

## ОБ ОБМЕНЕ ЭНЕРГИЕЙ ПРИ СТОЛКНОВЕНИИ МОЛЕКУЛ С ТВЕРДОЙ СТЕНКОЙ

В. Б. Леонас

(Москва)

Изучение закономерностей передачи энергии и импульса при столкновении частиц с поверхностью твердого тела представляет большой интерес в связи с расчетом нагрева и торможения летательных аппаратов в верхних слоях атмосферы. Поскольку относительные энергии столкновения в этих условиях достигают 10—20 эв, то можно ожидать существенного влияния внутренних степеней свободы молекул набегающего потока на закономерности обмена энергией со стенкой. Влияние внутренних степеней свободы может проявиться не только в условиях свободно-молекулярного обтекания, но также для режима течения со скольжением. Эти степени свободы могут служить источником (положительным или отрицательным) дополнительных потоков тепла; возможно их влияние на закономерности передачи импульса.

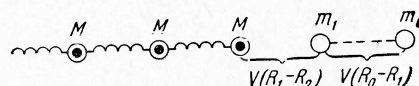
Качественную оценку влияния внутренних степеней свободы при упомянутых относительных энергиях столкновения можно пытаться сделать на основе данных о колебательной релаксации и распаде молекул за ударной волной, хотя имеющиеся данные относятся к ограниченному интервалу температур. Поскольку для отдельного столкновения вероятность возбуждения колебаний обычно мала, то характерная для условий обтекания разреженным газом однократность столкновений может существенно ослабить влияние этих степеней. Количественные оценки влияния колебательных степеней свободы можно получить, воспользовавшись схемой, описанной в предыдущей работе [1].

В этой работе, посвященной анализу столкновения атома с линейной цепочкой упруго связанных атомов, были подробно описаны модель и схема решения задачи.

В настоящей работе рассматривается энергообмен и потеря импульса при столкновении быстрой колебательно-возбужденной молекулы с линейной цепочкой атомов.

Укажем количественные характеристики рассматриваемой модели (фиг. 1). Взаимодействие атомов в молекуле описывается потенциалом Ленарда — Джонса

$$V_{01} = 4\varepsilon_1 \left[ \left( \frac{\sigma}{R_0 - R_1} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R_0 - R_1} \right)^6 \right]$$



Фиг. 1

Здесь  $\varepsilon_1$  — энергия диссоциации молекулы,  $\sigma$  — расстояние, для которого потенциал обращается в нуль,  $R_i$  — координата частицы. Взаимодействие первого (фиг. 1) и второго атомов также описывается потенциалом Ленарда—Джонса, однако в этом случае  $\varepsilon_2 = 0.01\varepsilon_1$ . Атомы в цепочке связаны упругими силами с потенциалом

$$V = K(R_i - R_{i+1})$$

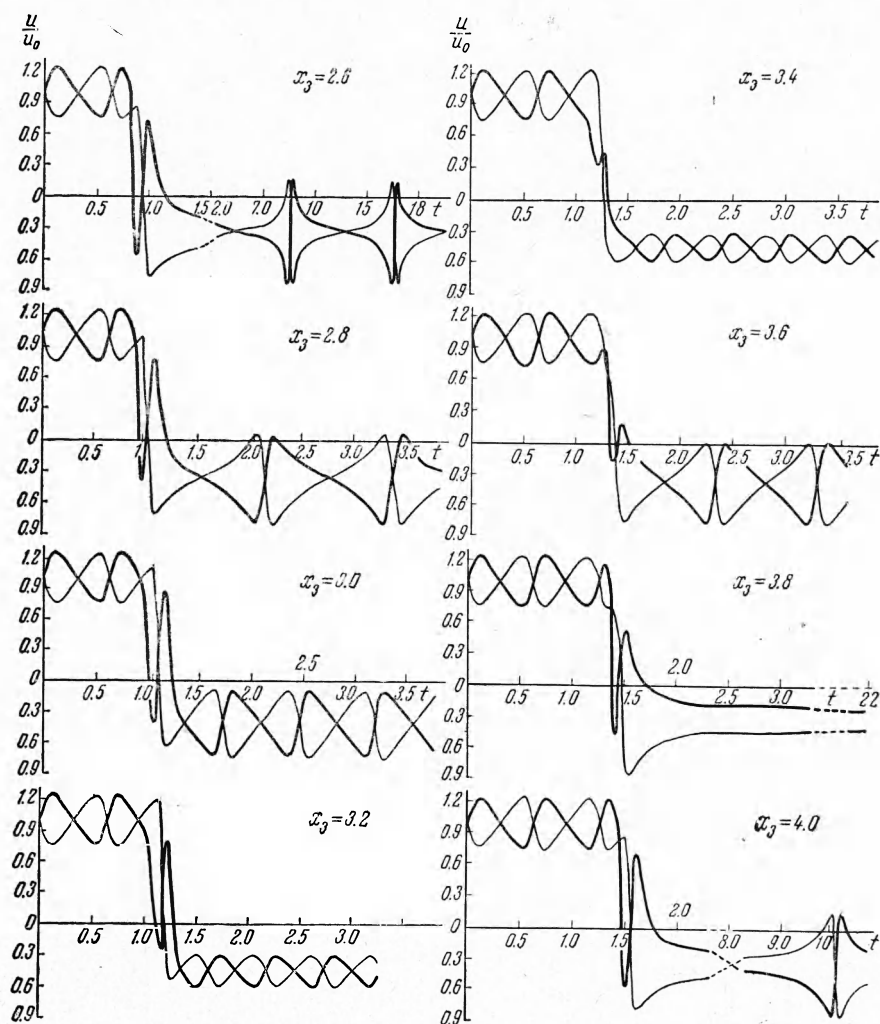
Здесь  $K$  — упругая постоянная решетки. Приведенная масса  $\mu = m_0 / M = m_1 / M$  (фиг. 1) выбиралась равной 0.2, как и в [1]. Начальная относительная энергия столкновения  $E_0$  принималась равной 0.1  $\varepsilon_1$ , 0.5  $\varepsilon_1$  и 5  $\varepsilon_1$ ; кроме того, были рассмотрены случаи  $E_0$ , равной 4, 6 и 10  $\varepsilon_1$ . В реальных условиях это соответствовало бы столкновениям с энергиями от  $\sim 0.1$  до  $\sim 50$  эв. Начальное колебательное возбуждение молекулы фиксировалось заданием межатомного расстояния, отличного от равновесного. При расчетах использовались значения начальной колебательной энергии  $E'_0 = 0.22 \varepsilon_1$ , 0.085  $\varepsilon_1$ , 0.018  $\varepsilon_1$ .

Начальных кинетической и колебательной энергий налетающей молекулы недостаточно для определения конечного состояния, поскольку последнее будет зависеть и от фазы колебания, т. е. от величины и направления колебательной скорости в момент столкновения.

Для учета влияния фазы и получения усредненных по фазам результатов расчета варьировалось начальное удаление  $x_3 = (R_1 - R_2) / \sigma$  колеблющейся молекулы от линейной цепочки. В зависимости от величины начальной поступательной и колебательной энергии  $x_3$  изменялось в пределах от 2 до 4.

Типичная серия временных картин процесса столкновения для полного цикла изменения фаз приведена на фиг. 2 ( $E_0 = 4 \varepsilon_1$  и  $E'_0 = 0.22 \varepsilon_1$ ), где по оси ординат отложено отношение текущей  $u$  и начальной  $u_0$  скоростей, по оси абсцисс время  $t$ . Тонкая линия соответствует 0, а жирная — 1 атому (фиг. 1); пунктиром показан примерный ход кривых при переходе к другому масштабу по оси абсцисс. Пучности на фиг. 2 соответствуют равновесным положениям невозмущенной, а узлы — крайним возмущенным положениям молекулы; изменению колебательной энергии при столкновении соответствует изменение амплитуды колебаний скорости после столкновения. Если

провести линию через узлы колебаний, то она даст изменение скорости центра масс молекулы (начальная приведенная скорость равна единице). На фиг. 2 отчетливо видно влияние фазы — в зависимости от последней колебательная энергия может как увеличиваться (вплоть до диссоциации — случай  $x_3 = 3.8$ ), так и уменьшаться (случай  $x_3 = 3.2$ ). На фиг. 2 видно, что в отношении дополнительного возбуждения колебаний наиболее эффективными являются столкновения в состояниях, соответствующих переходу от сжатия к расширению; наименее эффективными — противоположные. В заклю-



Фиг. 2

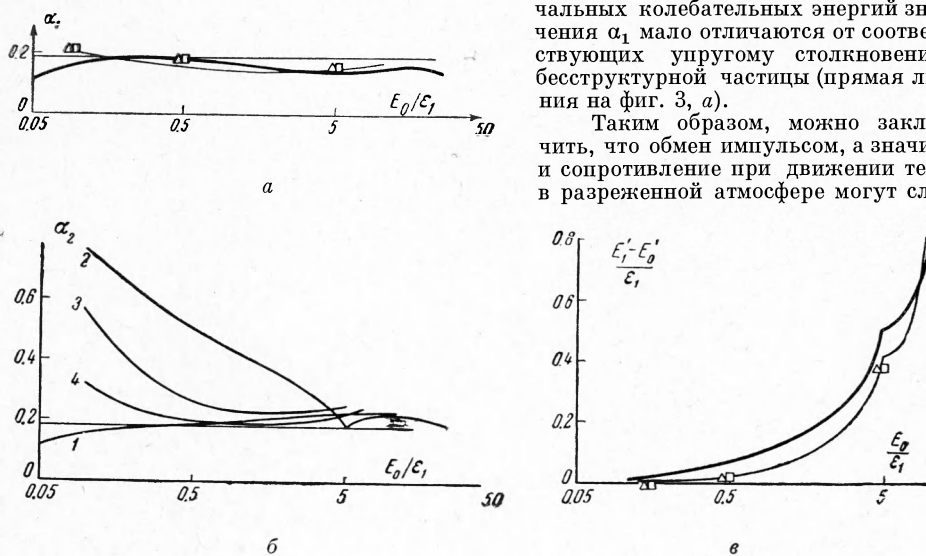
чение качественного обсуждения фиг. 2 отметим, что выбранная модель молекулы учитывала ангармоничность, поэтому в состояниях сильного возбуждения (вблизи диссоциации) период колебаний сильно увеличивается (сравни случаи  $x_3 = 2.6$  и  $x_3 = 3.2$  на фиг. 2).

При помощи данных типа, представленных на фиг. 2, для различных значений начальной колебательной энергии  $E_0'$  были получены зависимости коэффициента передачи поступательной энергии  $\alpha = E_1 / E_0$  (здесь  $E_1$  — значение поступательной энергии после столкновения), коэффициента передачи полной энергии  $\alpha_2 = (E_1 + E_1') / (E_0 + E_0')$  и приобретаемой колебательной энергии  $(E_1' - E_0')$  от энергии столкновения  $E_0$ . Эти зависимости изображены соответственно на фиг. 3, а, б, в (кривая 1 относится к случаю столкновения невозбужденной молекулы, кривая 2 — к случаю возбужденной с  $E_0' =$

$= 0.22 \varepsilon_1$ , практически совпадающие с кривой 2 зависимости для  $E_0' = 0.085 \varepsilon_1$  и  $0.018 \varepsilon_1$  показаны отдельными точками и кривыми 3 и 4).

Коэффициент передачи поступательной энергии  $\alpha_1$  при наличии внутренних степеней свободы характеризует обмен импульсом; он находится по скорост и движения центра масс молекулы, так что коэффициент передачи импульса равен корню из значений, приведенных на фиг. 3, а. Из фиг. 3, а следует, что наличие колебательных степеней свободы слабо влияет на обмен импульсом при столкновении, так как в широком диапазоне энергий столкновения и начальных колебательных энергий значения  $\alpha_1$  мало отличаются от соответствующих упругому столкновению бесструктурной частицы (прямая линия на фиг. 3, а).

Таким образом, можно заключить, что обмен импульсом, а значит, и сопротивление при движении тела в разреженной атмосфере могут сла-



Фиг. 3

бо зависеть от наличия у молекул потока внутренних степеней свободы, и последними можно, по-видимому, пренебречь при практических расчетах.

На фиг. 3, б показана зависимость коэффициента  $\alpha_2$  от относительной энергии при различных значениях начальной колебательной энергии ( $E_0' = 0; 0.018 \varepsilon_1; 0.085 \varepsilon_1; 0.22 \varepsilon_1$ ). Прямая горизонтальная линия соответствует значению коэффициента для упругого столкновения бесструктурной частицы той же массы. Из фиг. 3, б, ясно, что начальное колебательное возбуждение будет заметно влиять на величину коэффициента передачи  $\alpha_2$  и, таким образом, — на количество передаваемой цепочке энергии. Это связано с тем, что для столкновений с энергиями, меньшими  $\varepsilon_1$ , обмен колебательной энергией затруднен (ее начальная величина сохраняется). Хотя с ростом энергии столкновения эффективность возбуждения колебательных степеней возрастает, однако относительная доля колебательной энергии в полной уменьшается. В результате коэффициент передачи полной энергии  $\alpha_2$  уменьшается и приближается к значению для упругого столкновения бесструктурных частиц. Как видно из фиг. 3, б, для рассматриваемой модели внутренние степени свободы могут явиться стоком дополнительных тепловых потоков только при энергиях  $\sim 1 \varepsilon_1 - 5 \varepsilon_1$ . В этом диапазоне количество энергии, передаваемой телу налетающей частицей, может, в зависимости от величины начального возбуждения, снижаться за счет «перекачки» энергии во внутренние степени свободы примерно на 10%. При относительных энергиях столкновения, приводящих к диссоциации ( $E_0 \geq 5 \varepsilon_1$ ), коэффициент передачи полной энергии близок к значению коэффициента  $\alpha$ .

Таким образом, при обтекании тела высокоскоростным потоком разреженного газа возбуждение колебательных степеней свободы, будет, видимо, уменьшать тепловой поток к телу примерно на 10%, и наиболее эффективно это снижение должно осуществляться за счет молекул потока, обладающих значительным начальным колебательным возбуждением.

На фиг. 3, в для тех же начальных колебательных энергий представлены зависимости приобретенной при столкновении со стенкой колебательной энергии от величины начальной энергии (энергии выражаются в единицах энергии диссоциации  $\varepsilon_1$ ).

Из фиг. 3, в видно, что при малом начальном возбуждении оно практически не влияет на количество колебательной энергии, приобретаемой в результате столкновения. Однако в случае  $E_0' = 0.22 \varepsilon_1$  эффективность дополнительного возбуждения в интервале относительных энергий столкновения  $0.5 - 5 \varepsilon_1$  заметно выше, чем для невозбужден-

ных молекул. При относительных энергиях столкновения, больших  $9 \varepsilon_1$ , величина колебательной энергии, приобретаемой молекулой, может стать меньше, чем для невозбужденной молекулы. Как видно из фиг. 3, в, эффективность возбуждения последних при энергиях столкновения, превышающих  $9 \varepsilon_1$ , несколько выше. Следует заметить, что при малых относительных энергиях столкновения ( $\sim 0.1 \varepsilon_1$ ) колебательно возбужденные молекулы теряют небольшую часть своей колебательной энергии. Однако во всех случаях величина потерь настолько мала, что не может быть показана в масштабе фигуры 3, в.

На основании данных фиг. 3, в можно сделать вывод, что в среднем для колебательно возбужденной молекулы в диапазоне энергий, представляющих интерес для практики, при столкновении имеет место лишь дополнительное возбуждение, а диссоциации не происходит. Поэтому колебательные степени свободы могут, по-видимому, быть только отрицательным источником теплового потока.

Сравнивая описанные выше результаты с имеющимися для столкновения молекул, можно отметить качественное их согласие. Так, например, согласно [2], вероятность диссоциации возбужденной молекулы чрезвычайно мала, даже если поступательная энергия сталкивающихся молекул больше энергии связи. Диссоциация осуществляется с верхних колебательных уровней, энергия которых близка к энергии диссоциации, причем поступательная энергия может в этом случае не отличаться от средней тепловой энергии.

В работах [3, 4] показано, что при столкновении молекул сечение для колебательного перехода на первый уровень становится порядка газокинетического (вероятность перехода становится близкой к единице) при энергиях столкновения, на порядок превышающих величину колебательного кванта.

В заключение автор благодарит Ю. Н. Беяева, принимавшего участие в проведении расчетов, и А. И. Осипова — за полезное обсуждение результатов.

Поступила 18 IV 1964

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Леонас В. Б. Об обмене энергией при столкновении частиц с твердой стенкой. ПМТФ, 1963, № 6, стр. 124.
2. Ступоченко Е. В., Осипов А. И. О механизме термической диссоциации двухатомных молекул. Ж. физ. химии, 1958, т. 32, стр. 1673.
3. Bauer E. Excitation of Molecular Vibration on Collision. J. Chem. Phys., 1958, vol. 29, p. 26.
4. Salzkoff M., Bauer E. Vibrational Relaxation Times in Oxygen. J. Chem. Phys., 1959, vol. 30, v. 1614.

#### ИЗОТРОПНЫЕ ПОПРАВКИ К МАКСВЕЛЛОВСКИМ ФУНКЦИЯМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В ПЛАЗМЕ И СКОРОСТЬ ОБМЕНА ЭНЕРГИЕЙ

*Г. С. Бисноватый-Коган (Москва)*

Изотропная поправка к электронной максвелловской функции распределения в двухтемпературной полностью ионизованной плазме найдена в работе [1] путем непосредственного решения кинетического уравнения для электронов. В данной работе такая поправка находится методом Чепмена — Энскога [2], примененным к двухтемпературной плазме [3]. Это позволяет найти поправки к функциям распределения и электронов и тяжелых частиц. Рассматривается случай частично ионизованной плазмы. Получено выражение скорости обмена энергией между электронами и тяжелыми частицами для произвольного закона взаимодействия с учетом первых поправок.

Представим изотропную часть функции распределения в виде

$$f_{\alpha} = f_{\alpha}^{\circ} (1 - F_{\alpha}) \quad (1)$$

Здесь  $f_{\alpha}^{\circ}$  — максвелловская функция распределения частиц сорта  $\alpha$ , индекс  $\alpha = 1, 2, 3$  соответственно для однозарядных ионов, электронов и нейтралов. Температура электронов  $T_2$  отличается от температуры тяжелых частиц  $T = T_1 = T_3$ . Используя решение работы [3], получим систему уравнений для  $F_{\alpha}$

$$\sum_{\beta=1}^3 J_{\alpha\beta} (f_{\alpha}^{\circ} f_{\beta}^{\circ}) = I_{\alpha} (F_{\alpha}) \quad (\alpha=1, 2, 3) \quad (2)$$