

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МОНТЕ-КАРЛО  
ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ КИНЕТИКИ ГАЗОВ**

*С. А. Денисик, С. Н. Лебедев, Ю. Г. Малама, А. И. Осипов*  
(Москва)

В основе кинетической теории газов лежит описание свойств газов с помощью одночастичной функции распределения. Такое описание справедливо для масштабов времени, значительно превосходящих продолжительность столкновений. Поведение системы в моменты времени порядка продолжительности столкновений (т. е. за время пребывания молекулы в силовом поле других частиц) должно описываться с помощью многочастичной функции распределения. Однако эти масштабы времени не представляют интереса для газовой кинетики.

В состоянии равновесия одночастичная функция распределения переходит в известное максвелл-больцмановское распределение, которое полностью определяет все равновесные свойства газов. Иное положение возникает в неравновесных системах, где не существует эквивалента универсальному максвелл-больцмановскому распределению. И в каждом конкретном случае приходится решать свое газокинетическое уравнение (или систему уравнений), которому подчиняется одночастичная функция распределения.

В настоящее время довольно хорошо разработаны методы решения газокинетического уравнения Больцмана для состояний, слабо отклоняющихся от равновесных. (например, метод Энского — Чепмена или метод Грэда). Такие случаи встречаются в теории явлений переноса: коэффициенты вязкости, теплопроводности и диффузии целиком определяются малыми добавками к равновесной функции распределения.

Существует, однако, большой круг явлений, где имеют место конечные возмущения равновесной функции распределения. Сюда относятся задачи химической кинетики, где выясняется характер возмущений максвелл-больцмановской функции распределения химическими реакциями; газодинамические задачи — течения в области больших градиентов или свободномолекулярные течения, где функция распределения может существенным образом отличаться от равновесной, и т. д.

Непосредственное обобщение аналитических методов расчета малых возмущений функции распределения на случай конечных отклонений встречается с большими трудностями (выбор малого параметра, сходимость решения и т. д.), если оно вообще возможно. Обращение к численным методам решения газокинетических уравнений в настоящее время также не является выходом. Например, прямое численное решение

основного уравнения кинетической теории — уравнения Больцмана — сопряжено со столь значительными затратами машинного времени, что даже с помощью лучших ЭВМ до сих пор удалось получить решения лишь простейших модельных задач [1].

Создание достаточно точных и быстрых численных методов решения уравнения Больцмана упирается в основном в необходимость построения экономичных способов расчета многомерных интегралов столкновений. Для этой цели очень удобными оказываются методы Монте-Карло (МК). Более того, первые успехи методов МК связаны как раз с расчетом многомерных интегралов, поскольку порядок погрешности (в отличие от детерминистических методов) не зависит от кратности интеграла [2]. Уже одним этим обстоятельством оправдано наблюдающееся широкое внедрение методов МК в задачи газовой динамики и кинетики. Однако преимущества методов МК не ограничиваются новым способом вычисления многократных интегралов. Основное и наиболее важное достоинство этих методов состоит в возможности удовлетворительного описания поведения физических систем без непосредственного решения и даже без формулировки соответствующих уравнений. При этом часто удается обойтись без многих упрощений, сопутствующих аналитическим и детерминистическим численным методам. В силу этих качеств методы МК уже завоевали, несмотря на свою молодость, ведущее положение в целом ряде прикладных областей, в том числе и в газовой динамике. Дальнейший прогресс в этом направлении сдерживается медленной сходимостью результатов: в методах МК порядок статистической погрешности результатов связан обратной квадратичной зависимостью с затратами машинного времени [3].

Нужно отметить, что наряду с прикладной важностью методов МК они в совокупности с методом молекулярной динамики [4] могут позволить приблизиться к преодолению и некоторых фундаментальных трудностей, существующих в теории газов, жидкостей, плазмы и твердых тел.

В этом обзоре рассматриваются в основном вопросы, связанные с применением методов МК в газовой кинетике. Затрагиваются также некоторые смежные вопросы из области газовой динамики, где, по мнению авторов, имеются неясности в основных приближениях и областях применимости ряда монтекарловских схем.

Наконец, коснемся вопроса о терминологии. Как известно, термин «Монте-Карло» объединяет целый ряд довольно разнородных методов, что уже само по себе вносит известную путаницу. Однако существует признак, обязательный для всех этих методов, — использование вероятностных элементов. В связи с этим вряд ли целесообразно относить к методам МК метод молекулярной динамики Б. Олдера, как это делается в [5]<sup>1</sup>.

### 1. Описание основных вариантов метода МК в газовой динамике и кинетике

Не будем касаться работ, в которых метод МК применяется для расчета интеграла столкновений (см., например, [6]). Во всех остальных вариантах метода, применяющихся в газовой динамике и кинетике, существенным элементом является моделирование траекторий частиц газа

<sup>1</sup> Иногда оба эти метода объединяются общим термином «методы машинной физики».

в фазовом пространстве. Положение и состояние частиц в общем случае описываются радиусом-вектором, вектором скорости и набором квантовых чисел, характеризующих состояние внутренних степеней свободы. В процессе счета моделируется движение частицы в газовой среде, сопровождающееся столкновениями с другими частицами и, возможно, с граничными поверхностями. При этом используются понятия свободного пробега, сечения столкновения и т. п.

Строгая формальная схема такого моделирования была впервые разработана применительно к задачам переноса нейтронов и гамма-квантов через вещество [2, 3]. Если в первых работах на ЭВМ просто имитировалось движение реальных частиц (схема прямого моделирования), то в дальнейшем для повышения эффективности метода МК были разработаны разнообразные схемы понижения дисперсии или экономии машинного времени. Одновременно совершенствовались способы генерации случайных чисел, подчиняющихся различным законам распределения. Характерной особенностью задач теории переноса нейтронов является линейность кинетического уравнения. Соответственно применяющиеся там варианты метода МК называют линейными. Практически они сводятся к тому, что для изучения пространственно-временных и иных распределений нейтронов и гамма-квантов моделируется определенное число траекторий отдельных частиц, причем отдельные траектории независимы друг от друга, а состояние среды стационарно.

Без принципиальных изменений линейные схемы МК можно применять для решения двух классов задач газовой динамики и кинетики. Во-первых, это свободномолекулярные течения (обзор работ в этой области имеется в [7]), во-вторых, — задачи о поведении системы частиц, представляющих собой небольшую примесь к термостату, основного газа. Постановка задачи в последнем случае приводится в [8].

С точки зрения проблем динамики и кинетики газов основной интерес представляют, разумеется, нелинейные схемы метода МК. В газовой динамике наибольшую известность получили методы Хэвиленда и Берда. Схема Хэвиленда, впервые предложенная в [9] (более подробное описание имеется в обзоре [10]), является итерационной. Ее основная идея состоит в следующем.

Все изучаемое фазовое пространство разбивается на элементарные фазовые объемы, так что по заданной функции распределения можно вычислить концентрации частиц в объемах и наоборот. Из физических соображений выбирается функция распределения нулевого приближения, далее независимым образом прослеживаются траектории пробных частиц в среде, описываемой этой функцией. Функция распределения I приближения полагается пропорциональной временам нахождения пробных частиц в отдельных фазовых объемах. После ее определения аналогичным образом строится II-итерация и т. д. вплоть до практического совпадения результатов двух последних итераций. Очевидно, что на каждом этапе используется обычная линейная схема МК. Платой за возможность использовать итерационную схему для решения нелинейных задач газовой динамики является отказ от времени; схема Хэвиленда позволяет изучать только стационарные режимы, и в этом ее главное ограничение. Основное же достоинство схемы — принципиальная возможность решения пространственно неоднородных задач любой размерности. Правда, практическая реализация такой возможности в настоящее время немыслима ввиду очень сильных требований к объему памяти и быстройдействию ЭВМ; схема Хэвиленда применялась для решения одномерных задач. К числу недостатков относится также сильная зависимость сходимости метода от выбора нулевого приближения.

До сих пор, насколько известно авторам, не предпринималось попыток повышения эффективности метода Хэвиленда путем использования способов уменьшения дисперсии, разработанных в линейных схемах МК [2, 3], хотя возможности для этого, несомненно, имеются. Например, с помощью расщепления траекторий и введения весовых множителей можно надеяться снизить статистическую погрешность в тех фазовых объемах, где пробные частицы проводят сравнительно мало времени.

Несмотря на ясное замечание Хэвиленда о стационарности предложенного им метода, известна попытка применения этого метода для решения задачи о релаксации химически реагирующего газа [11]. К сожалению, Иосидзава совершенно не обсуждает вопрос о стационарности использованной им схемы расчетов. Представляется несомненным, что время, фигурирующее в методе [10], при моделировании траекторий пробных частиц нельзя отождествить с физическим временем. По этой причине вряд ли имеют реальный смысл представленные в [11] релаксационные кривые. В частном порядке высказывались мнения, что методом Хэвиленда все же можно решать нестационарные задачи, вводя дополнительно «временные итерации». Однако трудно представить, каким образом из множества формальных способов перехода системы из начального в стационарное состояние выбрать единственный путь, соответствующий реальной физической ситуации.

В отличие от итерационного метода Хэвиленда метод Берда, наиболее полно описанный в [12], может быть назван методом прямого моделирования. Кроме стационарных состояний он в принципе пригоден и для изучения кинетики неравновесных процессов — при надлежащем выборе начальных и граничных условий. В методе [12] реальный физический объем заполняется молекулами (общим числом порядка  $10^3$ ) согласно заданной начальной функции распределения; в памяти ЭВМ хранятся координаты и скорости всех молекул. Далее моделируется передвижение молекул и столкновение их между собой. Характерной особенностью метода является введение в координатном пространстве отдельных ячеек. Вводится также временной шаг  $\Delta t_m$ , в течение которого молекулы передвигаются без столкновений; по его истечении производятся столкновения молекул, находящихся в данный момент в одной и той же ячейке, причем вероятность выбора определенной пары партнеров по столкновению пропорциональна их относительной скорости (модель твердых сфер). Берд в [12] указывает, что в его методе заложены только два упрощения. Во-первых, разъединяется движение молекул и процесс их столкновений; во-вторых, вводится предположение об однородности свойств внутри каждой ячейки, что позволяет не учитывать координаты пары частиц при определении вероятности их столкновения. Проистекающие отсюда погрешности уменьшаются по мере уменьшения  $\Delta t_m$  и размеров ячеек соответственно.

Однако нетрудно видеть, что явным образом вводится третье предположение — о малости роли столкновений молекул, находящихся в данный момент в разных ячейках, скажем в соседних. Очевидно, что погрешность из-за пренебрежения граничными эффектами такого рода уменьшается по мере роста числа частиц в отдельных ячейках. Таким образом, второе и третье предположения в общем случае взаимно противоречивы. Нужно отметить, что этот недостаток метода Берда не является органическим. В действительности вероятность столкновения определенной пары молекул зависит не только от относительной скорости, но и от их координат (в одномерном случае). При полном учете этой зависимости отпадает необходимость во всех трех предположениях Берда. Правда,

такая схема наверняка окажется более громоздкой и требующей больших затрат машинного времени. Тем не менее нам кажется, что с ее помощью можно было бы, по крайней мере, внести большую ясность в последствия предположений, сделанных Бердом.

Задача создания эффективных алгоритмов МК заметно упрощается для пространственно однородных систем. В этих случаях для неслишком плотных газов (когда справедливо уравнение Больцмана) можно пренебречь корреляциями координат частиц и ограничиться рассмотрением процесса эволюции системы в пространстве скоростей. Интересно, что в такой постановке наиболее естественным образом вводятся вероятностные элементы, необходимые для практического применения метода МК. Одной из простейших задач, представляющей в то же время немаловажный интерес, является задача о релаксации некоторой начальной функции распределения к максвелловской. Для ее решения были предложены нелинейные схемы МК [13, 14], отличающиеся друг от друга лишь деталями.

Рассмотрим для простоты систему  $N$  бесструктурных частиц, состояние которой в данный момент времени полностью определяется набором скоростей всех частиц  $\vec{v}_1 \dots \vec{v}_N$ . Будем считать, что система переходит из одного состояния в другое только путем бинарных столкновений, причем вероятность столкновения частиц  $i, j$  пропорциональна  $\sigma_{ij} |\vec{v}_i - \vec{v}_j|$ , где  $\sigma_{ij}$  — сечение. Эта модель подробно рассматривалась в связи с вероятностным обоснованием уравнения Больцмана Кацем [15], который вывел линейное интегральное уравнение (называемое «основным») для  $N$ -частичной функции распределения. Модель довольно просто можно реализовать на ЭВМ [8]: если хранить в памяти все скорости  $\vec{v}_i$ , то по заданным сечениям  $\sigma_{ij}$  можно вычислить величину

$$\Omega = \sum_{i \neq j} \sigma_{ij} |\vec{v}_i - \vec{v}_j|, \quad (1)$$

играющую роль обобщенной частоты столкновений, и вероятности столкновений отдельных пар частиц

$$p_{ij} = \frac{\sigma_{ij} |\vec{v}_i - \vec{v}_j|}{\Omega}. \quad (2)$$

Можно показать [8], что время, по истечении которого в системе произойдет первое столкновение, в результате чего ее состояние изменится, распределено с плотностью вероятности

$$\rho(t) = \Omega \exp[-\Omega t]. \quad (3)$$

Таким образом, один шаг в реализации случайного процесса перехода системы частиц через последовательность состояний состоит в розыгрыше времени согласно (3), розыгрыше партнеров по столкновению по вероятностям (2), розыгрыше углов рассеяния по виду сечения  $\sigma_{ij}$  и расчете столкновения по формулам классической механики.

Нетрудно видеть, что описанная схема расчетов является точным способом реализации модели Каца на ЭВМ. Для окончательного обоснования этого метода остается рассмотреть довольно тонкий вопрос о представительности системы с  $N$  порядка  $10^2$ — $10^4$ . Прежде всего отметим, что формальный предельный переход  $N \rightarrow \infty$  в модели Каца приводит к исчезновению корреляций скоростей частиц, после чего основное уравнение можно преобразовать в уравнение Больцмана [15]. Кац и Пригожин [15, 16] разными способами показали, что корреляции

скоростей при конечном  $N$  приводят по сравнению с предельным случаем  $N \rightarrow \infty$  к погрешности порядка  $N^{-1}$ . С целью количественной проверки нами проводились расчеты (упомянутые в [17]) затухания автокорреляционной функции скоростей

$$F(\tau) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{v}_i(t) v_i(t + \tau) \quad (4)$$

для  $N$  в интервале от 8 до 512. Сравнение с аналитическим решением, соответствующим  $N \rightarrow \infty$ , показало, что отличие в декременте затухания равно  $\propto N^{-1}$ , причем с точностью до статистической погрешности 1%  $\alpha = 1$ . Если учесть, что для моментов функции распределения статистическая погрешность составляет по порядку  $N^{-1/2}$ , то наличие значительно меньшей систематической погрешности представляется не очень существенным. В действительности возникает одна сложность практического порядка [18].

Чтобы не перегружать оперативную память ЭВМ, приходится ограничиваться числом  $N$  порядка  $10^2 \div 10^3$ ; кроме того, и затраты времени возрастают, грубо говоря, как  $N^2$ . Поэтому, если требуется снизить статистическую ошибку до уровня, скажем, 1%, необходимо генерировать несколько цепей с последующим усреднением результатов. Этот прием, аналогичный введению ансамблей систем в статистической физике, использовался в [19—21]. Практически эквивалентная схема МК была предложена также в [22]. Недостаток такого подхода состоит в том, что систематическая погрешность из-за корреляций скоростей по-прежнему определяется числом частиц  $N$  и не зависит от числа цепей.

Ситуация может быть улучшена в случаях, когда распределение частиц по скоростям можно считать сферически симметричным. Тогда весьма удобно ввести дискретные уровни скоростей, и хранить в памяти ЭВМ заселенности этих уровней [8]. При этом, во-первых, можно рассматривать системы с практически неограниченным числом частиц и, во-вторых, из-за упрощения расчетов затраты времени снижаются на порядок. Схема с дискретными уровнями была всесторонне проверена на решении задачи о максвеллизации неравновесной начальной функции распределения [8]. Было показано, что погрешность, обусловленная введением дискретных уровней, существенно меньше статистической уже при 20—30 уровнях. Результаты решения этой задачи сопоставлялись также с прямым численным решением уравнения Больцмана, выполненным Рыковым и Чукановой [23]. Практическое совпадение мгновенных функций распределения [24] доказывает правильность и достаточную точность нелинейного метода МК.

В рамках рассматриваемого метода можно учесть разнообразные неупругие процессы и в первую очередь — химические реакции. Такое рассмотрение было проведено в целом ряде работ [17, 19, 21, 25]. Никаких принципиальных методических изменений при этом не требуется; просто наряду с сечением упругого рассеяния нужно задать сечение реакции. Однако при проведении расчетов выяснилось, что в ряде случаев трудно получить результаты с удовлетворительной точностью. Выше уже отмечалось, что статистическая погрешность моментов функции распределения  $\sim N^{-1/2}$ , а затраты машинного времени пропорциональны  $N$  (или числу рассчитываемых столкновений). В то же время при расчете, например, скорости химической реакции погрешность будет уже иметь порядок  $N_r^{-1/2}$ , где  $N_r$  — число частиц, вступающих в реакцию в единицу времени. Отсюда видно, что схема [8] достаточно эффективна,

если скорость реакции сравнима с частотой упругих столкновений. При изучении же сравнительно медленных реакций эффективность схемы значительно снижается.

В общем эта картина довольно обычна для методов МК; например, аналогичная ситуация встречается в нейтронных задачах. К сожалению, существуют объективные трудности применения в наших условиях довольно богатого арсенала средств уменьшения дисперсии [2, 3]. Причина заключается в нелинейности схемы [8]. В связи с этим в [26] для уменьшения затрат машинного времени было предложено использовать основное свойство равновесного решения уравнения Больцмана — обращение в ноль интеграла упругих столкновений при подстановке максвелловской функции. В какой-то мере разработанный в [26] метод является аналогом известного способа выделения главной части при расчете интегралов методом МК [2]. Суть метода заключается в следующем.

Рассмотрим для простоты систему бесструктурных частиц  $A$  с химической реакцией  $A + A \rightarrow B + C$ , причем не будем интересоваться продуктами реакции, считая их концентрации малыми; это упрощение соответствует рассмотрению химической реакции как отрицательного источника частиц. Как и в [8], введем дискретные уровни для модулей скоростей частиц

$$v_n = n\Delta v \quad (n = 1, 2, \dots, S), \quad (5)$$

после чего задача сводится к изучению временной эволюции заселенностей этих уровней  $N_i$

$$N_i(t) = 4\pi \int_{v_i^{(1)}}^{v_i^{(2)}} F(v, t) v^2 dv, \quad (6)$$

где  $v_i^{(1)} = v_i - \frac{\Delta v}{2}$ ,  $v_i^{(2)} = v_i + \frac{\Delta v}{2}$ ,  $F(v, t)$  — реальная функция распределения, нормированная на число частиц  $N$  в данный момент времени. Теперь представим  $F(v, t)$  в виде

$$F(v, t) = f_0(v) + f_1(v, t), \quad (7)$$

где

$$f_0(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} N_0 \exp\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right] \quad (8)$$

— максвелловская функция, соответствующая стационарным значениям температуры  $T$  и числа частиц  $N_0$ ; функция  $f_1$  нормирована на  $(N - N_0)$ . В силу выбора (8) упругие столкновения частиц, описываемые функцией  $f_0$ , не изменяют эту функцию в среднем, поэтому столкновения такого типа можно не моделировать. Именно за счет этого можно надеяться на снижение затрат машинного времени.

Обратимся к функции  $f_1$ . Если бы она была положительно определенной, то ее можно было бы рассматривать как функцию распределения и без существенных изменений применить аппарат прежней схемы. Вообще говоря, в любой фиксированный момент времени разбиение (7) можно выполнить таким образом, чтобы  $f_1(v) \geq 0$ . Однако нетрудно убедиться, что в этом случае условие стационарности  $f_0$  может не выполняться и разбиение (7) лишается привлекательности. Таким образом, для сохранения стационарности  $f_0$  приходится отказаться от положительной определенности  $f_1$ , что, в свою очередь, приводит к необхо-

димости введения так называемых отрицательных частиц. Пояснить их возникновение можно следующим образом.

Положим для простоты  $f_1(t=0) = 0$ . Пусть в некоторый момент времени частицы с уровней  $i, j$  в результате химической реакции покидают систему, нарушая тем самым максвелловское распределение. Для выполнения условия стационарности  $f_0$  заселенности этой функции

$$N_i^{(0)} = 4\pi \int_{v_i^{(1)}}^{v_i^{(2)}} f_0(v) v^2 dv \quad (9)$$

следует оставить прежними; при этом две частицы с уровней  $i, j$  станут, очевидно, фиктивными. Чтобы отразить этот факт, на уровни  $i, j$  функции  $f_1$  необходимо поместить так называемые отрицательные частицы, дающие отрицательный вклад в реальную функцию  $F^1$ .

В дальнейшем упругие столкновения частиц, принадлежащих уровням функции  $f_0$  (мы их не разыгрываем, так как они не изменяют эту функцию), будут правильно отражать реальность вплоть до столкновения, одним из партнеров которого будет фиктивная частица. В результате этого столкновения, не имеющего места в реальности, но **автоматически** происходящего в максвелловском балансе  $f_0$ , частицы с уровней  $i, k$  (первая из них фиктивная) перейдут на уровни  $l, m$ . Чтобы реальная функция  $F(v, t)$  при этом не изменилась, результаты этого столкновения необходимо компенсировать, т. е. заселенности уровней  $f_1$  изменить следующим образом: с уровня  $i$  убрать отрицательную частицу, на уровень  $k$  поместить обычную (положительную) частицу, а на уровни  $l, m$  поместить отрицательные частицы.

Таким образом, химическая реакция служит источником отрицательных частиц, а последующие упругие столкновения приводят к размножению этих частиц и рождению на уровнях функции  $f_1$  обычных (положительных) частиц. В соответствии с этим нужно ввести две системы уровней функции  $f_1$  с заселенностями  $N_i^{(-)}$  и  $N_i^{(+)}$ . Очевидно, что реальные заселенности равны

$$N_i = N_i^{(0)} + N_i^{(+)} - N_i^{(-)}. \quad (10)$$

В [26] рассмотрены другие возможные процессы как реальные, так и виртуальные, в которых участвуют обычные и фиктивные частицы функции  $f_0$  и частицы функции  $f_1$ . Там же приведены алгоритмы практической реализации метода на ЭВМ. Устойчивость и сходимости схемы с отрицательными частицами, как показали пробные расчеты, вполне удовлетворительны. Было показано, что при заданной погрешности затраты машинного времени возрастают, грубо говоря, линейно по мере уменьшения скорости реакции — в противовес экспоненциальному росту в рамках метода прямого моделирования [8]. В наиболее интересном диапазоне скоростей реакций эффективность метода МК возросла на один-два порядка.

Развитую в [26] схему можно легко обобщить на более сложные случаи. В частности, без принципиальных изменений она применима к системам, состоящим из частиц разного сорта с внутренней структурой. Может быть рассмотрено также несколько параллельно идущих реакций.

\* Отрицательные частицы можно рассматривать как изображения фиктивных частиц, находящихся на уровнях  $f_0$ .



До сих пор мы совершенно не касались методов получения случайных чисел, подчиняющихся различным законам распределения. В наши цели не входит изложение этого вопроса, тем более что имеются соответствующие руководства [27]. Хотелось бы лишь отметить, что некоторые авторы, применяющие метод МК в газовой динамике и кинетике, часто недостаточно внимательно подходят к выбору тех или иных способов генерирования случайных величин. В отдельных случаях встречаются даже ошибки, искажающие физический смысл результатов. Примером могут служить неточности, допущенные в выражениях (12) и (17) работы [11]. С другой стороны, в значительном числе работ в качестве единственного метода получения случайных чисел используется так называемый метод интегральной вероятности, основанный на выражении

$$\xi = \int_{-\infty}^x f(x') dx', \quad (11)$$

где  $\xi$  — случайное число, равномерно распределенное в интервале (0,1), а  $f(x)$  — заданная плотность распределения случайного числа  $x$ , которое надо получить. Метод (11), вообще говоря, достаточно универсален, но не всегда эффективен, особенно при сложном виде  $f(x)$ . Практика МК показала, что в последнем случае очень часто оказываются полезными различные модификации метода Неймана.

Для иллюстрации рассмотрим следующий пример, типичный для задач газовой динамики и кинетики. Пусть дан вектор скорости  $\vec{v}$  пробной частицы; требуется по заданному сечению случайным образом выбрать партнера по столкновению из среды полевых частиц, подчиняющихся максвелловской функции распределения. Плотность вероятности имеет вид

$$f(\omega, \cos \alpha) = A |\vec{v} - \vec{\omega}| \sigma \omega^2 e^{-\frac{m\omega^2}{2kT}}, \quad (12)$$

где  $m$ ,  $\vec{\omega}$  — масса и скорость полевой частицы;  $\alpha$  — угол между направлениями скоростей  $\vec{v}$ ,  $\vec{\omega}$ ;  $\sigma$  — сечение, зависящее в общем случае от  $|\vec{v} - \vec{\omega}|$ ;  $A$  — нормировочная константа. Ниже для простоты примем модель твердых сфер. Применение метода интегральной вероятности связано в рассматриваемом случае с целым рядом неудобств: во-первых, розыгрыш  $\omega$  и  $\cos \alpha$  может быть только приближенным; во-вторых, требуется весьма значительный объем вычислений и оперативной памяти ЭВМ. В то же время модифицированный метод Неймана позволяет организовать точный и довольно быстрый розыгрыш. Следуя [26], перепишем (12) в виде

$$\rho(\omega, \cos \alpha) = A \sigma \frac{|\vec{v} - \vec{\omega}|}{v + \omega} \{v\psi(\omega) + \omega\psi(\omega)\}, \quad (13)$$

где

$$\psi(\omega) = \omega^2 \exp\left(-\frac{m\omega^2}{2kT}\right).$$

Прежде всего вычисляется величина

$$\eta = \frac{v \int_0^{\infty} \psi(\omega) d\omega}{v \int_0^{\infty} \psi(\omega) d\omega + \int_0^{\infty} \omega\psi(\omega) d\omega} = \frac{v}{v + \delta}, \quad (14)$$

где  $\delta = (8kT/\pi m)^{1/2}$ , а затем выполняется следующая последовательность вычислений (через  $\xi_i$  обозначены очередные случайные числа, равномерно распределенные в интервале  $(0,1)$ ).

1. Берется  $\xi_1$  и проверяется выполнение неравенства  $\eta \geq \xi_1$ .

2. Если выполняется, то  $\omega$  разыгрывается по формуле<sup>1</sup>

$$\omega = \sqrt{-\frac{2kT}{m} [\ln \xi_2 + (\ln \xi_3) \cos^2(\xi_4 \pi)]}, \quad (15)$$

если нет, то по формуле

$$\omega = \sqrt{-\frac{2kT}{m} \ln(\xi_2 \xi_3)}. \quad (16)$$

3. Разыгрывается  $\cos \alpha = 1 - 2\xi_5$  и вычисляется величина  $|\vec{v} - \vec{\omega}|$ . Далее берется  $\xi_6$  и проверяется выполнение неравенства

$$\frac{|\vec{v} - \vec{\omega}|}{v + \omega} \geq \xi_6.$$

4. Если нет, то возврат к п. 1. В противном случае разыгранные  $\omega$ ,  $\cos \alpha$  принимаются.

## 2. Некоторые результаты решения задач газовой кинетики

Рассмотренные выше нелинейные схемы МК применимы, в принципе, для решения довольно широкого класса пространственно однородных задач газовой кинетики. Однако в опубликованных до сих пор работах изучалось главным образом протекание модельных химических реакций и вызываемое ими нарушение максвелловского распределения молекул по скоростям. Объясняется это в основном следующим. До недавнего времени исследователи вообще обходили вопрос о нарушении равновесия в системах с реакцией, пользуясь аррениусовой кинетикой. В то же время ее применение при высоких скоростях реакций и в сильно неравновесных системах, естественно, вызывает сомнения. Вопрос о нарушении максвелловского распределения при химических реакциях рассматривался в ряде работ [28—32] с помощью различных вариантов аналитического метода Энскога—Чемпена. Однако, как отмечалось во введении, неясен вопрос о сходимости и границах применимости этого метода. Поэтому в любом случае (даже если имеется аналитическое решение) получение точного решения представляет немаловажный интерес. Такое решение можно получить с помощью метода МК, причем: при произвольных отклонениях от равновесия. Нужно только иметь в виду, что рассмотрение конкретных процессов в сильной степени затрудняется из-за отсутствия надежных данных о сечениях этих процессов. Поэтому использование в расчетах простейших моделей было практически вынужденным.

В предыдущем параграфе отмечалось, что разные варианты нелинейной схемы МК опробовались в первую очередь на задаче о максвеллизации начальной неравновесной функции распределения. В [13] начальным распределением являлась дельта-функция, а в [8] — бимодаль-

<sup>1</sup> Выражение (15) является известным точным способом розыгрыша модуля скорости по максвелловской функции распределения [27].

ная максвелловская. Оказалось, что для всех случаев равновесие практически устанавливается через 5—10 столкновений на частицу, что согласуется с ранее существовавшими представлениями. Было показано [8], что максвеллизация начального бимодального распределения протекает в условиях конкуренции двух процессов — передачи энергии от горячей системы к холодной и перераспределения энергии среди частиц каждой системы. Анализ мгновенных функций распределения показал, что характерные времена релаксации отдельных участков кривой распределения, соответствующих разным интервалам скоростей, заметно отличаются друг от друга. Интересно, что в соответствии с [8] равновесная концентрация быстрее всего устанавливалась на крыльях функции распределения, а в соответствии с [13], — в области скоростей, близких к среднеквадратичной скорости. Это расхождение объясняется разными начальными условиями. В частности, результаты [8] являются, очевидно, следствием начального источника быстрых частиц. Полученные данные представляют определенный интерес для химической кинетики.

В [20] был рассмотрен вопрос о максвеллизации системы, состоящей в начальный момент из двух встречных потоков частиц с сильно различающимися массами. Известно, что для подобных случаев последовательность установления термодинамического равновесия следующая. Сначала устанавливается квазиравновесное распределение в группе легких частиц, затем в группе тяжелых; только после этого начинается процесс выравнивания температур обеих групп. В [20] расчет продолжался вплоть до установления квазиравновесного распределения внутри группы легких частиц. Был получен следующий результат. Хотя в начальный момент средние энергии частиц в обеих группах были одинаковы, при последующем процессе релаксации эффективная температура легких частиц стала возрастать и в квазиравновесном режиме превысила термодинамически равновесную температуру. Этот результат представляет интерес для изучения химических реакций, протекающих в потоках.

Исследования кинетики химических реакций методом МК были начаты в [21, 25]. В обеих работах считалось, что реакция протекает по схеме распада  $A \rightarrow B + C$  при условии, что энергия  $E$  частицы  $A$  превышает энергию диссоциации  $D$ . Кроме того, было сделано предположение, что время жизни  $t$  молекулы  $A$  в состоянии  $E \geq D$  не зависит от  $E$  и распределено по экспоненциальному закону

$$\rho(t) = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (17)$$

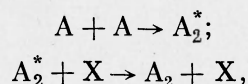
Такая упрощенная модель может встретить серьезные возражения — в первую очередь из-за неучета в явном виде конкуренции процессов внутри- и межмолекулярного обмена энергией. Однако, варьируя величину  $\tau$ , можно надеяться получить основные качественные закономерности. Так, случаю  $\tau \gg t_c$ , где  $t_c$  — среднее время свободного пробега, соответствует первый порядок реакции, а случаю  $\tau \ll t_c$  — второй порядок.

В работе [21] система состояла из молекул  $A$  и частиц инертного газа  $D$ , имеющих в начальный момент сильно различающиеся температуры. Среди результатов можно отметить зависимость поведения системы в первые моменты времени от порядка реакции. Так, в случае реакции второго порядка было обнаружено, что скорость реакции заметно определяется особенностями процесса максвеллизации. Из результатов расчетов следует также, что даже в квазистационарном режиме, когда процесс максвеллизации функций распределения практи-

чески закончен, средние энергии молекул А и D заметно отличаются друг от друга.

В отличие от [21], в [25] молекулы А составляли малую примесь к инертному газу D и для расчетов применялась линейная схема МК. Основное внимание уделялось анализу нарушений равновесной функции распределения газа А вследствие реакций разного порядка. Было показано, что эти нарушения приводят в свою очередь к изменению температурной зависимости константы скорости по сравнению с формулой Аррениуса.

Иосидзава [11] предложил интересный способ моделирования процесса рекомбинации. Реакция  $A + A + X \rightarrow A_2 + X$  заменялась двумя последовательными реакциями:



где  $A_2^*$  — активированный комплекс. Однако, как уже говорилось выше, ввиду несовершенства метода расчета ценность результатов [11], к сожалению, снижается.

В [17] опубликованы первые результаты серии расчетов, посвященных выяснению характера возмущений максвелловского распределения химическими реакциями. Побочный результат этих расчетов состоит в проверке сходимости разных вариантов метода Энскога — Чепмена. В [17] рассмотрена однокомпонентная система атомов А (модель твердых сфер) с реакцией



причем продукты реакции не учитывались. Проводились две серии расчетов с различной зависимостью вероятности химической реакции  $p$  от кинетической энергии относительного движения  $\epsilon$  сталкивающихся частиц А:

$$p = \begin{cases} 0, & \epsilon < \epsilon^* \\ 1, & \epsilon \geq \epsilon^* \end{cases} \quad (19a)$$

$$p = \begin{cases} 0, & \epsilon < \epsilon^* \\ 1 - \frac{\epsilon^*}{\epsilon}, & \epsilon \geq \epsilon^* \end{cases} \quad (19b)$$

где  $\epsilon^*$  — энергия активации. В расчетах варьировалась также величина  $\chi = \frac{\epsilon^*}{kT}$ , где  $T$  — начальная температура частиц А. Рассчитывались мгновенные функции распределения и скорость реакции.

В [26] эта же задача была решена заново с помощью схемы с отрицательными частицами, обеспечившей более высокую точность результатов с меньшими затратами машинного времени.

Результаты, полученные в [17], показывают, что в однокомпонентной системе с химической реакцией (18) спустя 2—3 столкновения на частицу устанавливается квазистационарное распределение, слабо отличающееся от максвелловского в области энергий, меньших половины средней кинетической энергии реагирующих молекул. В области больших энергий отклонения функций распределения достигают конечных значений. На рис. 1<sup>1</sup> показаны отклонения  $\phi$  реальной функции рас-

<sup>1</sup> Рис. 1 и 2 относятся к вероятности реакции (19a).

пределения  $f$  от максвелловской  $f^{(0)}$ , соответствующей мгновенной температуре  $\Theta$ :

$$\varphi = \frac{f}{f^{(0)}} - 1. \quad (20)$$

Там же приведены значения  $\varphi$ , полученные аналитическим путем [30]; в отличие от (20) они имеют смысл поправки первого порядка к  $f^{(0)}$ . Качественное согласие данных [17] и [30] вполне удовлетворительно; для больших значений  $\xi$  была обнаружена более медленная сходимость метода Энскога — Чепмена. Интересно, что уже в первом приближении метод Энскога — Чепмена хорошо воспроизводит нули функции  $\varphi$  [17]. Именно этим, по-видимому, и объясняется его быстрая сходимость в рассмотренной задаче. Отметим, что аналитический метод Энскога — Чепмена применим только для описания квазистационарной стадии процесса.

При практических расчетах наряду с функцией распределения интерес представляют интегральные характеристики, например скорость реакции. На рис. 2, взятом из [26], приведена зависимость отношения скорости реакции  $v$  к скорости  $v^{(0)}$ , соответствующей максвелловской функции, от параметра  $\chi = \epsilon^*/k\Theta$ , где  $\Theta$  — мгновенная температура. Видно, что обобщенный метод Энскога — Чепмена [30, 31] приводит к хорошим результатам практически при любых  $\chi$ . Метод Пригожина [28] дает меньшую точность<sup>1</sup>.

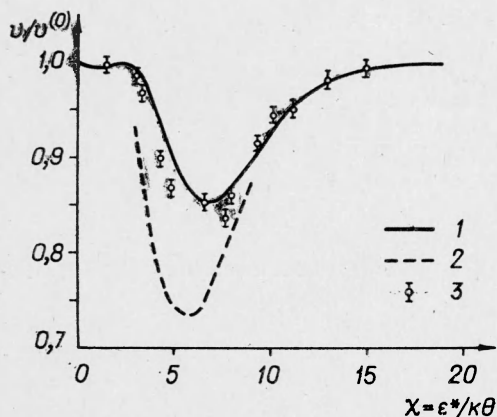


Рис. 2. Зависимость отношения  $v/v^{(0)}$  от  $\chi$ : 1 — данные обобщенного метода Энскога — Чепмена [30, 31]; 2 — данные метода Пригожина [32]; 3 — результаты метода МК [26] со стандартными отклонениями.

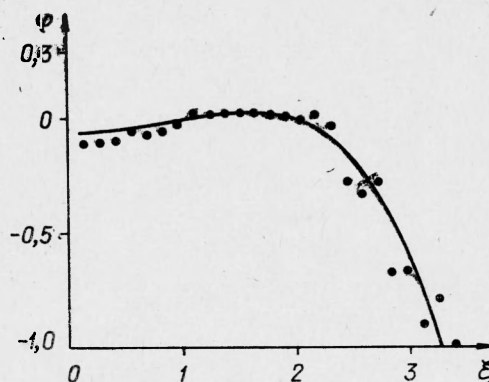


Рис. 1. Зависимость  $\varphi_{Э-Ч}$  (кривая) и  $\varphi_{МК}$  (точки) от  $\xi = \left(\frac{mv^2}{2k\Theta}\right)^{1/2}$  при  $\chi = 5,52$  (взято из [17]).

Во всех случаях скорость химической реакции (18) мало отличается от значения, рассчитанного без учета нарушений максвелловского распределения. Это утверждение носит достаточно общий характер. В однокомпонентной системе заметного изменения скорости реакции по сравнению с равновесным значением можно ожидать только в том случае, если сечение реакции превосходит газокинетическое. Подчеркнем, что величина скорости реакции слабо чувствительна к деталям функции распределения в области далеких энергий. Поэтому при расчетах скорости

<sup>1</sup> При сравнении использовались данные [32], полученные методом Пригожина.

реакции (и других интегральных характеристик) можно пользоваться любым методом — как численным, так и аналитическим. Иное положение при определении функции распределения, здесь предпочтение отдается методу МК.

Результаты решения более сложных задач химической кинетики представлены в [33]. В этой работе рассматривалась система частиц А (масса  $m_A$ , концентрация  $n_A$ ), помещенная в термостат частиц В (масса  $m_B$ , концентрация  $n_B$ , температура  $T$ ). Учитывались упругие столкновения А+А и А+В. Расчеты проводились в двух вариантах — с реакцией (18) при вероятности (19а) и с реакцией



при вероятности (19б). Физические результаты различных элементарных процессов в этом случае таковы. Обе реакции приводят, во-первых, к нарушению равновесного распределения газа А по скоростям и, во-вторых, к утечке энергии вследствие химической реакции. Упругие столкновения выступают как механизм, восстанавливающий максвелловское распределение; кроме того, столкновения А+В частично восполняют потери энергии газом А из-за химической реакции, причем интенсивность обмена энергией зависит, как показано в [34], от величины безразмерного отношения

$$\Phi = \left( \frac{d_A}{d_{AB}} \right)^2 \frac{n_A m_B}{n_B m_A}, \quad (22)$$

где  $d_A$  и  $d_B$  — диаметры частиц А и В;  $d_{AB} = \frac{1}{2} (d_A + d_B)$ .

В случае реакции (18) расчеты проводились при значениях  $\Phi$ , равных 1; 5 и 10. Оказалось, что при  $\chi < 5$  имеются систематические расхождения квазистационарных температур  $\Theta$ , вычисленных методами МК и Энскога — Чепмена. Это, в свою очередь, сказывается на скоростях реакции. На рис. 3 приведены зависимости отношения  $\frac{v^{(p)}}{v^{(0)}}$  от  $\chi_0$ ,

где  $v^{(p)}$  — равновесная скорость реакции (при  $\Theta = T$ ). Видно, что для рассматриваемой задачи обобщенный метод Энскога — Чепмена приводит к хорошим результатам только при  $\chi > 5$ . Напомним, что в отсутствие термостата вполне удовлетворительное согласие наблюдалось уже при  $\chi \approx 1$ .

Уменьшение области применимости аналитического метода [34] объясняется влиянием термостата, который выступает не только как резервуар, восстанавливающий потери энергии в системе, но и как фактор, возмущающий максвелловское распределение частиц А. Возмущающее влияние термостата уменьшается с уменьшением скорости реакции, т. е. с ростом  $\chi$ , поскольку при этом движение энергии по каналу газ А → энергия химической реакции происходит наиболее медленно, и столкновения А+А успевают перераспределить равновесным образом энергию, поступающую

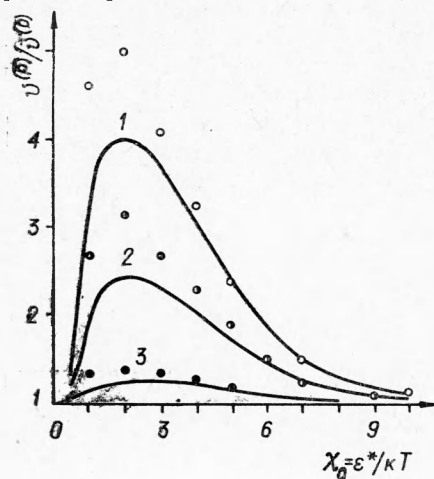


Рис. 3. Зависимость отношения  $v^{(p)}/v^{(0)}$  от  $\chi_0 = \epsilon^*/kT$  при  $\Phi = 10$  (1),  $\Phi = 5$  (2) и  $\Phi = 1$  (3); кривые — обобщенный метод Энскога — Чепмена [34]; точки — метод МК.

щую от термостата за счет столкновений  $A+B$ . При большой скорости реакции поток энергии в направлении  $E \rightarrow A$  возрастает и столкновения  $A+A$  не успевают восстанавливать максвелловское распределение.

Значительных отклонений от равновесия можно ожидать при сильно отличающихся массах частиц  $A$  и  $B$ . При этом потеря энергии газом  $A$  за счет реакции не будет компенсироваться обменом энергии между тяжелой и легкой компонентами. Такой случай ( $m_A \ll m_B$ ) был рассмотрен в [33] для реакции (21).

Зависимости отношения  $\frac{v^{(p)}}{v^{(0)}}$  от  $\chi$  приведены на рис. 4. Достаточно хорошее согласие результатов, полученных методами МК и Энского — Чепмена, свидетельствует, что при не слишком малых  $\chi$  обобщенный метод Энского — Чепмена позволяет получить правильные значения температуры легкого газа  $\Theta$ . Однако истинная скорость реакции  $v$  зависит не только от  $\Theta$ , но и от нарушений функции распределения. Рассмотрение зависимости  $R = \frac{v}{v^{(0)}} - 1$  от  $\chi$

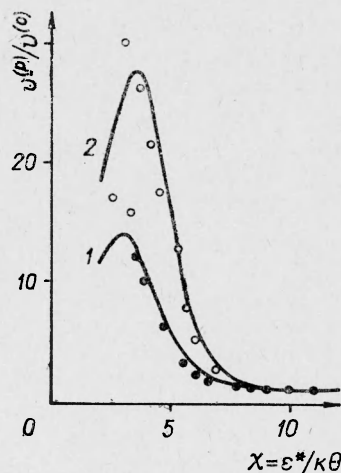


Рис. 4. Зависимость отношения  $v^{(p)}/v^{(0)}$  от  $\chi$  при  $\mu=50$  (1) и  $\mu=100$  (2); кривые — обобщенный метод Энского — Чепмена, точки — метод МК.

(рис. 5) показывает, что метод Пригожина, использованный в [35] и первое приближение обобщенного метода Энского — Чепмена не совсем удовлетворительны. Однако во втором приближении последнего согласие с данными МК существенно улучшается в области  $\chi > 5$ .

Интересной особенностью рис. 5 является немонотонная зависимость  $R$  от  $\chi$ . Физическое объяснение этого заключается в следующем. На формирование функции распределения легкой компоненты влияют два возмущающих фактора: положительный поток энергии, обусловленный разнице температур легкого газа и термостата, и отрицательный поток, связанный с химической реакцией. Баланс этих потоков для разных участков функции распределения различен; в зависимости от того, какой поток преобладает на участке, вносящем наибольший вклад в химическую реакцию, истинная скорость  $v$  может быть больше или меньше скорости в нулевом приближении  $v^{(0)}$ . Однако во всех случаях, естественно, будет выполняться неравенство  $v < v^{(p)}$ . Поскольку отношение  $\frac{v^{(p)}}{v}$  может достигать значений порядка нескольких десятков (см. рис. 4), то этот эффект вполне доступен экспериментальному наблюдению.

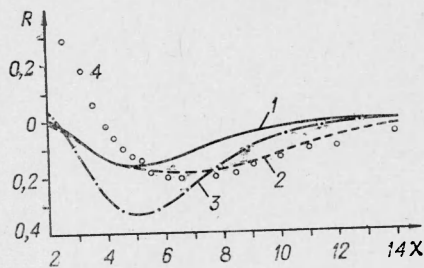


Рис. 5. Зависимость величины  $R = \left(\frac{v}{v^{(0)}} - 1\right)$  от  $\chi$  при  $\mu=50$ :

1, 2 — соответственно I и II приближения обобщенного метода Энского — Чепмена; 3 — метод Пригожина [35]; 4 — метод МК [33].

Из результатов работ [30—36] можно сделать следующие физические выводы:

1. Химическая реакция в однокомпонентной системе (изолированной или находящейся в термостате) нарушает локальное максвелловское распределение (в особенности в области энергий порядка  $\epsilon^*$ ). Это

нарушение слабо сказывается на скорости реакции; поправка первого порядка к равновесной скорости реакции не превышает 10—15% (при условии  $\varepsilon^{-\varepsilon^*/kT} \ll 1$ ).

2. Заметное изменение скорости реакции (по сравнению с равновесным значением при температуре термостата) наблюдается при достаточно большой разнице масс реагирующих молекул и молекул термостата. В этом случае скорость эндотермической реакции за счет понижения температуры реагирующего газа по сравнению с температурой термостата может быть меньше своего равновесного значения в несколько раз.

В перечисленных до сих пор работах продукты реакции никак не учитывались. Это ограничение было снято в [36]. С помощью схемы с отрицательными частицами рассматривалась трехкомпонентная система с реакцией



где  $A$  и  $A^*$  — молекулы с разными значениями внутренней энергии. В начальный момент времени выбирались условия  $n_A = n_B$  и  $n_{A^*} = 0$ . Вероятность прямой реакции полагалась равной (19б), а вероятность обратной реакции находилась из принципа детального равновесия.

Было выполнено значительное число расчетов, в ходе которых варьировались величины  $\mu = m_B m_A$  энергия активации  $\varepsilon^*$  и теплота реакции  $\varepsilon$ . Рассматривались как эндотермические ( $\varepsilon < 0$ ), так и экзотермические ( $\varepsilon > 0$ ) реакции. Выявлены следующие общие закономерности. При конечной скорости реакции для любых  $\varepsilon^*$  и  $\varepsilon$  эффективная температура молекул  $A^*$  всегда превышает температуру  $A$ . На рис. 6 показана временная зависимость отношений  $\frac{\Theta_{A^*}}{T}$  и  $\frac{\Theta_A}{T}$  ( $T$  — начальная температура системы) для двух значений  $\mu$ . Физически результат  $\Theta_{A^*} > \Theta_A$  объясняется тем, что средняя кинетическая энергия вступающих в реакцию частиц всегда больше энергии активации  $\varepsilon^*$  на величину, превышающую среднюю тепловую энергию [17]. Таким образом, даже эндотермическая реакция служит не только каналом стока кинетической энергии частиц, но одновременно является и источником частиц — продуктов надтепловой энергии. Естественно, что при экзотермической реакции величина  $(\Theta_{A^*} - \Theta_A)$  еще выше. При перераспределении энергии быстрых частиц  $A^*$  появляются и надтепловые частицы у остальных компонент системы. Это иллюстрируется рис. 7, где показаны поправки к максвелловским функциям всех трех компонент, рассчитанные по (20). Отсутствие общей температуры в системе сказывается и на скорости реакции (рис. 8). Все отмеченные эффекты уменьшаются, конечно, по мере перехода системы к равновесию и в пределе исчезают.

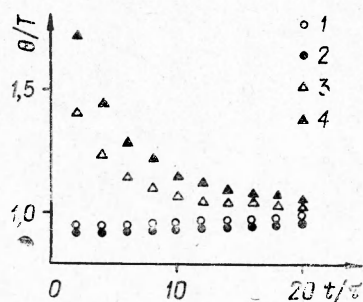


Рис. 6. Зависимость эффективных температур  $\Theta$  от времени (в единицах среднего времени свободного пробега в начальном состоянии)

при  $\frac{\varepsilon^*}{kT} = 2$  и  $\frac{\varepsilon}{kT} = 0$ :

1 —  $\Theta_A$  для  $\mu = 1$ ; 2 —  $\Theta_A$  для  $\mu = 10$ ;  
3 —  $\Theta_{A^*}$  для  $\mu = 1$ ; 4 —  $\Theta_{A^*}$  для  $\mu = 10$ .

Результаты расчетов подтвердили также прежний вывод о большем возмущающем действии химических реакций при сильно различающихся массах частиц.

В [36] была рассмотрена также задача о нарушении максвелловского распределения в системе с положительным источником быстрых частиц (с энергией



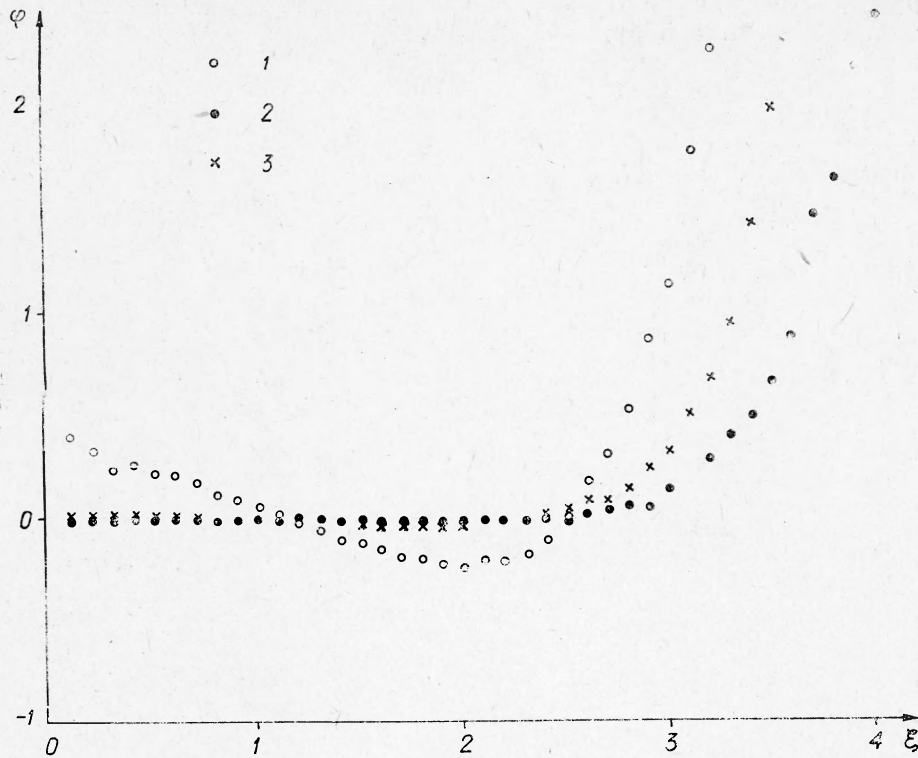


Рис. 7. Относительные поправки  $\varphi = \frac{f}{f^{(0)}} - 1$  к максвелловским функциям распределения при  $\frac{\varepsilon^*}{kT} = \frac{\varepsilon}{kT} = 6$ ,  $\mu = 1$  для компонент А (1), А\* (2), В (3); взято из [36].

много больше  $kT$ ). Аналитическое исследование этой задачи было выполнено ранее в [37—38], однако там делалось предположение о малости безразмерной интенсивности источников. В [36] это ограничение было снято. В расчетах варьировались интенсивность источника, энергия впрыскиваемых частиц и соотношение масс частиц основной системы и источника. Были получены довольно значительные отклонения функции распределения частиц от мгновенной максвелловской, особенно при больших различиях масс. В [37] было показано, что в стационарных условиях для функции распределения впрыскиваемых частиц можно написать асимптотическое выражение

$$F(\varepsilon, t) = f(\varepsilon) + fNf^0(\varepsilon), \quad (24)$$

где  $N$  — интенсивность источников;  $t$  — время;  $f^{(0)}$  — максвелловская функция, нормированная на единицу;  $f(\varepsilon)$  — стационарная функция, для которой в [37] было получено довольно сложное выражение. Однако результаты [36] показали, что представление (24) не выполняется. По-видимому, это является следствием конечности величины мощности источника.

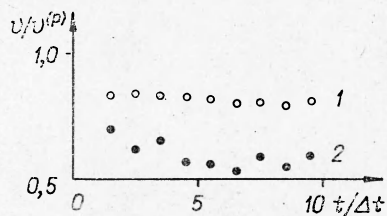


Рис. 8. Зависимость отношения  $v/v^{(p)}$  от безразмерного времени при  $\frac{\varepsilon^*}{kT} = 2$ ,  $\frac{\varepsilon}{kT} = 6$ , и  $\mu = 1$  (1),  $\mu = 10$  (2).

В целом результаты, представленные в [36], показывают, что положительные источники горячих частиц (например, при экзотермических реакциях) приводят к несравненно более сильным искажениям равновесных функций распределения, чем отрицательные источники.

### З а к л ю ч е н и е

Среди возможных применений методов Монте-Карло (вычислительная математика, теория переноса нейтронов, аэродинамика разреженного газа, кинетическая теория газов) химическая кинетика является одной из наиболее новых и перспективных областей. В химической кинетике в последние годы резко возрос интерес к изучению реакций на молекулярном уровне, т. е. к изучению элементарных актов различных процессов и связанному с ним неравновесному распределению энергии по поступательным и внутренним степеням свободы. Методы Монте-Карло как бы специально предназначены для изучения этих явлений. Поэтому цель настоящего обзора, помимо изложения имеющихся достижений, привлечь внимание лиц, занимающихся химической кинетикой, к возможностям методов Монте-Карло.

*Поступила в редакцию  
21/III 1972*

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Сб. «Численные методы в теории разреженных газов». М., ВЦ АН СССР, 1969.
2. Н. П. Бусленко, Д. И. Голенко и др. Метод статистических испытаний (метод Монте-Карло). М., Физматгиз, 1962.
3. Метод Монте-Карло в проблеме переноса излучений. Под ред. Г. И. Марчука. М., Атомиздат, 1967.
4. И. З. Фишер. Статистическая теория жидкостей. М., Физматгиз, 1961.
5. Е. Ф. Лимар, Е. М. Шахов, В. П. Шидловский. В сб. «Численные методы в теории разреженных газов». М., ВЦ АН СССР, 1969.
6. A. Nordstieck, V. L. Hicks. Monte-Carlo Evaluation of the Boltzmann Collision Integrals. Proceedings of the Fifth International Symposium of Rarefied Gas Dynamics, vol. 1, 1967.
7. М. Н. Коган. Динамика разреженных газов. М., «Наука», 1967.
8. С. А. Денисик, Ю. Г. Малама, С. Н. Лебедев, Л. С. Полак. В сб. «Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике». М., «Наука», 1969.
9. I. K. Haviland, M. L. Lavin. Application of the Monte-Carlo Method to Heat Transfer in a Rarefied Gas. «Phys. Fluid», 5, № 11 (1962).
10. I. K. Haviland. The solution of the Two Molecular Flow Problems by the Monte-Carlo Method. In «Methods in Computational Physics», v. 4, N. Y., Acad. Press, 1965.
11. I. A. Toshiwara. A Monte-Carlo Calculation of a Chemically Reacting Gas. In «Rarefied Gas Dynamics», vol. 1, N. Y., Acad. Press, 1967.
12. G. A. Bird. The Velocity Distribution Function within a Shock Wave. «J. Fluid Mech.», 30, № 3 (1967).
13. G. A. Bird. Approach to Translation Equilibrium in a Rigid Sphere Gas. «Phys. Fluid», 6, № 10, 1963.
14. С. А. Денисик, Ю. Г. Малама, Л. С. Полак, Р. А. Резванов. В сб. «Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме». М., «Наука», 1965.
15. М. Кац. Вероятность и смежные вопросы в физике. М., «Мир», 1965.
16. И. Пригожин. Неравновесная статистическая механика. М., «Мир», 1964.
17. С. Н. Лебедев, Ю. Г. Малама, А. И. Осипов. ТЭХ, 1970, 6, 2.
18. Ю. Г. Малама. Диссертация. М., 1968.
19. С. А. Денисик, Ю. Г. Малама и др. ТВТ, 1967, 5, 6.
20. С. А. Денисик, С. Н. Лебедев и др. ПМТФ, 1967, 4.
21. С. А. Денисик, С. Н. Лебедев и др. ХВЭ, 1967, 1, 5.
22. W. Matthies. J. Comput. Phys., 1970, 6, 2.

23. В. А. Рыков, Т. И. Чуканова. Численные методы в теории разреженных газов. М., ВЦ АН СССР, 1969.
24. С. А. Денисик, С. Н. Лебедев, Ю. Г. Малама. ЖВМ и МФ, 1971, 11, 3.
25. С. А. Денисик, С. Н. Лебедев и др. ХВЭ, 1968, 2, 4.
26. С. А. Денисик, С. Н. Лебедев, Ю. Г. Малама. Докл. на II Всесоюзном совещании по методам Монте-Карло. Сухуми, 1969.
27. Д. И. Голенко. Моделирование и статистический анализ псевдослучайных чисел на электронных вычислительных машинах. М., «Наука», 1965.
28. J. Prigogine, M. Mahieu. Physica, 1950, 16, 1.
29. J. Prigogine, E. Hronet. Physica, 1949, 15, 11.
30. Е. В. Ступоченко, А. И. Осипов. ТЭХ, 1967, 3, 1.
31. Б. В. Алексеев. ТЭХ, 1969, 5, 4.
32. Б. В. Алексеев, В. Р. Яновский. В сб. «Численные методы в теории разреженных газов». М., ВЦ АН СССР, 1969.
33. С. Н. Лебедев, В. Б. Леонас и др. Докл. на IV Всесоюзной конференции по физике электронных и атомных столкновений. Рига, 1969.
34. А. И. Осипов, Е. В. Ступоченко. ТЭХ, 1970, 6, 6.
35. K. Takayanagi. «Progress of Theoret. Physics», 1951, 6, 4.
36. С. Н. Лебедев, В. Б. Леонас и др. III Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. Автореф. докл. Черноголовка, 1971.
37. Е. В. Ступоченко. ЖЭТФ, 1949, 19, 6.
38. Е. В. Ступоченко. Вестник МГУ, 1958, 8.

УДК 536 · 46+662 · 421

## ЗАЖИГАНИЕ СИСТЕМ С ТУГОПЛАВКИМИ ПРОДУКТАМИ РЕАКЦИИ

*В. П. Стовбун, Т. И. Кедрова, В. В. Барзыкин*

*(Москва)*

Применение предложенного в [1—3] метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) тугоплавких неорганических соединений (карбидов, нитридов, боридов, сульфидов, силицидов и т. п.), в котором в отличие от существующих методов целенаправленно используется энергия, выделяющаяся за счет реакций между элементами, выдвигает целый ряд задач перед теорией горения.

Одной из таких задач является исследование процесса зажигания, используемого при СВС для инициирования реакций взаимодействия. Поскольку большинство применяемых систем трудновоспламеняемо, то такое изучение интересно для реализации технологических схем с применением метода СВС.

Исходные системы для осуществления СВС состоят, как правило, из двух компонентов — горючего (обычно металла, находящегося в конденсированном состоянии) и окислителя (неметалла, находящегося либо в конденсированном, либо в газообразном состоянии). Поэтому, кроме технологического назначения, исследование процессов зажигания таких систем представляет самостоятельный интерес для развития гетерогенной теории зажигания.

В настоящей работе излагаются результаты первого этапа экспериментального изучения процесса зажигания ряда систем с тугоплавкими продуктами реакции. Цель работы — отработка методики эксперимента и определение характеристик зажигания. Выяснение особенностей механизма протекания процесса, требующее более детальных теплофизических измерений, тщательных химических анализов и кинетических данных, предполагается провести на отдельных системах в ходе дальнейшей работы.