

ЛИТЕРАТУРА

1. Muntz E. P. Static temperature measurements in a flowing gas // *Phys. Fluids*.— 1962.— V. 5, N 1.
2. Беликов А. Е., Зарвин А. Е. и др. Электронно-пучковая диагностика азота. Многоквантовые вращательные переходы при возбуждении // *ПМТФ*.—1984.— № 3.
3. Косинов В. А. Определение колебательной температуры окиси углерода с помощью электронного пучка // *ПМТФ*.— 1974.— № 5.
4. Beylich A. E. Experimental investigation of carbon dioxide jet plumes // *Phys. Fluids*.— 1971.— V. 14, N 5.
5. Reich H. I., Smoranzer H. Rotational temperatures von H₂, bei Beschuss mit 15 Kev Elektronen // *Z. für Physik*.— 1965.— Bd 186, N 4.
6. Leutwyler J., Klapstein D., Maier J. Anomalous rotational distributions in electronic emission of supersonically cooled H₂O⁺ (A²A₁ — X²B₁) // *Chem. Phys.*— 1983.— V. 74.
7. Sheasley W. D., Mathews C. D. The emission spectra of H³⁵Cl⁺, H³⁷Cl⁺, D³⁵Cl⁺, D³⁷Cl⁺ in the region 2700—4000 Å // *Molec. Spectr.*— 1973.— V. 47, N 3.
8. Naugh M. J., Schneider B. S., Smith A. L. Transition moment variation in the A²Σ⁺ — X²Π_i transition of HCl⁺, DCl⁺ and HBr // *Molec. Spectr.*— 1974.— V. 5, N 1.
9. Радциг А. А., Смирнов Б. М. Справочник по атомной и молекулярной физике.— М.: Атомиздат, 1980.
10. Беликов А. Е., Карелов Н. В., Ребров А. К., Шарафутдинов Р. Г. Измерения с помощью пучка электронов. Роль вторичных процессов при возбуждении B²Σ состояния иона азота // *Диагностика потоков разреженного газа*.— Новосибирск: ИТФ СО АН СССР, 1979.
11. Ребров А. К., Сухинин Г. И. и др. Электронно-пучковая диагностика в азоте. Вторичные процессы // *ЖТФ*.— 1980.— Т. 51, вып. 5.
12. Карелов Н. В., Мадирбаев В. Ж. и др. Инверсное распределение заселенностей колебательных уровней в A²Σ⁺ состоянии иона HCl⁺, возбужденного электронным ударом // *ЖТФ*.— 1982.— Т. 53, вып. 8.
13. Jolly J., Plain A. Determination of the quenching rates of N₂⁺ (B²Σ_v⁺ v = 0,1) by using laser-induced fluorescence // *Chem. Phys. Lett.*— 1983.— V. 100, N 3.

Поступила 20/1 1986 г.

УДК 539.196

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВОЗБУЖДЕННОМ МОЛЕКУЛЯРНОМ ГАЗЕ

С. В. Добкин, Э. Е. Сон

(Москва)

В последнее время значительно возрос интерес к исследованию и использованию молекулярных газов в сильно неравновесных условиях, когда запас колебательной энергии молекул заметно превосходит равновесное значение, соответствующее температуре газа. Такие состояния возникают в газовых разрядах, при истечениях сильно нагретого газа из сопла, в релаксационных зонах за ударными волнами и т. д. Распределение молекул по колебательным состояниям в этих условиях может быть не-больцмановским, поэтому процессы переноса в неравновесном колебательно-возбужденном газе отличаются от равновесного случая.

При небольшом отрыве колебательной температуры от поступательной, когда вследствие быстрых VV-процессов реализуется больцмановское распределение по колебательным степеням свободы, коэффициенты переноса вычислялись в [1, 2]. В настоящей работе анализируется случай сильного отрыва колебательной температуры от поступательной, когда реализуется режим квазирезонансного обмена [3]. При этом на низких колебательных уровнях ($i \leq i_*$) распределение молекул по колебательным уровням триновское с характерной «колебательной температурой» T_v , определяемой полным запасом колебательной энергии; на более высоких уровнях ($i_* < i \leq i_{**}$) распределение молекул образует «плато», которое из-за сильного VT-обмена переходит при $i > i_{**}$ в равновесное больцмановское распределение с газовой температурой T . Ограничимся случаем, когда пространственные неоднородности незначительно возмущают указанное распределение. При слабом временном или пространственном изменении параметров осуществляется квазистационарный квазидиффузионный режим, когда распределение, сохраняя свою форму, определяется локальными значениями параметров распределения — газовой и колебательной температурами. Это приближение выполняется, если поток молекул по колебательным уровням гораздо больше потока пространственной диффузии [4].

Кинетическое уравнение для функций распределения молекул по скоростям и неравновесным заселенностям имеет вид уравнения Ванг Чанга — Уленбека [5]

$$(1) \quad \varepsilon (\partial f_{\alpha i} / \partial t + \mathbf{v}_{\alpha} \nabla f_{\alpha i}) = J_{\alpha i}^{TT} + \eta J_{\alpha i}^R, \quad J_{\alpha i}^R = J_{\alpha i}^{VV} + J_{\alpha i}^{VT} + J_{\alpha i}^l.$$

Здесь $f_{\alpha i}(\mathbf{v}_{\alpha}, \mathbf{r}, t)$ — функция распределения по скоростям частиц сорта α , находящихся в колебательном состоянии i , имеющих скорость \mathbf{v}_{α} ; в правой части содержатся интегралы столкновений, учитывающие процессы упругого $J_{\alpha i}^{TT}$ и неупругих $J_{\alpha i}^R$ столкновений, включающих $VV(J_{\alpha i}^{VV})$ -, $VT(J_{\alpha i}^{VT})$ -обмены и источники $J_{\alpha i}^l$ заселения колебательных уровней внешними воздействиями (возбуждение электронным ударом, инфракрасным излучением, лазерохимическими реакциями и т. д.); $\varepsilon \ll 1$ — число Кнудсена; $\eta = \sigma_R / \sigma_{TT}$ — отношение сечений неупругих и упругих процессов. В отличие от равновесного бoльцмановского заселения колебательных уровней, когда $\eta \ll 1$, в рассматриваемых условиях существенны эффекты ангармоничности колебаний, при которых сечения неупругих процессов на верхних колебательных уровнях сравниваются с сечениями упругих процессов, а поэтому $\eta \ll 1$. Для построения решения кинетического уравнения в этом случае воспользуемся обобщенным методом Чепмена—Энскога [6], разработанным для произвольных отношений упругих и неупругих процессов (т. е. параметр η может принимать значения $\varepsilon \ll \eta \leq 1$). Функцию распределения частиц разложим по степеням малого параметра ε :

$$(2) \quad f_{\alpha i} = f_{\alpha i}^{(0)} + \varepsilon f_{\alpha i}^{(1)}.$$

В нулевом по ε приближении при любых значениях η ($\varepsilon \leq \eta \leq 1$) функция распределения $f_{\alpha i}^{(0)}$ максвелловская [6]. Для заселенностей колебательных состояний n_i в этом же приближении получаются обычные уравнения поуровневой кинетики [6] и при высокой степени накачки реализуется функция распределения по колебательным степеням, содержащая плато [3]. Интегралы неупругих столкновений в (1) имеют порядок ε [6], и их необходимо учитывать в следующем по числу Кнудсена приближении при вычислении коэффициентов переноса.

В пространственно-неоднородном случае, слабо возмущающем найденные распределения по скоростям и колебательным состояниям, параметры распределения T , T_V , n_i зависят только от координат и времени. Гидродинамические уравнения нулевого приближения получаются из (1) заменой $f_{\alpha i}$ на $f_{\alpha i}^{(0)}$ и интегрированием по скоростям с весами, соответствующими инвариантам столкновений. Для нахождения уравнений, определяющих функцию распределения первого приближения, подставим разложение (2) в кинетическое уравнение (1). В результате имеем линейаризованное уравнение Больцмана, в которое, согласно [6], войдет лишь симметризованная часть интегрального оператора неупругих столкновений, обозначаемая индексом RS :

$$(3) \quad \frac{df_{\alpha i}^{(0)}}{dt} - J_{\alpha i}^R(f_{\alpha i}^{(0)}, f_{\alpha i}^{(0)}) = J_{\alpha i}^{TT}(f_{\alpha i}^{(0)}, f_{\alpha i}^{(1)}) + J_{\alpha i}^{RS}(f_{\alpha i}^{(0)}, f_{\alpha i}^{(1)}).$$

Наиболее существенный эффект, связанный с неоднородным колебательно-возбужденным газом, возникает при вычислении тепловых потоков поступательной \mathbf{q}_T и колебательной \mathbf{q}_V энергии. Оценку переноса энергии колебательно-возбужденными молекулами можно приближенно получить, сравнивая феноменологические выражения для потоков колебательной и поступательной энергии, определяя запас колебательных квантов n_V по указанной выше функции распределения [3]:

$$(4) \quad \frac{q_V}{q_T} \simeq \frac{\frac{1}{4} n_V E_1 v_T}{\frac{1}{4} n_0 k T v_T} \simeq \frac{i_* E_1}{k T} \exp\left(-\frac{E_1 i_*}{k T_V}\right) \ln \frac{i_{**}}{i_*}.$$

Здесь E_1 — величина кванта; v_T — тепловая скорость. Например, для ко-

лебательно-возбужденного СО при $T_V = 4500$ К, $T = 300$ К $i_* = 6$, $i_{**} \approx 49$ и из оценки (4) следует, что на колебательных уровнях переносится примерно в 2 раза больше энергии, чем на поступательных степенях свободы.

Интересуясь только процессами теплопроводности, выпишем часть линеаризованного уравнения (3), связанного с переносом тепла для однокомпонентного газа (опуская индекс α) ангармонических осцилляторов:

$$(5) \quad f_i^{(0)} \left\{ \left[\left(w^2 - \frac{5}{2} \right) + \frac{\partial \ln n_i}{\partial \ln T} \right] \mathbf{v} \cdot \nabla \ln T + \frac{\partial \ln n_i}{\partial \ln T_V} \cdot \mathbf{v} \cdot \nabla \ln T_V \right\} = \\ = J_i^{TT} (f_i^{(0)}, f_i^{(1)}) + J_i^{RS} (f_i^{(0)}, f_i^{(1)}), \quad \mathbf{w} = (m/2kT)^{1/2} \cdot \mathbf{v}.$$

Решения уравнения (5) имеют вид

$$f_i^{(1)} = -f_i^{(0)} [A_i^{(1)}(\mathbf{w}, n_i) \mathbf{w} \cdot \nabla \ln T + A_i^{(2)}(\mathbf{w}, n_i) \mathbf{w} \cdot \nabla \ln T_V]$$

с условиями нормировки

$$\sum_i \int f_i A_i^{(1),(2)} w^2 d^3 w = 0.$$

Уравнение (5) расщепляется на 2 независимых:

$$(6) \quad f_i^{(0)} \left[w^2 - \frac{5}{2} + \frac{\partial \ln n_i}{\partial \ln T} \right] \mathbf{v} = J_i^{TT} (f_i^{(0)}, A_i^{(1)} \mathbf{w} f_i^{(0)}) + J_i^{RS} (f_i^{(0)}, A_i^{(1)} \mathbf{w} f_i^{(0)});$$

$$(7) \quad f_i^{(0)} \left[\frac{\partial \ln n_i}{\partial \ln T_V} \right] \mathbf{v} = J_i^{TT} (f_i^{(0)}, A_i^{(2)} \mathbf{w} f_i^{(0)}) + J_i^{RS} (f_i^{(0)}, A_i^{(2)} \mathbf{w} f_i^{(0)}).$$

Выражения для потоков следующие:

$$\mathbf{q}_T = -\lambda_T^T \nabla T - \lambda_V^T \nabla T_V, \quad \mathbf{q}_V = -\lambda_T^V \nabla T - \lambda_V^V \nabla T_V,$$

где коэффициенты теплопроводности определяются как

$$\lambda_T^T = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} \frac{k}{3} \sum_i \int f_i^{(0)} A_i^{(1)} \left(w^2 - \frac{5}{2} \right) w^2 d^3 v, \\ \lambda_V^T = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} \frac{k}{3} \frac{T}{T_V} \sum_i \int f_i^{(0)} A_i^{(2)} \left(w^2 - \frac{5}{2} \right) w^2 d^3 v, \\ \lambda_T^V = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} \frac{k}{3} \frac{1}{T} \sum_i (E_i - \bar{E}) \int f_i^{(0)} A_i^{(1)} w^2 d^3 v, \\ \lambda_V^V = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} \frac{k}{3} \frac{1}{T_V} \sum_i (E_i - \bar{E}) \int f_i^{(0)} A_i^{(2)} w^2 d^3 v, \\ \bar{E} = \sum_i E_i n_i, \quad \sum_i n_i = 1.$$

Решение уравнений (6), (7) будем искать в виде разложения по ортогональным полиномам Q^{rp} — Вальдмана — Трубенбахера для разложения по дискретным уровням внутренней энергии [7] и полиномам Сонппа [8] для приведенных скоростей с неизвестными коэффициентами a_{rp}^j :

$$(8) \quad A^{(j)} = \sum_{rp} a_{rp}^j Q^{rp}, \quad j = 1, 2.$$

Подставляя разложение (8) в уравнения (6), (7), проводя интегрирование по скоростям с соответствующими весами и суммирование по колебательным уровням, получим систему линейных алгебраических уравнений для коэффициентов a_{rp}^j во втором приближении по Q^{rp} :

$$\sum_{s,q} G^{rpsq} a_{sq}^j = R_{rp}^j, \quad j = 1, 2,$$

$$R_{10}^1 = 7,5, \quad R_{01}^1 = 3 \frac{T}{T_V} \sum_i \frac{\partial n_i}{\partial T} (E_i - \bar{E}),$$

$$R_{10}^2 = 0, \quad R_{01}^2 = 3 \sum_i \frac{\partial n_i}{\partial T_V} (E_i - \bar{E}).$$

С использованием стандартных преобразований [8] интегральные скобки G^{rspq} сводятся к выражениям, полученным Ванг Чангом и Уленбеком [5], с заменой в соответствующих местах поступательной температуры T на эффективную колебательную T_V :

$$(9) \quad G^{rspq} = \sum_{ijkl} \int \int \exp(-g^2) g^3 n_i n_j F_0^{rspq} \sigma_{ij}^{hl}(g, \chi) d^2 \Omega dg,$$

$$F_0^{1010} = -4g^4 \sin^2 \chi - 4g^2 \frac{\Delta E_1}{kT} \sin^2 \chi - \frac{11}{2} \left(\frac{\Delta E_1}{kT} \right)^2,$$

$$F_0^{1001} = -F_0^{0110} = -\frac{5}{2} \frac{(\Delta E_1)^2}{k^2 T_V T},$$

$$F_0^{0101} = \frac{3}{2} \left(\frac{\Delta E_1}{kT_V} \right)^2 + \left| g \left(\frac{E_i - E_j}{kT_V} \right) - g_1 \left(\frac{E_k - E_l}{kT_V} \right) \right|^2,$$

$$\Delta E_1 = E_i + E_j - E_k - E_l, \quad g_1^2 = g^2 + \frac{\Delta E_1}{kT}.$$

Для вычисления интегральных скобок необходимо оценить вклад упругих и неупругих столкновений. При низких температурах газа ($T \sim 100-700$ К) сечения VT -обмена гораздо меньше сечений VV -обмена [3], но в отличие от гармонической молекулы в ангармоническом случае это утверждение несправедливо для всей группы колебательных уровней. Наличие экспоненциального множителя в выражениях для вероятностей обмена в ангармоническом случае [3] приводит к тому, что вероятность VT -обмена возрастает быстрее, а вероятность VV -обмена — медленнее, чем соответствующие вероятности для гармонического осциллятора [3], причем при больших колебательных числах i вероятность VV -обмена с увеличением i начинает убывать из-за роста дефекта резонанса ΔE_1 . На высоких колебательных уровнях соответствующие вероятности сравниваются. Например, для азота $P_{i+1,i} = Q_{i+1,i}^{01}$ при $i_1 = 30$, $T = 700$ К и номер этого уровня слабо возрастает с убыванием температуры (такие же оценки справедливы и для СО). Однако заселенности этих уровней крайне низки, например, для $T_V \sim 2700$ К и $700 \text{ К} \leq T \leq 500$ К i_1 попадает в область выше «плато», где $n_{i_1}/n_0 \sim 10^{-6}-10^{-4}$; при $500 \text{ К} \leq T \leq 100$ К i_1 попадает в область, близкую к «краю плато», где $n_{i_1}/n_0 \sim 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$. Поэтому вкладом VT -процессов по сравнению с VV в интегральные скобки G^{rspq} можно пренебречь.

Далее оценим вклад VV -процессов в G^{rspq} , учитывая только одноквантовые переходы. В режиме квазирезонансного обмена дефект резонанса $\Delta E_1 = 2\Delta E|m-i|$ для одноквантового VV -обмена $(i+1, m) \rightarrow (i, m+1)$ гораздо меньше температуры газа T [3]. Кроме того, имеется еще малый параметр T/T_V . Поэтому членами в (9), содержащими параметры $\Delta E_1/kT$ и $\Delta E_1/kT_V$, можно пренебречь. Осталось оценить член G^{0101} , который можно привести к виду

$$(10) \quad G^{0101} = \sum_{ijkl} \int \int \exp(-g^2) 2g^5 n_i n_j \left[\left(\frac{E_i - E_j}{kT_V} \right)^2 - \frac{(E_i - E_j)(E_k - E_l)}{kT_V} \cos \chi \right] \sigma_{ij}^{hl} d^2 \Omega dg.$$

Выделим в (10) вклад упругих и VV -процессов. В приближении одноквантового VV -обмена сечение упругого процесса равно $\sigma_{ij}^{hl} = \sigma_0(1 -$

— $Q_{ij}^{i+1,j-1} - Q_{ij}^{i-1,j+1}$), сечение VV -обмена $\sigma_{ij}^{i+1,j-1} = \sigma_0 Q_{ij}^{i+1,j-1}$, $\sigma_{ij}^{i-1,j+1} = \sigma_0 Q_{ij}^{i-1,j+1}$, где σ_0 — полное упругое сечение, Q — вероятности соответствующих одноквантовых VV -переходов, зависящие от относительной скорости сталкивающихся молекул и полярного угла, задающего направление вектора \mathbf{g}_1 относительно \mathbf{g} .

Для оценки вклада VV -обмена в (10) в вероятностях Q положим дефект резонанса ΔE_1 равным нулю. При этом зависимость Q от колебательного уровня такая же, как и в гармоническом осцилляторе [3], и оценка вклада VV -процессов, конечно, несколько завышена.

Проводя суммирование по колебательным уровням, (10) запишем как

$$(11) \quad G^{0101} = 4c_V \frac{m}{kT_V^2} \int \exp(-g^2) g^5 [(1 - \cos \chi) + 2 \cos \chi Q_{10}^{01}(g, \chi)] \sigma_0 d^2 \Omega dg,$$

где c_V — теплоемкость колебательных степеней свободы; $Q_{10}^{01} = Q_{10}^S + Q_{10}^L$. Индекс S относится к вероятности VV -обмена, вычисленной с учетом только короткодействующих сил взаимодействия сталкивающихся молекул, L — далекодействующих сил. При низких температурах для дипольных молекул $Q_{10}^L \gg Q_{10}^S$ [9]. Используя зависимость Q_{10}^S от скорости [10], метод измененного квантового числа, введенный Такаянаги, для зависимости вероятности Q_{10}^{01} от прицельного параметра [11] и модель твердых сфер для σ_0 [8], получим $Q_{10}^S(g, \chi) = Q_{10}^S(T) g^2 (1 - \cos \chi)/2$. Подставляя эту величину в (11) и проводя интегрирование, убедимся, что отношение вклада VV -обмена к вкладу упругих столкновений в (11) равно $Q_{10}^S(T)$ — величине вероятности VV -обмена, усредненной по скоростям молекул. Для азота эта величина вычислена в [10]: $Q_{10}^S = 3,7 \cdot 10^{-6} T$. Следовательно, в рассматриваемом интервале температур ($100 \text{ K} \leq T \leq 700 \text{ K}$) VV -обменом для азота можно пренебречь. Подобные оценки легко провести и для CO с учетом более сложной зависимости Q_{10}^{01} от \mathbf{g} и χ [9]. Проинтегрировав (11), находим оценку отношений вклада соответствующих процессов: $cQ_{10}^L(T)$, где $c \sim 1$. При $100 \text{ K} \leq T \leq 700 \text{ K}$ $1,5 \cdot 10^{-2} > cQ_{10}^L(T) > 3 \cdot 10^{-3}$ [9]. Поэтому и в CO VV -обменом можно пренебречь. С учетом только упругих столкновений интегральные скобки сводятся к стандартным Ω интегралам [5] и выражения для коэффициентов теплопроводности имеют вид

$$(12) \quad \lambda_T^T = \frac{75kT}{32m\Omega^{(2.2)}}, \quad \lambda_V^T = 0,$$

$$\lambda_T^V = \frac{3}{8} \frac{kT}{m\Omega^{(1.1)}} \sum_i \frac{\partial n_i}{\partial T} E_i = \rho D c_T,$$

$$\lambda_V^V = \frac{3}{8} \frac{kT}{m\Omega^{(1.1)}} \sum_i \frac{\partial n_i}{\partial T_V} E_i = \rho D c_V.$$

Здесь D — коэффициент взаимной диффузии молекул; $c_{T,V}$ — соответствующие теплоемкости. Таким образом, если сечения неупругих процессов малы, процессы колебательной теплопроводности можно свести к диффузии колебательной энергии [4]. Для молекул с большим дипольным моментом (например, CO_2 и N_2O) сечения резонансного VV -обмена могут быть значительными и для расчета коэффициентов колебательной теплопроводности необходимо пользоваться общими выражениями для интегральных скобок (9). Приближенная оценка в этом случае давалась в [12]. Для молекул с небольшим дипольным моментом (CO , HCl) экспериментально не наблюдалось различия в коэффициентах колебательной диффузии и самодиффузии [13], что может служить качественным подтверждением правильности выражений (12).

На рис. 1, 2 приводятся значения коэффициентов теплопроводности для колебательно-возбужденного CO при $T = 100, 200, 300, 400, 500$,

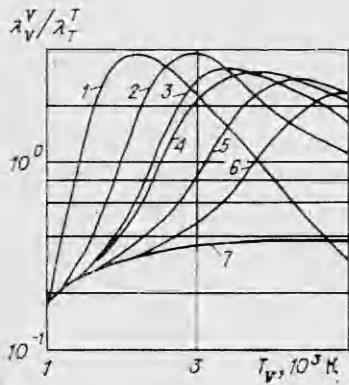


Рис. 1

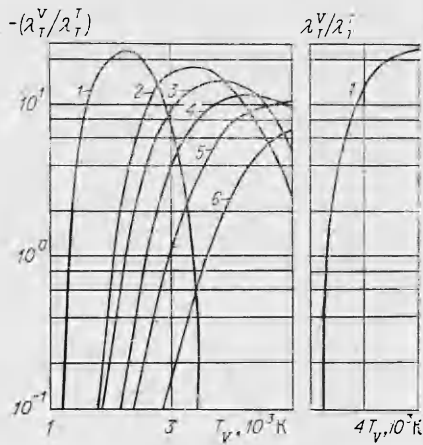


Рис. 2

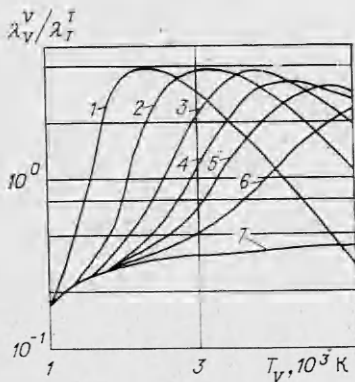


Рис. 3

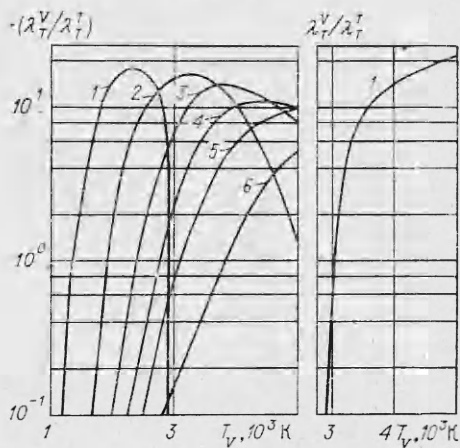


Рис. 4

700 К — линии 1—6; 7 — бoльцмановское распределение по колебательным уровням. На рис. 3, 4 представлены аналогичные данные для N_2 .

Проведем сравнение коэффициентов теплопроводности (12), вычисленных для ангармонических молекул и гармонического осциллятора [2, 7]. Благодаря неупругим процессам формируется функция распределения n_i , через которую указанные процессы и влияют на λ_T^V , λ_V^V . Для гармонического осциллятора [7], когда учитываются лишь резонансные переходы, $\lambda_T^V = 0$. Для газа ангармонических осцилляторов существуют нерезонансные процессы, в результате которых происходит обмен энергией между поступательными и колебательными степенями свободы, и поэтому появляется резкая зависимость n_i от T . При большом отрыве колебательной температуры от газовой значение λ_T^V может значительно превышать значения коэффициента поступательной теплопроводности λ_T^T (рис. 2, 4).

Знак λ_T^V связан с температурной зависимостью $n_i(T)$. При различных величинах отношения T_V/T основной вклад в $\tilde{H}_{\alpha\beta}^i$, которым определяется λ_T^V , вносят разные группы колебательных уровней. Для нижних уровней $\partial n_i/\partial T < 0$, для верхних $\partial n_i/\partial T > 0$. Поэтому зависимость λ_T^V от колебательной температуры будет носить немонотонный характер. При $T > 200$ и < 5000 К основной вклад в $\tilde{H}_{\alpha\beta}^i$ вносит группа нижних уровней и $\lambda_T^V < 0$. Физически это связано с тем, что поток колебательно-возбужденных молекул из нагретой области в холодную меньше соответствующего потока из холодной области в нагретую, так что суммарный поток колебательной

энергии направлен в сторону градиента температуры, при этом считается, что колебательная температура газа в рассматриваемом объеме постоянна. На рис. 1, 3 приводится сравнение коэффициента λ_V^V , рассчитанного в ангармоническом случае и при больцмановском распределении молекул по колебательным уровням [2, 7]. Превышение примерно на порядок значений λ_V^V вызвано резкой температурной зависимостью от колебательной температуры. Потока колебательно-возбужденных молекул за счет градиента поступательной температуры в больцмановском случае нет ($\lambda_T^V = 0$). Вообще в больцмановском случае выполняются соотношения взаимности Онзагера для перекрестных коэффициентов: $\lambda_T^V T^2 = \lambda_V^T T_V^2$ [14].

В рассматриваемом случае соотношения Онзагера для λ_T^V и λ_V^T не выполняются по следующей причине. Для гармонических молекул релаксация идет в две стадии. В течение быстрой стадии колебательные степени свободы — фактически изолированная подсистема, в которой за счет VV -обмена устанавливается квазистационарное распределение молекул по колебательным состояниям с температурой T_V , отличной от T . В течение медленной стадии происходит VT -обмен, приводящий к установлению полного равновесия. В рассматриваемом же случае нельзя считать, что газ, являющийся совокупностью двух подсистем, релаксирует так, что вначале происходит взаимодействие внутри колебательной подсистемы, а потом между колебательной и поступательной подсистемами.

Предварительные результаты, опубликованные в [15, 16], использовались затем в работах по динамике колебательной релаксации [17] и при исследовании процессов перемешивания колебательно-возбужденных молекул [18]. Полученные в данной работе более полные данные по процессам переноса в колебательно-возбужденном газе могут служить основой проведения расчетов различных явлений в неоднородных колебательно-возбужденных неравновесных газах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов В. М. Диссипативные коэффициенты в сильно неравновесных газовых смесях с бинарными столкновениями // Инж. журн.— 1965.— Т. 5, вып. 5.
2. Thomson R. M. The thermal conductivity of gases with vibrational internal energy // J. Phys. D: Appl. Phys.— 1978.— V. 11.
3. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры.— М.: Наука, 1980.
4. Ликальтер А. А., Найдис Г. В. Колебательные распределения в сильновозбужденных молекулярных газах // Химия плазмы.— М.: Энергоиздат, 1981.— Вып. 8.
5. Wang Chang C. S., Uhlenbeck G. E., De Boer J. The heat conductivity and viscosity of polyatomic gases // Studies in statistical mechanics.— Amsterdam: North-Holland, 1964.— V. 2.
6. Галкин В. С., Коган М. Н., Макашев И. К. Область применимости и основные особенности обобщенного метода Чепмена — Энскога // Изв. АН СССР. МЖГ.— 1984.— № 3.
7. Егоров Б. В., Жигулев В. Н., Кузнецов В. М. Об уравнениях аэродинамики при наличии бинарных молекулярных процессов // ДАН СССР.— 1965.— Т. 164, № 6.
8. Ферригер Д., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах.— М.: Мир, 1976.
9. Jefers W. Q., Kelley J. D. Calculation of VV transfer probabilities in $CO-CO$ collisions // J. Chem. Phys.— 1971.— V. 55, N 9.
10. Rapp D., Englander-Golden P. Resonant and near resonant vibrational-vibrational energy transfer between molecules in collisions // J. Chem. Phys.— 1964.— V. 40, N 2.
11. Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах.— М.: Химия, 1970.
12. Гершензон Ю. М., Розенштейн В. Б., Уманский С. Я. Диффузия колебательно-возбужденных молекул // ДАН СССР.— 1975.— Т. 223, вып. 2.
13. Margottin-Machou M., Doyennete L., Henry L. Relaxation of vibrational energy in CO , HCl , CO_2 and $N_2O_2^*$ // Appl. Optics.— 1971.— V. 10.
14. Жигулев В. Н. Уравнения движения неравновесной среды с учетом излучения // Инж. журн.— 1964.— Т. 4, вып. 2—3.
15. Dobkin S. V., Son E. E. The thermal conductivity of molecular gas with excited vibrations an electric discharge // XVIGPIG.— Minsk, 1981.

16. Добкин С. В., Сон Э. Е. Теплопроводность колебательно-возбужденного молекулярного газа.— М., 1981.— Деп. в ВИНТИ 7.05.81, № 2006—81.
17. Кириллов И. А., Потапкин Б. В. и др. О влиянии исходных пространственно-неоднородных возмущений температуры на динамику колебательной релаксации // ПМТФ.— 1984.— № 6.
18. Сергеев П. А., Словецкий Д. И. Определение температур газа и электронов по виду распределения заселенностей колебательных уровней молекул // Химия высоких энергий.— 1984.— Т. 18, № 1.

Поступила 4/XII 1985 г.

УДК 532.584 : 537.24

ЗАРЯДКА ЧАСТИЦ В «ГОРЯЧИХ» АЭРОЗОЛЯХ

А. В. Филиппов

(Москва)

Исследуется электризация хорошо проводящих альфа- или бета-активных частиц в дисперсных средах. Для этого при малой объемной концентрации частиц в рамках электрогидродинамики [1, 2] изучается зарядка одной идеально проводящей радиоактивной частицы сферической формы в неподвижном газе, содержащем ионы различных знаков. Считается, что концентрация ионов и размер частицы достаточно малы, так что собственным электрическим полем ионов можно пренебречь. В отличие от [3, 4] в данной работе рассмотрен случай, когда основным является вклад внешних источников излучения (в том числе, вклад излучения других частиц аэрозоля) в ионизацию газа. Результаты решения аналогичной задачи для нерадиоактивных частиц приведены в [5, 6]. Рассмотрена задача об определении равновесных концентраций ионов и заряда радиоактивных частиц с учетом поглощения ионов частицами. Получены и исследованы соотношения, описывающие состояние равновесия монодисперсной радиоактивной среды, аналогичные уравнениям Саха для ионизованных газов или уравнениям закона действующих масс для химически реагирующих газовых смесей [1].

1. В радиоактивных аэрозолях заряд частиц может меняться как за счет захвата газовых ионов, так и за счет излучения альфа- или бета-частиц. Распространение излучения в газе приводит к его ионизации. В связи с этим заряд частиц и концентрации ионов существенно зависят от концентрации частиц и их индивидуальной активности, которая для наиболее опасных («горячих») частиц может достигать значений порядка сотен Бк (распадов в секунду) и выше [7]. Для изучения этих явлений в случае малой объемной концентрации диспергированной фазы рассмотрим вначале электризацию одной сферической частицы в газе, содержащем однократно заряженные ионы разных знаков. Уравнение, описывающее электризацию частицы, имеет вид

$$(1.1) \quad \frac{dQ}{dt} = Y + e(i_+ - i_-),$$

где Q — заряд частицы; i_{\pm} — потоки положительных и отрицательных ионов на частицу; e — заряд протона; Y — скорость изменения заряда вследствие радиоактивного излучения. Далее для определенности полагается $Y \geq 0$, что не влияет на общность получаемых результатов.

Величина Y связана с активностью C частицы равенством $Y = emC$ (m — среднее число элементарных зарядов, теряемых частицей при одном распаде). Предположим, что диаметр частицы достаточно мал и торможением излучения в ней можно пренебречь, так что выполняется соотношение $m \ll \eta$ (η — среднее число пар ионов, образуемых излучением в газе при одном распаде).

В случае электронного бета-распада $m = 1$, при альфа-распаде в результате вторичной эмиссии электронов величина m положительна и может достигать значений порядка 10—20 [8].

Исследуем возмущенное частицей электрическое поле и распределение концентраций ионов. Предположим, что частица идеально проводящая и все ионы, достигающие поверхности частицы, моментально отдают ей свой заряд. Допустим, что выполнены условия $E^* \gg 4\pi a e n_+$, $C\lambda / (4\pi D_{\pm} n_{\pm}) \ll 1$, где E^* — характерная напряженность электрического