(r)}$ находим

$$(3.16) \quad y_{\alpha j} \approx (H - 1) A_\alpha^{(1)} \Pi_j^{(1)} \frac{B_\beta}{B_\alpha}, \quad \Pi_j^{(1)} = \frac{E_j - E_R}{kT}, \quad E_R = \sum_h B_h E_h,$$

$$A_\beta^{(1)} = \frac{K_\beta^0 \sum_j B_j E_j (\pi_{\beta j}^{\beta-1} - \kappa_{\beta j})}{M \sum_{qj} R_{\beta j}^{\beta q} B_j (E_q - E_j)},$$

$$A_\alpha^{(1)} = \frac{K_\beta^0 \sum_j B_j E_j (\pi_{\alpha j}^{\alpha-1} - \pi_{\alpha j}^{\alpha+1})}{M \sum_{qj} R_{\alpha j}^{\alpha q} B_j (E_q - E_j)}.$$

4. Решение задачи о скоростном распределении диссоциирующих молекул или хотя бы анализ общих его свойств, аналогичный проведенному в п. 3, в общем случае требуют громоздких преобразований и вычислений. Поэтому для иллюстрации рассмотрим модель реакции, когда молекулы диссоциируют с верхнего колебательного уровня, а сечения упругих и неупругих столкновений молекул и инертных атомов удовлетворяют условиям

$$(4.1) \quad \sigma^e \gg \sigma^R \gg \sigma^C \sim \sigma^V.$$

Будем предполагать, что $t \sim \tau_C$ или $L \sim \tau_C u$. В силу малости концентрации молекул функции распределения атомарных компонентов на экспоненциально малые члены $\sim \tau_e / \tau_C$ отличаются от максвелловских. Решение для $f_{\alpha j}$ представим в виде

$$(4.2) \quad f_{\alpha j} = f_{\alpha j}^{(0)} + \varepsilon f_{\alpha j}^{(1)} + \dots, \quad f_{\alpha j}^{(0)} \sim f_{\alpha j}^{(1)}, \quad \varepsilon = \tau_e / \tau_C \ll 1,$$

$$f_{\alpha j}^{(0)} = f_{\alpha j}^{e\pi} (1 + \chi_\alpha + y_{\alpha j} + \Phi_{\alpha j}) = f_{\alpha j_0} (1 + \Phi_{\alpha j}^*), \quad f_{\alpha j_0} = N_{\alpha j} F_{\alpha j},$$

$$\Phi_{\alpha j} = (1 + \chi_\alpha + y_{\alpha j}) \Phi_{\alpha j}^*, \quad \int f_{\alpha j}^{e\pi} \Phi_{\alpha j} d\xi_{\alpha j} = 0,$$

где $f_{\alpha j}^{(0)}$ — решение уравнения главного приближения (2.8); $f_{\alpha j}^{e\pi} = N F_{\alpha j} B_{\alpha j}$; $f_{\alpha j_0}$ — максвелловское распределение молекул в состоянии (αj) ; функции $\Phi_{\alpha j}^*$ характеризуют возмущение $f_{\alpha j_0}$. В связи со своим определением $\Phi_{\alpha j}^*$ могут значительно превосходить по величине $\Phi_{\alpha j}$, что связано с обеднением населенности верхних колебательных уровней из-за «стока» молекул в реакцию. Решение для $\Phi_{\alpha j}$ получим для уровней с энергиями $E_\alpha \gg kT$, где нарушение $f_{\alpha j_0}$ максимально.

Можно показать, что для принятых условий $y_{\alpha j}$ в главном приближении удовлетворяют уравнениям (3.15), приближенное решение которых дается выражениями (3.16). Функции $\Phi_{\alpha j}$ находятся из уравнений

$$(4.3) \quad MB_{\alpha j} F_{\alpha j} \int F_0 (\Phi'_{\alpha j} - \Phi_{\alpha j}) d\Gamma_{\alpha j}^e d\xi_{\alpha j} = B_{\beta j} F_{\alpha j} K_\beta^0 (H - 1) \Lambda_{\alpha j} -$$

$$- MB_{\alpha j} F_{\alpha j} \sum_q r_{\alpha j}^{\alpha q} (y_{\alpha q} - y_{\alpha j}), \quad \alpha = \beta, \beta - 1, \beta - 2, \dots,$$

которые при условии (4.1) следуют из (2.8)—(2.10) после подстановки решения в виде (4.2) и определения с помощью доказательства по индукции выражения для χ_α через W , $y_{\alpha j}$ и $\Phi_{\alpha j}$ (см. ниже) при пренебрежении в уравнении заведомо малыми слагаемыми. В (4.3) F_0 — нормированное на единицу максвелловское распределение инертных атомов; $d\Gamma = g d\sigma$; g — относительная скорость; σ — сечение соответствующего процесса при столкновении; ξ — скорость инертных атомов;

$$\begin{aligned} \Lambda_{\beta j} &= \Pi_{\beta j}^{\beta-1} - X_{\beta j}; \quad \Lambda_{\alpha j} = \Pi_{\alpha j}^{\alpha-1} - \Pi_{\alpha j}^{\alpha+1}, \quad \alpha < \beta; \\ P_{\alpha}^{\alpha\pm 1} \Pi_{\alpha j}^{\alpha\pm 1} &= \sum_q \int F_0 d\Gamma_{\alpha j}^{\alpha\pm 1 q} d\xi; \quad r_{\alpha j}^{\alpha q} = \int F_0 d\Gamma_{\alpha j}^{\alpha q} d\xi; \\ K_{\beta}^0 X_{\beta j} &= \int F_0 d\Gamma_{\beta j}^C d\xi. \end{aligned}$$

Условия разрешимости (4.3) — ортогональность правой части уравнения единице при интегрировании по $\xi_{\alpha j}$ — выполнены в силу (3.15). Единственность решения обеспечивается нормировкой $\Phi_{\alpha j}$ (см. (4.2)). Функции $\Phi_{\alpha j} = 0$ только при одновременном выполнении условий $\Lambda_{\alpha j} = 0$, $y_{\alpha j} = 0$. Для $H \neq 1$ второе из них выполнено, если $P_{\alpha j}^{\alpha\pm 1}$ и $K_{\beta j}$ не зависят от E_j . По своему определению $\Lambda_{\alpha j} = 0$ тогда, когда $X_{\beta j}$ и $\Pi_{\alpha j}^{\alpha\pm 1}$ не зависят от $\xi_{\alpha j}$ и E_j и поэтому тождественно равны Z/n . Здесь и далее n — плотность инертных атомов. В общем случае, следовательно, $\Phi_{\alpha j} \neq 0$, а их величина дается оценками

$$(4.4) \quad \Phi_{\beta j} \sim (H-1) K_{\beta} P_{\beta} (K_{\beta} + P_{\beta})^{-1}, \quad \Phi_{\alpha j} \sim \Phi_{\beta j} B_{\beta} B_{\alpha}^{-1}, \quad \alpha < \beta.$$

В первом приближении по полиномам Сонина для $\Phi_{\alpha j}$ находим

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha j} &= -a_{\alpha j}^{(1)} S_{1/2}^{(1)}(w^2), \quad w = (\xi_{\alpha j} - u) (m/2kT)^{1/2}, \\ a_{\alpha j}^{(1)} &= (H-1) B_{\beta} \left[A_{\alpha}^{(1)} M \sum_q b_{\alpha j}^{\alpha q} (\varepsilon_q - \varepsilon_j) - K_{\beta}^0 \lambda_{\alpha j} \right] (16\mu_m M B_{\alpha} \Omega_{12}^{(11)})^{-1}. \end{aligned}$$

Здесь интегралы $\Omega_{12}^{(11)}$ определены в [10]; $\varepsilon_j = E_j/kT$; $\mu_m = m(m+m_i)^{-1}$; m_i — масса инертного атома; коэффициенты $A_{\alpha}^{(1)}$ даются выражениями (3.16);

$$\lambda_{\beta j} = \frac{b_{\beta j}^{\beta-1}}{P_{\beta}^{\beta-1}} - \frac{b_{\beta j}^C}{K_{\beta}^0}, \quad \lambda_{\alpha j} = \frac{b_{\alpha j}^{\alpha-1}}{P_{\alpha}^{\alpha-1}} - \frac{b_{\alpha j}^{\alpha+1}}{P_{\alpha}^{\alpha+1}}, \quad \alpha < \beta;$$

причем $b_{\alpha j}^{\alpha\pm 1} = \sum_q b_{\alpha j}^{\alpha\pm 1 q}$. Величины b определяются в виде

$$b = \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int \exp\left(-\frac{\mu g^2}{2kT}\right) \frac{\mu g^2}{2kT} d\Gamma dg, \quad \mu = \mu_m m_i.$$

С учетом $\Phi_{\alpha j} \neq 0$ выражения (3.6) и (3.9), первое из которых следует упростить для модели реакции с уровня $\alpha = \beta$, изменятся таким образом: в (3.6) справа входит дополнительное слагаемое

$$(4.5) \quad D_{\alpha} = \sum_{\delta=1}^{\alpha} n (Z P_{\delta}^{\delta-1})^{-1} \sum_{qh} B_h \int F_{\delta h} F_0 (\Phi'_{\delta-1q} - \Phi_{\delta h}) d\Gamma_{\delta h}^{\delta-1q} d\xi d\xi_{\delta h},$$

в выражении для W из (3.9) в квадратных скобках справа следует добавить со знаком — сумму $D_{\beta}^* = D_{\beta} - \sum_{\kappa=1}^{\beta} B_{\kappa} D_{\kappa}$ и

$$(4.6) \quad \Delta_{\beta} = n (Z K_{\beta}^0)^{-1} \sum_h B_h \int F_{\beta h} F_0 \Phi_{\beta h} d\Gamma_{\beta h}^C d\xi d\xi_{\beta h},$$

в выражении для Y_{β} из (3.9) в квадратных скобках справа должно стоять

$$(4.7) \quad 1 + K_{\beta}^0 B_{\beta} L_p (H - C - \Delta_{\beta}) + S_* + D_{\beta}^*.$$

Эти изменения носят общий характер и справедливы, например, в случае, когда все сечения столкновений сравнимы между собой. При выполнении условий (4.1) вкладом $y_{\alpha j}$ и $\Phi_{\alpha j}$ в W , Y_{β} и χ_{α} можно пренебречь. Для $\bar{K}_{\beta} \sim P_{\beta} \sim R \sim 1$, когда приведенное выше решение несправедливо и пригодно только для оценок, с помощью (4.4) и измененных с учетом (4.5)—(4.7) выражений для W , Y_{β} и χ_{α} можно показать, что возмущение $f_{\beta 0}$ здесь является конечным и вносит конечные поправки в скорость реакции и населенности энергетических уровней. Так как $\Phi_{\alpha j}$ пропорциональны $(H - 1)$, возмущение не меняет константу равновесия диссоциации. Согласно (4.4), величина $\Phi_{\alpha j}$ убывает пропорционально $B_{\beta} B_{\alpha}^{-1}$ при уменьшении E_{α} .

В заключение автор выражает благодарность В. С. Галкину, М. Н. Когану и Е. Г. Колесниченко за полезные замечания при обсуждении работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелешин Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980.
2. Колесниченко Е. Г., Лосев С. А. Кинетика релаксационных процессов в движущихся средах. — В кн.: Химия плазмы. М.: Атомиздат, 1979, вып. 6.
3. Макашев Н. К. Неравновесные явления в газодинамике и сильновозбужденные молекулы. — Учен. зап. ЦАГИ, 1984, т. 15, № 2.
4. Keck J., Carrier G. Diffusion theory of nonequilibrium dissociation and recombination. — J. Chem. Phys., 1965, v. 43, N 7.
5. Ступоченко Е. В., Сафарян М. Н. К диффузионной теории термического распада двухатомных молекул. — Теорет. и эксперим. химия, 1966, т. 2, вып. 6.
6. Kuznetsov N. M., Samusenko A. M. Thermal dissociation of diatomic molecules with bound electronically excited states. — J. Chem. Phys., 1982, v. 68, N 3.
7. Koura K. Nonequilibrium velocity distribution and dissociation rate in dissociation of diatomic molecules. — J. Chem. Phys., 1976, v. 64, N 9.
8. Колесниченко Е. Г., Гефтер В. М. О применении метода Энского—Чепмена для вывода гидродинамических уравнений для химически реагирующих газов. — ТВТ, 1974, т. 12, № 6.
9. Kolker H. J. Nonequilibrium effects in recombination-dissociation kinetics. II. — Z. für Naturforsch., 1968, Bd 23 a, N. 8.
10. Ферцигер Дж., Кауер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976.

Поступила 7/VIII 1984 г.

УДК 538.323

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКОГО УСКОРЕНИЯ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ПРОВОДНИКОВ

С. А. Калихман

(Чебоксары)

В настоящее время перспективные устройства для исследования высокоскоростных соударений — электромагнитные ускорители, использующие силовое воздействие импульсного электромагнитного поля на проводники с током. В режиме разделения источников ускоряющего магнитного поля и тока в метаемом проводнике возможно разгонять цилиндрические проводники до скоростей, превышающих 12 км/с [1]. Ранее [2] расчет режимов ускорения проводился в предположении независимости плотности тока в проводнике от ускоряющего магнитного поля. Однако, как показал анализ переходных электромагнитных процессов при взаимодействии импульсного магнитного поля с цилиндрическим проводником [3], предельная по условиям нагрева плотность тока существенно зависит от величины индукции ускоряющего магнитного поля. В данной работе анализируются режимы электродинамического ускорения цилиндрических проводников с учетом диффузии как собственного, так и внешнего импульсного магнитного поля в проводник.