

Academia de Ciencias BSSR (Academia de Ciencias de la República Socialista
Soviética de Bielorrusia).

Instituto de Intercambio de Calor y Masa A. V. Likov
Orden de la Bandera Roja del Trabajo

Con derecho de autor

Garrido Arrate Juan de Dios

YDK 541.128

Relajación vibracional cuasiestacionaria de moléculas anarmónicas que reaccionan en
estado excitado.

01.04.14 Física del calor

Resumen de la tesis

Disertación para optar por el grado científico de doctor en ciencias físico-matemáticas.

Minsk 1984

Este trabajo fue desarrollado en el Instituto de Intercambio de Calor y Masa A. V. Likov de la Academia de Ciencias de Bielorrusia y en la cátedra de Física del Calor de la Facultad de Física de la Universidad Estatal de Bielorrusia V. I. Lenin.

Dirigente científico: Salaujin, R.I., miembro correspondiente de la Academia de Ciencias de Bielorrusia.

Oponentes oficiales: Gordietz B. F., Doctor B en Ciencias Físico Matemáticas.
Romanov G. S. Doctor en Ciencias Físico Matemáticas.

Organización que respalda: Instituto de Física de la Academia de Ciencias de Bielorrusia.

La defensa se realizará el 22 de enero del 1985 a las 14 horas en la reunión del Consejo Especializado K 006.12.01 del Instituto de Intercambio de Calor y Masa A. V. Likov de la Academia de Ciencias de Bielorrusia (220728, ciudad de Minsk, calle Podlesnaia, 15).

La tesis completa puede ser encontrada en la biblioteca del Instituto de Intercambio de Calor y Masa A. V. Likov de la Academia de Ciencias de Bielorrusia.

El resumen fue distribuido el 17 de diciembre del 1984.

Secretario Científico del Consejo Especializado
Doctor en Ciencias Técnicas

Prudnikov H. A.

ACTUALIDAD DEL TEMA: Entre los problemas de la cinética vibracional de gases moleculares, como los de intercambio de energía vibracional – vibracional (V-V) y vibracional – traslacional (V-T), los procesos de radiación espontánea y estimulada utilizando transiciones ro-vibracionales, en los últimos años han aparecido una serie de problemas relacionados con reacciones químicas cuya realización intensiva depende del grado de excitación de los grados de libertad vibracionales de las moléculas reactantes. Un enfoque sistemático para el análisis de los procesos físico-químicos en gases vibracionalmente-excitados presupone la solución simultánea del sistema de ecuaciones correspondiente a la cinética vibracional del conjunto de niveles junto a las ecuaciones de la cinética química.

En este plano el desarrollo en los últimos años de métodos numéricos para la solución del problema de la cinética vibracional de los niveles vibracionales moleculares ha permitido, en gran medida, una comprensión más profunda de los procesos físicos relacionados con el carácter de desequilibrio de la distribución de las moléculas por los niveles cuánticos vibracionales. No obstante las indefiniciones sustanciales que existen actualmente en las constantes de velocidad de los procesos involucrados lleva a un enorme volumen de trabajo de los cálculos numéricos ya que, bajo estas circunstancias, la solución numérica de los sistemas considerados tiene sentido solamente si se realiza la variación de las constantes de los procesos elementales, lo que complica sustancialmente la tarea incluso en los casos más simples.

Por otro lado, la solución numérica no da la posibilidad de obtener relaciones simples entre los parámetros que caracterizan los procesos de relajación. Lo dicho apunta a la necesidad del desarrollo de métodos analíticos para la investigación de los problemas de la cinética vibracional en gases químicamente activos. Estos métodos, que en gran medida se apoyan en el desarrollo de representaciones físicas, permiten seguir las regularidades del comportamiento del sistema con una distribución de desequilibrio de las moléculas por los niveles cuánticos de energía vibracional. La gran actualidad de la creación de tales teorías analíticas surge en conexión con la necesidad de considerar la dinámica de las poblaciones vibracionales para la solución de una serie de tareas de la química de desequilibrio, surgidas como resultado del estudio de la acción de láseres potentes sobre la sustancia, para la investigación de los procesos químicos que ocurren en la atmósfera, para considerar las transformaciones químicas del medio activo que producen la disminución de la potencia de los láseres gaseosos, para la creación de láseres químicos, para la elaboración de nuevos esquemas tecnológicos de producción de reacciones químicas endotérmicas y para la separación de isótopos.

OBJETIVO DEL TRABAJO: La tesis está dedicada a la investigación teórica de la ocurrencia de reacciones químicas de moléculas biatómicas vibracionalmente excitadas, modeladas usando osciladores anarmónicos. En ella se elabora un enfoque analítico para la solución del problema de la cinética vibracional en gases químicamente activos dentro de la aproximación de difusión y se considera el siguiente grupo de problemas:

- I. Estudio analítico de la relajación vibracional de moléculas anarmónicas que reaccionan en estados excitados para condiciones de débil y fuerte separación del equilibrio en ausencia de los procesos V-T.
- II. Definición de la influencia de los procesos de relajación V-T en la ocurrencia de reacciones endoenergéticas para fuertes separaciones del equilibrio.
- III. Estudio de la oxidación del nitrógeno, en condiciones de desequilibrio, con un suministro estacionario de energía.

- IV. Investigación del proceso de disociación de las moléculas anarmónicas, estimuladas con una fuente externa de energía para bajas temperaturas de traslación.
- V. Consideración de la ocurrencia simultánea de la reacción química y de la disociación de las moléculas modeladas con osciladores anarmónicos.

NOVEDAD CIENTÍFICA: En el presente trabajo por primera vez:

- se construye una teoría analítica estacionaria para la ocurrencia de reacciones endoenergéticas de moléculas biatómicas excitadas, modeladas con el oscilador anarmónico, bajo condición de fuerte separación del desequilibrio;
- se obtiene una formulación adimensional del problema de la relajación de moléculas excitadas químicamente activas, que permite encontrar las principales características del sistema como función de unos cuantos parámetros de la relajación;
- se introduce una ecuación que describe la relajación de moléculas anarmónicas, en condiciones de débiles separaciones del desequilibrio, para el problema de la relajación vibracional de moléculas capaces de reaccionar en estados excitados. Para esto se tuvo en cuenta la influencia de la reacción química sobre la función de distribución en la región del espectro vibracional en el cual no se produce reacción química;
- se investiga analíticamente el proceso de disociación de las moléculas excitadas, modeladas con un oscilador anarmónico, para fuertes y débiles separaciones del equilibrio, bajo condiciones de una débil influencia de los procesos de relajación V-T y se muestra la posibilidad de obtener altos valores de la constante de velocidad de disociación para temperaturas bajas de traslación;
- se considera la ocurrencia simultánea de una reacción química y el proceso de disociación y se predice el carácter umbral del proceso de disociación, condicionado por la ocurrencia de la reacción química endoenergética.

EL VALOR PRÁCTICO del trabajo se define por:

1. Se ha construido una teoría cuasi-estacionaria analítica para la ocurrencia de reacciones químicas endoenergéticas que permite, sin necesidad de complicados cálculos numéricos, obtener dependencias paramétricas de las principales magnitudes que caracterizan las reacciones de ese tipo como, por ejemplo, la reacción de la oxidación del nitrógeno. Estas dependencias dan la posibilidad de realizar las evaluaciones necesarias para la optimización de diversos sistemas químicos en desequilibrio.
2. La teoría de disociación por colisiones construida permite definir la velocidad de disociación de las moléculas anarmónicas a bajas temperaturas trasnacionales sin necesidad de pesados cálculos numéricos.
3. Las dependencias obtenidas permiten definir las condiciones óptimas para la realización del proceso de disociación de moléculas anarmónicas que tiene lugar simultáneamente con la ocurrencia de reacciones químicas endoenergéticas.

APROBACIÓN DEL TRABAJO. Los resultados de la tesis se expusieron en las conferencias de jóvenes científicos y especialistas del Instituto de Intercambio de Calor y Masa A. V. Likov de la Academia de Ciencias de Bielorrusia (ciudad de Minsk, 1982, 1983 y 1984), en el Seminario Escuela Internacional “ Intercambio de Calor y Masa en Sistemas Químicamente Activos” del Centro Internacional del Instituto de Intercambio de Calor y Masa A. V. Likov de la Academia de Ciencias de Bielorrusia

(ciudad de Minsk, 1983) y en el Primer Symposium de toda la Unión Soviética de Cinética Macroscópica y Gasodinámica Química (ciudad de Alma Atá, 1984).

PUBLICACIÓN DE LOS PRINCIPALES RESULTADOS DEL TRABAJO. Sobre la tesis se han publicado 5 trabajos y hay uno en la redacción (el listado de los trabajos se incluye al final del resumen).

ESTRUCTURA Y VOLUMEN DE LA TESIS. La tesis cuenta con introducción, cuatro capítulos, conclusiones principales, literatura referida constituida por 115 citaciones, incluyendo 34 extranjeras. El trabajo consta de 153 páginas, 4 tablas ilustrativas y 34 figuras.

CONTENIDO DE LA TESIS. En el primer capítulo se realiza una revisión de las investigaciones teóricas vinculadas a la relajación vibracional de moléculas no reactivas modeladas con un oscilador anarmónico. El epígrafe I.1 se dedica al análisis del caso de la estimulación estacionaria de las moléculas con fuentes externas sobre la base de los trabajos de Brau C. A. (1972), Gordietz B. F., Mammdova Sh. S., Shelepin L. A. (1974), Likaltera A. A., Dzhelezniak M. B., Naidis G. B. (1976), Dzhdanok S. A., Napartovich A. P., Starostin A. N. (1979). En los trabajos de estos autores el proceso de la relajación vibracional se analiza como el movimiento del flujo de cuantos y de población a lo largo del espectro vibracional. En ellos, para el flujo de población, determinado por el intercambio V-V resonante en condiciones de gran separación del equilibrio, se obtiene la expresión

$$\Pi_{(v,t)}^{V-V} = -\eta \frac{\partial}{\partial v} v^2 f^2(v, t), \quad (1)$$

y para el flujo de cuantos (flujo de estimulación)

$$\Phi_{(v,t)}^{V-V} \approx \eta v^2 f^2(v, t) \quad (2)$$

Aquí $\eta = \frac{4\Delta E}{T} \delta_{V-V}^{-3} Q_{1,0}^{0,1}$ es la frecuencia efectiva del intercambio V-V (para moléculas apolares), T es la temperatura de traslación, ΔE es la constante de anarmonicidad de la molécula, δ_{V-V} es el parámetro de la relajación V-V que depende de la temperatura y del tipo de molécula.

En el epígrafe 1.2 se da un análisis del régimen de débil separación del desequilibrio. Aquí se consideran las condiciones para las cuales se puede investigar este régimen en los marcos de la aproximación de difusión y se encuentra la solución estacionaria del problema de la relajación vibracional con un flujo de población dado por:

$$\Pi_{(v,t)}^{V-V} = -\bar{\eta} v e^{-\delta_{V-V} v} f_T(v) \frac{d}{dv} \left(\frac{f(v)}{f_T(v)} \right), \quad (3)$$

donde $\bar{\eta} = Q_{1,0}^{0,1} \left(1 - e^{-\frac{E_1}{T_1}} \right) \left(1 - e^{-\delta_{V-V} \frac{E_1}{T_1}} \right)^2$ es la frecuencia efectiva del intercambio V-V no resonante y $f_T(v)$ es la función de distribución de Treanor.

En este mismo epígrafe se presenta un análisis del proceso de establecimiento de la función de distribución de Treanor para el intercambio V-V no resonante y se encuentra la expresión para el tiempo que demora este primer período de relajación.

Aquí también se muestra un resumen bibliográfico de las investigaciones teóricas sobre el proceso de establecimiento de la función de distribución cuasiestacionaria para fuertes separaciones del equilibrio y, como conclusión, se comparan los resultados

analíticos con los datos de los trabajos numéricos y experimentales, en los cuales se reafirman los resultados de la investigación teórica sobre la existencia de funciones de distribución con una región tipo Treanor y otra tipo Boltzmann en condiciones de débil separación del equilibrio y funciones de distribución con tres partes: tipo Treanor, constante y tipo Boltzmann, cuando se tiene una fuerte separación del equilibrio.

En el segundo capítulo, en el marco de la aproximación de difusión, se construye una teoría estacionaria de la ocurrencia de reacciones endoenergéticas para fuertes separaciones del equilibrio. Aquí se consideran las reacciones tipo:



que poseen una constante de velocidad de reacción fuertemente dependiente del nivel de excitación vibracional de la molécula. La reacción (4) tiene una energía de activación $E_0 = v_0[E_1 - \Delta E(v_0 - 1)]$, donde v_0 es un número cuántico vibracional que cumple con la desigualdad

$$v_i < v_0 < v^{**} \quad (5)$$

Aquí el número v_i corresponde a la frontera de estimulación de la fuente exterior, v^{**} es el número cuántico para el cual se igualan los flujos determinados por el intercambio V-V y la relajación V-T.

De acuerdo con los últimos datos, la constante de velocidad de las reacciones endoenergéticas tipo (4), para bajas temperaturas de traslación, se pueden representar aproximadamente con una dependencia tipo umbral de la forma:

$$k(v, T) = \bar{k}(v, T)\theta(v - v_0) \quad (6)$$

donde $\theta(v - v_0)$ es la función de Hevisaide.

Bajo la condición de cumplimiento de las expresiones (5)-(6), despreciando las pérdidas por la relajación V-T para los niveles vibracionales con números cuánticos $v < v^{**}$, se puede expresar el problema de la relajación vibracional de las moléculas anarmónicas reactivas en estados excitados de la siguiente manera:

$$\frac{d}{dv} \Pi(v) = \bar{k}(v)[CD]f(v), v > v_0 \quad (a)$$

$$\Phi_v^{V-V} = B_0, v_0 \geq v \geq v_i \quad (b) \quad (7)$$

$$\Phi_v^{V-V}(v^{**}) = P_{1,0} \int_0^{v^{**}} v f(v) e^{\delta_{V-T} v} dv \quad (c)$$

Donde $B_0 = \sum_{v'=1}^{v_i} v' i_{v'}$ es el flujo de cuantos que ingresa a la molécula desde las fuentes externas por unidad de tiempo, $P_{1,0}$ es la frecuencia de la relajación V-T desde el primer nivel excitado, δ_{V-T} es un parámetro de la relajación V-T que depende de la temperatura y del tipo de molécula. Aquí el flujo de cuantos $\Phi_{(v)}^{V-V}$ se define como la suma de los flujos de estimulación y del flujo convectivo de cuantos

$$\Phi^{V-V}(v) = v \Pi^{V-V}(v) + \sum_{v'=v+1}^{v^{**}} \Pi(v') \quad (8)$$

Para la formulación del problema (7) se desprecia la reacción inversa y no se consideran otras reacciones posibles, que frecuentemente influyen sobre la salida del producto AC. De la ecuación (7(a)) se obtuvo que la velocidad de formación del producto AC tiene la forma simple:

$$\frac{d}{dt}[AC] = \Pi(v_0)[AB] \quad (9)$$

y utilizando a (7)-(8) puede obtenerse el valor límite

$$\frac{d}{dt}[AC]_{\max} = \frac{B_0}{v_0}[AB] \quad (10)$$

que corresponde a la utilización más efectiva de la energía de la fuente exterior para la realización de la reacción.

De las expresiones (9)-(10) puede obtenerse fácilmente otro parámetro de la relajación: la efectividad energética de ocurrencia de la reacción

$$\kappa = \frac{\frac{d}{dt}[AC]}{\frac{d}{dt}[AC]_{\max}} = \frac{v_0 \Pi(v_0)}{B_0} \quad (11).$$

La velocidad de formación del producto y la efectividad energética de la reacción son parámetros importantes que relacionan a la función de distribución con el comportamiento macroscópico de la reacción. La formulación del problema de la relajación vibracional (7)-(11) no depende del régimen de estimulación. En este mismo capítulo se realiza el análisis del caso de fuerte separación del equilibrio, cuando (7(a)-(b)) se puede expresar en la forma:

$$\begin{aligned} y'' &= \chi(x)\sqrt{y}\theta(x), & (a) \\ y(0) - v_0 y'(0) &= b, & (b) \\ y'(x_1) &= 0, & (c) \\ y(x_1) &= b_n \exp(2\delta_{v-T}x_1), & (d) \end{aligned} \quad (12)$$

Donde $b = \frac{B_0 \eta}{k_0^2}$, $\bar{k}(v, T)[CD]v^{-1} = k_0 \chi(v)$, $b_n = \left(\frac{P_{1,0}}{k_0 \delta_{v-T}} \right)^2 \exp(2\delta_{v-T}v_0)$, $y = \left(\frac{\eta}{k_0} \right)^2 v^2 f^2$,

$$x = v - v_0, \quad x_1 = v^{**} - v_0, \quad y' = \frac{dy}{dx}.$$

La formulación del problema en la manera (12) es adimensional y predice el carácter umbral de la reacción, ya que para $x_1 = 0$, $y(0) = b_n$, $y'(0) = 0$. Aquí b , b_n , δ_{v-T} , v_0 entran en calidad de parámetros adimensionales, determinables a partir de los criterios de semejanza para los sistemas moleculares que se relajan y reaccionan.

La dependencia de la función de distribución respecto a los números cuánticos vibracionales para $v \leq v_0$ no depende explícitamente del tipo de dependencia para $\bar{k}(v, T)$ y tiene el tipo

$$y(x) = b + y'(0)(x + v_0), \quad x \leq 0 \quad (13)$$

Como se ve el valor de $y(x)$ en la expresión (13) depende de la cantidad $y'(0)$ que se encuentra solamente después de resolver completamente el problema. En el epígrafe 2.1 se utiliza, para la constante de la reacción química $\bar{k}(v, T)$ una dependencia lineal respecto al número cuántico vibracional. Partiendo de esto, se construye un modelo para la producción de la reacción química sobre la base de la comparación de los procesos de relajación con el movimiento de una partícula mecánica en un determinado potencial. Dentro de este modelo resultó posible encontrar analíticamente la función de distribución, la velocidad de formación del producto y la efectividad energética de la reacción como función de parámetros adimensionales.

En el epígrafe 2.2 la constante de la reacción química $\bar{k}(v, T)$ se representa en forma de un polinomio de segundo grado que aproxima bien a los datos de la constante de velocidad de la reacción $N_2^* + O \rightarrow NO + N$ obtenidos en el trabajo de Dimitrieva I. K. y Zenievicha B. A. (1983). Para esta aproximación la ecuación (12(a)) toma la forma

$$y'' = x\sqrt{y}, \quad x \geq 0 \quad (14)$$

La solución de la ecuación (14) puede ser encontrada analíticamente despreciando los procesos de relajación V-T. En el caso en que se considera la relajación V-T, la ecuación (14) se resuelve numéricamente, mientras que se encuentra una solución analítica aproximada para el caso en que la reacción química afecta poco a la función de distribución. En todos los casos se encuentran las dependencias correspondientes para la velocidad de formación del producto y de la efectividad energética de la reacción. El comportamiento cualitativo de la velocidad de formación del producto y de la efectividad energética de la reacción resulta igual para los dos modelos. La efectividad energética como función del parámetro b resulta monótona decreciente cuando se desprecian las pérdidas por los procesos V-T y tiene un extremo (máximo) cuando se consideran los procesos V-T. El máximo mencionado se encuentra en las cercanías del valor umbral del parámetro b ($b \geq b_n$). La disminución de la efectividad energética con el incremento de b se explica porque la constante de velocidad de la reacción tiene un valor finito y, por consecuencia, parte de la energía, que entra al sistema, se utiliza en el incremento del número medio de cuantos de la molécula y otra parte se convierte en calor. En el epígrafe 2.3 los resultados teóricos se comparan con los datos experimentales de trabajos dedicados a la oxidación del nitrógeno molecular en descargas eléctricas encontrándose una concordancia satisfactoria para los valores de la efectividad energética y para la velocidad de formación del producto de la reacción.

En el capítulo tercero se considera el problema de la relajación vibracional de moléculas reactivas en estados excitados para separaciones débiles del equilibrio. Aquí la investigación se realiza utilizando la expresión del primer capítulo para el flujo de población.

En este caso la solución se encuentra despreciando los procesos de relajación V-T para pequeños valores de temperatura de traslación. En esta aproximación no es posible encontrar una evaluación simple para el flujo de estimulación y, por tal razón, fue preciso suponer que en la frontera de acción de la fuente exterior la distribución se asemeja a una distribución de Treanor. En realidad, para bombeos bajos de estimulación, esta suposición se cumple bien. Bajo estas condiciones se encuentra el enlace entre la temperatura de vibración, la potencia de la fuente exterior de energía y los parámetros fundamentales de la relajación.

La solución encontrada concuerda con la obtenida en otros trabajos bajo las mismas condiciones, no obstante en esta tesis se tiene en cuenta la influencia de la reacción química sobre la función de distribución para $v < v_0$ lo que permite precisar los resultados.

En el epígrafe 3.2 se encuentra la solución del problema considerado para bajos y altos valores de la constante de velocidad de la reacción química.

El cuarto capítulo se dedica a la investigación de la disociación molecular, utilizando un modelo anarmónico para las moléculas, teniendo en cuenta una débil influencia de la relajación V-T. Aquí se encontró que, para valores definidos de los parámetros de la relajación ($P_{1,0}, \delta_{V-T}, v_y, T, T_1$) puede obtenerse una alta efectividad de disociación.

En el epígrafe 4.1 se considera la tarea de la disociación de moléculas anarmónicas para fuertes separaciones del desequilibrio con bajas temperaturas de traslación del gas. Aquí se utiliza el enfoque adimensional desarrollado en el segundo capítulo y se asume que pueden despreciarse las pérdidas V-T hasta la frontera de disociación. Bajo estas condiciones se encuentra la constante de velocidad de disociación como una función de la potencia de la fuente externa y otros parámetros de la relajación. También se encuentra la dependencia de la constante de velocidad de disociación con la temperatura de traslación para una potencia fija de la fuente externa. La dependencia encontrada concuerda bien con los cálculos numéricos en los trabajos de Dilonardo M. y Capitelli M. (1978). Ella se diferencia sustancialmente de la dependencia tipo Arrhenius para la constante de velocidad de la disociación con la temperatura.

En este mismo epígrafe se encuentra el coeficiente de efectividad energética del proceso de disociación. El análisis de los experimentos para la disociación del CO_2 para temperaturas traslacionales bajas (Zhibotov V. K., Rusanov V. D., Fridman A. A., 1982) lleva a la conclusión que el valor de los parámetros de la relajación bajo las condiciones experimentales correspondientes se encuentra en la región, donde el coeficiente de efectividad energética tiene un valor alto ($\Gamma \approx 1$) lo que explica la alta efectividad del proceso de disociación del CO_2 .

La investigación de la tarea sobre el estudio de la ocurrencia simultánea de la reacción endoenergética y la disociación se realiza en el epígrafe 4.2. Aquí se encontró que la realización de la reacción química endoenergética lleva a que la dependencia de la velocidad de la disociación con los parámetros tenga un carácter umbral y a que el propio valor umbral del parámetro b sea solamente una función de la escala característica del espectro vibracional (ν_0 y ν_γ).

Queda demostrado, que la disociación sobre la reacción química es significativa sólo para grandes valores de los parámetros b y α , donde $\alpha = k_{\nu_\gamma}^d / \nu_\gamma k_0$ y $k_{\nu_\gamma}^d$ es la frecuencia del proceso de disociación.

La teoría desarrollada permite evaluar los valores de los parámetros de disociación para los cuales la disociación influye fuertemente sobre la constante de la reacción química, esto permite la aplicación de la teoría desarrollada para la optimización de sistemas químicos.

El epígrafe §4.3 está dedicado a la investigación del proceso de disociación bajo condiciones de de pequeñas separaciones del equilibrio. Los resultados obtenidos representan un homólogo, dentro de la aproximación de difusión, de los resultados obtenidos en los trabajos de Gordietz B. F., Osipov A. I., Panchenko V. Ia. (1974) sin embargo, la aproximación de difusión permite seguir de una manera más ilustrativa la influencia de las temperaturas de vibración y traslación sobre la constante velocidad de la disociación.

PRINCIPALES RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

1. Fue encontrada una expresión analítica para el tiempo de establecimiento de la función de distribución de Treanor. Se mostró que ese tiempo que el mismo sobrepasa al correspondiente tiempo para la relajación de osciladores armónicos y que depende fuertemente de la relación entre la temperatura de traslación respecto a la de vibración, de manera que crece con el aumento de esa relación (§1.2).
2. Se construyó una teoría analítica de las reacciones endoenergéticas estacionarias de las moléculas anarmónicas vibracionalmente excitadas para fuertes separaciones del equilibrio. Se encontró una formulación adimensional del problema que permitió encontrar las principales características del sistema como

una función de algunos parámetros de la relajación. Fue mostrado que un aumento de la precisión en la descripción de la constante de la reacción química lleva a la variación cuantitativa de los resultados pero no cambia el cuadro del proceso.

3. Se demostró, que la dependencia de la efectividad energética de la reacción respecto a la potencia de la fuente tiene un máximo definido por la potencia de la fuente externa y los parámetros de la relajación del sistema. Se encontró un comportamiento umbral para la dependencia de la velocidad de la reacción respecto a la potencia de la fuente externa que se explica por la acción de la relajación V-T. Se mostró que al aumentar la potencia de la fuente externa de energía (para valores de $b > \tilde{b}$, donde $\tilde{b}$ corresponde al máximo de la efectividad energética) aumenta la velocidad de producción del producto, pero disminuye la efectividad energética del proceso.
4. Se analizó el proceso de la oxidación del nitrógeno molecular en condiciones de desequilibrio. Se explicó el valor umbral de la energía suministrada observado experimentalmente. Se demostró que el valor umbral del parámetro b no depende de la concentración de los átomos de oxígeno y se construyó una curva para la efectividad energética de la reacción que concuerda bien con los datos experimentales.
5. Se investigó analíticamente la relajación vibracional para débiles separaciones del equilibrio. Se mostró que la solución utilizando la aproximación de difusión concuerda satisfactoriamente con las soluciones encontradas por otros métodos reportados en la literatura. No obstante, el procedimiento utilizado permite tener en consideración la influencia de la reacción química sobre la función de distribución en la región de los números cuánticos $v < v_0$ y, por tanto, permite la realización de un análisis más exacto.
6. Se construyó una teoría para la disociación por colisiones de moléculas vibracionalmente excitadas para cuando la influencia de los procesos V-T es pequeña. Se encontraron las condiciones bajo las cuales el sistema se caracteriza por un valor elevado de la constante de velocidad de la disociación. Se encontró, igualmente, la dependencia de la constante de velocidad de disociación y de la temperatura vibracional del gas respecto a la potencia de la fuente de excitación.
7. Se investigó analíticamente el régimen de relajación caracterizado por la ocurrencia simultánea de la reacción química y la disociación. Se mostró que la reacción química lleva a la aparición de un efecto umbral de la dependencia de la velocidad de disociación respecto a la potencia de la fuente y se encontraron las condiciones bajo las cuales crece significativamente la velocidad de la disociación de las moléculas que están reaccionando.

Los materiales fundamentales de la tesis fueron publicados en los siguientes trabajos:

- 1) Garrido J.D., Zhdanok S.A., Relajación vibracional de gases químicamente activos, colección de artículos "*Procesos de desequilibrio de la gasodinámica*", de la Conferencia de Jóvenes Científicos y Especialistas del Instituto de Intercambio de Calor y Masa, Academia de Ciencias de Bielorrusia, p. 33-44, (1983), (en ruso).
- 2) Garrido J.D., Zhdanok S.A. Velocidad de las reacciones químicas de moléculas vibracionalmente excitadas en condiciones estacionarias, colección de artículos "*Problemas de Transferencia de Calor y Masa en Generadores Gaseosos y Reactores Químicos*" de la Conferencia de Jóvenes Científicos y Especialistas del Instituto de Intercambio de Calor y Masa, Academia de Ciencias de Bielorrusia, p. 47-54, (1983), (en ruso).

- 3) Garrido J.D., Zhdanok S.A., Relajación vibracional de osciladores anarmónicos que reaccionan en estados de excitación vibracional, I Relajación en ausencia de procesos V-T, Química de Altas Energías, (URSS), **18**,539-547, (1984), (en ruso).
- 4) Garrido J.D., Zhdanok S.A., Relajación vibracional de osciladores anarmónicos que reaccionan en estados de excitación vibracional, II Relajación considerando los procesos V-T, Química de Altas Energías, (URSS), **19**,79-84, (1985), (en ruso).
- 5) Garrido J.D., Zhdanok S.A., Pagribnia S. K. Relajación vibracional de moléculas diatómicas que reaccionan en estados vibracionalmente excitados, *Primer Simposium Nacional de Cinética Macroscópica*, Alma Ata (URSS), **2**,572-574, (1984), (en ruso).
- 6) Garrido J.D., Pagribnia S. K., Relajación vibracional de osciladores anarmónicos que reaccionan y se disocian en estados de excitación vibracional, colección de artículos "*Procesos físico-químicos en condiciones de desequilibrio termodinámico*" de la Escuela Seminario Internacional del Instituto de Intercambio de Calor y Masa, Academia de Ciências de Bielorrusia, p. 10-19,(1985), (en ruso).

"УТВЕРЖДАЮ"

Ректор Белорусского ордена Трудового Красного Знамени государственного университета им. В.И. Ленина, академик АН БССР, профессор
Шаранов Л.И. КИСЕЛЕВСКИЙ

" 15 " декабря 1984 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

кафедры "Теплофизика" Белорусского ордена Трудового Красного Знамени государственного университета имени В.И. Ленина по диссертационной работе ГАРРИДО АРРАТЕ Хуан де Диос "Квазистационарная колебательная релаксация ангармонических молекул, реагирующих в возбужденном состоянии", представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14 - "Теплофизика и молекулярная физика".

Выписка из протокола № 3 заседания
кафедры "Теплофизика"
от 8 декабря 1984 г.

Присутствовали: зав.кафедрой, чл.-корр. АН СССР, профессор Солоухин Р.И., д.т.н., профессор Мартыненко О.Г., к.ф.-м.н., доцент Касперович А.С., к.т.н., доцент Болохов Г.М., зав.лабораториями ИТМО АН БССР, преподаватели кафедры, к.ф.-м.н. Мданок С.А., к.ф.-м.н. Фомин Н.А., к.т.н. Карнюшин В.Н., сотрудники ИТМО АН БССР, вед.инженер Бородин В.И., ст.н.сотр., к.ф.-м.н. Дмитриева И.К., мл.н.сотр. Зеневич В.А., мл.н.сотр. Хижняк С.М., инженер Чернухо А.П., мл.н.сотр., к.ф.-м.н. Погребня С.К.

СЛУШАЛИ: доклад аспиранта кафедры "Теплофизика" Гарридо Аррате Хуан де Диос о законченной диссертационной работе на

тему "Квазистационарная колебательная релаксация ангармонических молекул, реагирующих в возбужденном состоянии", представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14 "Теплофизика и молекулярная физика". Диссертация выполнена в Белорусском государственном университете им. В.И. Ленина под научным руководством члена-корреспондента АН СССР, профессора СОЛОУХИНА Р.И..

По докладу были заданы вопросы, на которые ГАРРИДО АРРАТЕ Хуан де Диос дал исчерпывающие ответы. С положительной оценкой работы выступили Мартыненко О.Г., Жданок С.А., Фомин Н.А.

ПОСТАНОВИЛИ: принять следующее "ЗАКЛЮЧЕНИЕ":

1. Актуальность темы исследования и ее связь с планом основных научных работ.

Диссертация направлена на решение проблем колебательной релаксации двухатомных молекул, реагирующих в возбужденных состояниях. Исследования в этой области являются актуальными как в практическом отношении, так и в связи с развитием фундаментальных представлений плазмохимии, физики газовых лазеров, атмосферы, электрического разряда и неравновесной аэродинамики. Развиваемый в работе аналитический подход к решению задач колебательной релаксации имеет большой интерес, поскольку позволяет получить простые соотношения между основными параметрами, характеризующими процесс релаксации, и отказаться от трудоемких численных расчетов при рассмотрении перечисленных выше задач.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом госбюджетных работ кафедры "Теплофизики" Белорусского государственного университета по теме: "Исследование явлений тепло- и массопереноса в газах, жидкостях, твердых телах и плазме в широком интервале температур с учетом теплофизических свойств, фазовых превра-

щений радиационных и турбулентных характеристик сред и неравновесности" (государственный регистрационный номер 81089861).

Таким образом, тема диссертационной работы ГАРРИДО АРРАТЕ Хуан де Диос является актуальной и непосредственно связана с планом научных работ БГУ им. В.И. Ленина.

2. Конкретное личное участие автора в получении научных результатов, изложенных в диссертации.

Автором получены:

- 2.1. Предложена аналитическая модель для описания химических реакций колебательно-возбужденных молекул в сильно-неравновесных условиях, учитывающая процессы $V-T$ релаксации и диссоциации.
- 2.2. В рамках предложенной модели исследованы квазистационарные режимы колебательной релаксации реагирующих молекул; определены важные параметры, характеризующие неравновесные химические реакции: скорость образования продуктов реакции и ее энергетическая эффективность, как функции мощности возбуждающего источника и значений релаксационных параметров.
- 2.3. Получено выражение для времени установления триноровского распределения ангармонических молекул по колебательным уровням энергии, как функции колебательной температуры и термодинамических параметров релаксирующего газа.

3. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Правомочность подхода к решению задач колебательной кинетики на основе диффузионного приближения, использованного в диссертации, обоснована в работах других авторов (Brau C.A. *Physica*, 1972, V.58, No. 4, p.533 ; Гордиец Б.Ф. и др. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. - Москва: Наука, 1980; Русанов В.Д. и

и обсуждение результатов выполнены совместно со Жданком С.А.

В работе /5/ ГАРРИДО Х.Д. выполнен детальный анализ кинетики взаимодействия возбужденных молекул на основе новейших данных по уровневым константам детальных процессов, протекающих с участием возбужденных реагентов в определенных колебательных состояниях. Обсуждение результатов выполнено совместно со Жданком С.А. Численные расчеты проведены с Погребней С.К.

В работе /6/ диссертантом впервые рассмотрено совместное протекание химической эндоэргической реакции и диссоциации возбужденных молекул. Численные расчеты выполнены Погребней С.К.

7. Оценка языка и стиля диссертации.

Диссертационная работа написана стилистически грамотно, грамматические ошибки и опiski отсутствуют. Содержание и результаты исследований изложены сжато, логично, аргументировано. Графическое оформление работы соответствует современным требованиям. Название диссертации полностью отвечает ее содержанию, полученным результатам и отражает сущность рассматриваемой проблемы. Объем диссертации соответствует поставленной цели и задачам. Основные результаты четко сформулированы в выводах.

8. Практическая значимость и предложения об использовании полученных результатов.

Развитый в диссертации аналитический подход к исследованию кинетики неравновесных химических реакций, протекающих с участием колебательно-возбужденных молекул расширяет возможности теоретического исследования процессов тепло- и массообмена в неравновесных условиях. Полученные на основе этого подхода данные по закономерностям протекания процессов колебательной релаксации в реагирующих системах углубляют наши знания в области молекулярной физики, способствуют постановке и решению ряда новых задач.

Результаты диссертационной работы могут найти широкое применение при исследовании физико-химических процессов в плазме газовых лазеров, в плазмохимических системах, при исследовании атмосферных процессов и при решении практических задач неравновесной газодинамики. Полученные зависимости для таких параметров неравновесных систем, как скорость образования продуктов и энергетическая эффективность реакции, могут быть использованы при исследовании и оптимизации конкретных плазмохимических процессов (например, процесса окисления азота в неравновесных условиях, процесса разложения CO_2 в плазме СВЧ разряда).

Разработанную в диссертации аналитическую модель для описания химических реакций колебательно-возбужденных молекул и полученные на ее основе результаты целесообразно использовать в организациях, ведущих исследования в области лазерной физики таких как ФИ АН СССР, ИАЭ им. И.В. Курчатова, ИФ АН БССР; в организациях, занимающихся исследованиями в области неравновесной газодинамики - НИИ Механики МГУ, ИВТ АН СССР, а также в организациях, связанных с разработкой и исследованием неравновесных химических процессов - ИХФ АН СССР, ИНХС АН СССР.

ПОСТАНОВИЛИ: Считать, что диссертация ГАРРИДО АРРАТЕ Хуан де Диос является законченной научно-исследовательской работой, содержащей новые решения актуальной научной задачи, имеющей важное значение для исследования процессов химической кинетики и колебательной релаксации в неравновесных условиях, отвечающей требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Ее автор, ГАРРИДО АРРАТЕ Х.Д., проявил себя квалифицированным исследователем, способным самостоятельно решать сложные задачи. ГАРРИДО АРРАТЕ Х.Д. принимает участие в общественной жизни кубинского землячества в г. Минске. В течение 1980-1983 гг. являлся председателем этого землячества. Диссертант

проводит большую воспитательную работу среди кубинских студентов и аспирантов, принимая активное участие в организации различных мероприятий, направленных на укрепление дружбы между народами СССР и республики Куба. Коммунист ГАРРИДО АРРАТЕ Хуан де Диос пользуется заслуженным авторитетом и уважением членов кубинского землячества и сотрудников кафедры "Теплофизика" Белорусского государственного университета им. В.И. Ленина.

На основании вышеизложенного кафедра "Теплофизики" Белгос-университета рекомендует диссертационную работу ГАРРИДО АРРАТЕ Хуан де Диос "Квазистационарная колебательная релаксация ангармонических молекул, реагирующих в возбужденном состоянии" для защиты по специальности 01.04.14 - теплофизика и молекулярная физика.

Зав.кафедрой "Теплофизика",

чл.-корр. АН СССР,

профессор

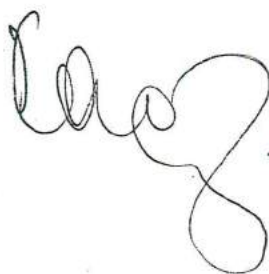


Р.И. СОЛОУХИН

Ученый секретарь кафедры

"Теплофизика",

доцент



А.С. КАСПЕРОВИЧ

С Т Е Н О Г Р А М М А

заседания специализированного совета К 006.12.01 по
присуждению ученой степени кандидата наук в ордена
Трудового Красного Знамени Институте тепло- и массо-
обмена им. А.В.Лыкова АН БССР

от 22 января 1985 года

Присутствовали члены специализированного совета

Доктора физико-математических наук: Солоухин Р.И.
Севастьяненко В.Г.

Доктора технических наук: Мартыненко О.Г.
Шульман З.П.
Ясько О.И.
Васильев Л.Л.
Антонишин Н.В.
Колесников П.М.
Куц П.С.

Кандидаты физико-математических наук: Павлюкевич Н.В.
Романов Г.С.
Ноготов Е.Ф.

Кандидаты технических наук: Бородуля В.А.
Прудников Н.А.
Коловандин Б.А.
Карнюшин В.Н.
Кравченко С.К.

Всего 17 членов совета, из них 1 член совета с правом сове-
щательного голоса. Ведет заседание заместитель председателя спе-
циализированного совета, доктор технических наук, профессор
Мартыненко О.Г.

Председатель специализированного совета,
член-корреспондент АН СССР

Солоухин Р.И.

Ученый секретарь специализированного совета,
кандидат технических наук

Прудников Н.А.

ПОВЕСТКА ДНЯ :

Защита диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук Гарридо Аррате Хуан де Диос на тему: "Квази-стационарная колебательная релаксация ангармонических молекул, реагирующих в возбужденном состоянии" по специальности 01.04.14-теплофизика.

Официальные оппоненты:

Доктор физико-математических наук Гордиец Б.Ф.
Кандидат физико-математических наук Романов Г.С.

Ведущая организация

Институт физики АН БССР

Председатель:

Уважаемые члены совета! Списочный состав специализированного совета 24 человека с правом решающего голоса и 2 человека с правом совещательного. Присутствуют на заседании 16 членов совета с правом решающего голоса, из них 2 доктора наук – специалисты по профилю рассматриваемой диссертации, а также 1 член совета с правом совещательного голоса. Таким образом, специализированный совет в таком составе правомочен рассматривать диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14 – теплофизика.

Разрешите начать защиту диссертации Гарридо Аррате Хуан де Диос.

Слово для оглашения материалов личного дела соискателя предоставляется ученому секретарю спец. совета, канд.техн.наук Прудникову Н.А.

Ученый секретарь:

Зачитывает материалы личного дела Гарридо Аррате Х.Д.: заявление о приеме диссертации к защите, заключение организации, где выполнена работа, личный листок по учету кадров, удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов, список научных трудов, копию диплома об окончании Гаванского университета, характеристику. Все представленные документы и материалы предварительной экспертизы соответствуют требованиям "Положения" ВАК СССР.

Председатель:

Есть ли вопросы по изложенным материалам? Вопросы нет. Слово для изложения основных положений диссертации предоставляется Гарридо Аррате Хуану де Диос.

Гарридо Аррате Х.Д.:

Излагает основные положения диссертации (доклад прилагается)

Председатель:

Какие есть вопросы к соискателю по изложенному материалу?

Солоухин Р.И. -
директор ИТМО АН
БССР, чл.-корр.
АН СССР, профессор

Почему происходит изменение в константе скорости реакции по сравнению с равновесной константой скорости?

Гарридо Аррате Х.Д.

Мы в этом представлении задачи учитываем, что энергетический барьер реакции уменьшается именно за счет колебательной энергии молекул. Колебательная энергия молекулы позволяет уменьшить разницу между энергией реагентов и продуктов в эндоэргических реакциях, именно поэтому уровневые константы химической эндоэргической реакции, или точнее, константа реакции, полученная с учетом уровневых констант, имеет большее значение, чем равновесная.

Бородин В.И. -
главный инженер ла-
боратории термоаэро-
динамики

При рассмотрении процесса $V-T$ релаксации учитывали ли вы релаксацию молекулярного азота на атомарном кислороде?

Гарридо Аррате Х.Д.

Да, при рассмотрении окисления азота мы учитывали, что процессы $V-T$ релаксации происходят в основном при столкновениях молекул азота с атомами кислорода, потому, что скорость этого процесса превышает на несколько порядков скорость $V-T$ релаксации молекулярного азота при столкновении с N_2 и O_2 .

Зеневич В.А. -
младший научный сот-
рудник ИТМО АН БССР

Скажите, пожалуйста, при рассмотрении химической реакции в одну сторону учитывали ли Вы также обратную реакцию?

Гарридо Аррате Х.Д.

Мы полагаем, что обратная реакция очень мало влияет на процесс при рассматриваемых условиях,

т.к. в работе мы имеем дело с низкими поступательными температурами и с начальной стадией протекания реакции, когда еще не существует большого количества продуктов реакции.

Ясько О.И. — зав.
лабораторией ИТМО
АН БССР, д.т.н.

Скажите, пожалуйста, учитывается ли в работе существование большой разницы между температурами колебательных и поступательных степеней свободы молекулы.

Гарридо Аррате Х.Д.

В работе мы учитываем низкие поступательные температуры всегда меньшие 900°K . Мы провели сравнение с экспериментальными данными, полученными при низких поступательных температурах и получили хорошее согласие. Во второй и четвертых главах рассмотрены большие колебательные температуры, т.е. в этих главах рассмотрены процессы эндоэргической реакции и диссоциации, протекающие при сильном отрыве колебательной и поступательной температур.

Ясько О.И.

А процесс ионизации у Вас имеет место?

Гарридо Аррате Х.Д.

Мы в этой работе не учитываем процесс ионизации.

Ясько О.И.

Какие результаты были получены при сравнении с экспериментальными данными?

Гарридо Аррате Х.Д.

На плакатах (обращается к плакату) показано сравнение с экспериментальными данными окисления азота, разложения CO_2 и N_2 . В случае окисления азота мы проводили сравнение с экспериментами Басова с соавторами, Полака с соавторами и Русанова с соавторами. Видно существование неплохого согласия. В случае диссоциации молекулы CO_2 здесь показаны результаты экспериментов Русанова с соавторами. Экспериментальные параметры, при которых были получены эти результаты, соответствуют в нашей теории значениям коэффициента энергетической эффективности реакции близким к единице. Здесь также мы показываем, что полученная экспериментально скорость накопления NO в экспериментах

Русанова, согласуется с нашим теоретическим значением, также неплохое согласие с экспериментальными данными Сергеева по диссоциации N₂.

Председатель:

Есть вопросы еще? Вопросов больше. Слово предоставляется ученому секретарю ленинградского совета, канд.техн.наук ву Н.А. для оглашения заключения кафедры "Теплофизика" Белгосуниверситета, отзыва организации и отзывов, которые поступили на автореферат диссертации.

Ученый секретарь зачитывает:

1. Заключение кафедры "Теплофизика" Белгосуниверситета, которое подписали: зав. кафедрой чл.-корр. АН СССР, профессор Солоухин, ученый секретарь кафедры, канд.техн.наук доцент Касперович А.С. и утвердил Белгосуниверситета, академик АН БССР профессор Л.И.Киселевский.
2. Отзыв ведущей организации - Института физики АН БССР, который подписали: старший научный сотрудник, к.ф.-м.н. В.В.Чураков и научный сотрудник, к.ф.-м.н. Трушин. Отзыв утвердил директор Института физики академик АН БССР, Степанов Б.И. Отзыв положительный, имеются замечания (отвечается).

На автореферат диссертации Гарридо А. поступили следующие отзывы:

1. От Московского государственного университета. Отзыв подписал д.ф.-м.н. Осипов. Отзыв положительный, без замечаний.
2. От Московского физико-технического института. Отзыв подписал к.ф.-м.н. Кудрявцев. Отзыв положительный, без замечаний.
3. От Института теплофизики СО АН СССР. Отзыв подписали старший научный сотрудник Шарафутдинов Р.Г., младший научный сотрудник

а не бесконечные, поэтому вопрос о том, на сколько применимо понятие квазистационарности к анализу нестационарных систем остается открытым и здесь стала задача об исследовании нестационарного явления, а называли ее квазистационарной потому, что характерное время, за которое развиваются химические процессы, происходит установление химических реакций, установление функции равновесия, эти характерные времена здесь много меньше, чем время изменения внешних параметров среды, таких как скажем, изменения мощности накачки, изменение концентрации компонент, которые образуются в реакции, только в этом смысле можно применять термин квазистационарной релаксации, когда времена, соответствующие установлению функции распределения малы, а времена, за которые происходит накопление продуктов, либо изменение характеристик внешних источников, велики. Я хотел бы отметить, пользуясь случаем, что работа мне нравится. Было приятно работать с Гарридо, потому что он действительно обладает исключительной работоспособностью, исключительной энергией, и если бы у него не было такого целенаправленного подхода, наверное, такие результаты не появились бы в нашей отечественной литературе еще в течение трех, четырех лет, потому что потребовалось много усидчивости для проведения расчетов, сравнения с данными литературы. Было просмотрено огромное количество литературы, зарубежной и нашей. Гарридо участвовал в различных конференциях, в том числе и международной, и всесоюзной. Я считаю, что эта работа является очередным шагом к более детальному пониманию процессов и к их практическому использованию. Вот, здесь практически в работе Гарридо подошел к нахождению оптимальных режимов протекания конкретных реакций: диссоциации, реакции окисления азота. Если реакция окисления азота уже обсуждалась не однократно, как очень важная реакция как, например, для производства азотных удобрений, то реакция диссоциации оказывается очень важной, также в ряде предложений, связанных с конверсией метана, и также используется в настоя-

щее время в производстве аммиака. Если такая реакция будет эффективно происходить и если удастся найти оптимальные условия протекания этой реакции, то удастся существенно повысить КПД существующих технологических схем. Я еще раз хочу подчеркнуть свое положительное отношение к этой работе.

Карнюшин В.Н. -
зав. лабораторией
ИТМО АН БССР,
канд. техн. наук

Мне не очень хотелось выступать, потому что я люблю выступать тогда, когда можно покритиковать диссертацию. Если я вижу в ней массу недостатков, тогда я люблю выступать. Но в этой диссертации у меня поле деятельности гораздо меньше, потому что все, что сделано в этой диссертации - сделано хорошо, сделано на довольно хорошем уровне и начиная от постановки задачи, где уже была необходима смелость исследования, потому что речь идет о сложной задаче, которую трудно смоделировать простыми моделями. Обычно такие задачи только рассматриваются за счет предельного упрощения задачи, выделяются характерные параметры для рассмотрения полуколичественного и полукачественного поведения. Здесь сама по себе задача такова, что не допускает практически сильного упрощения, т.к. дело идет тогда к исчезновению самой задачи. Нужно учесть, рассчитать химические реакции и диссоциацию до уровня, позволяющего описывать экспериментальные результаты.

Несомненно достоинством является удачный подход к решению этой задачи, та методика, которая применяется с использованием квазиравновесного состояния по колебательным уровням, это все хорошо. Поэтому, в целом, работа является достаточно сильной для уровня кандидатской диссертации, это очень сильная работа, но мне, как экспериментатору не нравится, что ни на одном плакате не сведены полученные результаты к таким простым вещам, скажем, как сечения реакции. Вот, показана зависимость, скажем КПД от параметра ϕ , все это хорошо, а я знаю, например, что сечение любой химической газовой

реакции обязательно имеет максимум, поэтому, если параметр χ связан с энергией, со скоростью, обязательно появится максимум. Но сведение итоговых результатов до уровня более приемлемых для экспериментаторов, до уровня зависимостей от энергии, от концентрации, от температуры, т.е. параметров, которые повседневно, постоянно встречаются. Это конечно, могло бы больше украсить эту диссертацию. По существу, по постановке задачи, по методике решения задачи, у меня нет замечаний. Эта работа является примером того факта, что хорошие результаты всегда получаются в простой форме. Я считаю, что диссертация хорошая и автор диссертации заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физ.-мат. наук.

Васильев Л.Л. -
зав. лабораторией
ИТМО АН БССР,
д.т.н., профессор

Я не являюсь специалистом в данной области, поэтому я выступать могу не по существу диссертации, но мне хотелось бы отметить ту тенденцию, которая в последние годы наблюдается в нашем институте: привлечение к научной тематике института иностранных ученых и та ситуация, которая в настоящее время есть: благополучные защиты в нашем ученом совете иностранных ученых.

Мне кажется, что сама по себе, эта тенденция очень прогрессивная, она говорит о многом и прежде всего, это говорит о том, что тематика, которой занимается наш институт, пользуется спросом в других странах, она актуальна, и к нам едут, чтобы приобщиться к нашим работам. Это объективный показатель того, что мы в наших работах стоим на правильном пути. В моем небогатом опыте посещения иностранных лабораторий я убедился, что крупные лаборатории, как правило, имеют очень много иностранных специалистов, которые интересуются деятельностью той или иной лаборатории. Чем больше иностранных специалистов стажировались в данной организации, тем больше авторитет этого института, и эта самая положительная тенденция, которая сейчас у нас наблюдается. Поэтому надо приветствовать, что наши друзья из Кубы и из

других социалистических стран приезжают к нам поступать в аспирантуру и, как правило, в срок и удачно эту аспирантуру заканчивают. Думаю, что эту тенденцию надо развивать. В целом могу сказать, что несмотря на то, что я не специалист в области диссертационной работы, диссертация мне понравилась и думаю, что есть основание, чтобы голосовать за присуждение ему ученой степени.

Ясько О.И.

Мне очень приятно отметить, что на нашем ученом совете появились такие работы, которые учитывают очень сложные процессы, протекающие в таких системах, связанных с лазерной химией, с плазмохимией. И несмотря на то, что в этой работе о плазмохимии трудно говорить, потому, что рассматриваются температуры, при которых ионизации нет, но по-видимому не представляет особых трудностей расширить эту работу с учетом ионизационных процессов. Мне хотелось бы отметить, что эти конкретные вопросы, которые здесь рассматриваются, в частности, процесс окисления азота, являются весьма актуальными. По-видимому многие из вас знают, что окись азота была получена в электрическом разряде уже в начале нашего столетия и получали ее примерно в равновесных условиях, т.е. в электрических дугах, в стационарных дуговых разрядах. Но уже в то время и потом было замечено, что практически, несмотря на, казалось, бы равновесные условия, все таки выход окиси азота, по сравнению, с равновесными условиями, получили несколько большим, особенно при низких поступательных температурах. Если температура высокая, получили, наоборот, несколько меньше. При низких температурах именно при тех температурах, которые примерно здесь рассматриваются, получается выход больше. Но просто объяснить это нельзя было, и естественно, что появились в последнее время такие работы, которые пытаются теоретически объяснить эти отклонения от равновесия и найти оптимальные условия для ее получения. Это самое ценное, т.к. процессы при равновесных

условиях экономически мало оправданы и особенно такие процессы как, например, окисление атмосферного азота. Здесь всего несколько процентов энергии идет на целевые продукты, а основная часть энергии теряется за счет $V-T$ процессов. Поэтому ценность этих работ находится в том, что они нас приближают шаг за шагом к тем условиям, при которых надо проводить реакцию. С этой точки зрения эта работа мне очень нравится, и то, что в нашем совете начинают появляться такие работы, мне также очень нравится.

По мере понимания этой работы я оцениваю ее очень высоко, конечно, нельзя не согласиться с В.Н.Карньюшиным о том, что желательно было бы вывести результаты работы до тех характеристик, которыми обычно принято пользоваться в инженерной практике, но поскольку это очень сложный процесс, здесь также требуется какое-то разделение труда, и здесь уже намечены основные условия и кому надо, тот доведет дело до более конкретных характеристик, поэтому я присоединяюсь к тем высказываниям и тем оценкам этой работы и считаю, что аспирант заслуживает присуждения ученой степени кандидата физ.-мат.наук.

Мартыненко О.Г. -
зав. лабораторией
ИТМО АН БССР,
д.т.н., профессор

Данная работа является иллюстрацией того, что хорошую технологию можно создать только, если обладаешь очень четкой картиной физики процесса. Попытки решить проблему хотя бы окисления азота просто на интуиции окончились тем, что до настоящего времени оптимальной технологии нет и стало ясно уже 20 лет тому назад о том, что реализация данных процессов возможна только при построении теоретической основы данных процессов. Перед нами представлена работа, в которой очень грамотно и четко реализована возможность физической схемы проведения реакции в неравновесных условиях и намечены пути получения оптимальных режимов таких процессов. В этом смысле глубоко физически проработан вопрос, имеется комплексное понимание целевого назначения данной разработки, сопоставление там, где это было возможно, с экспе-

риментом, оставляет очень приятное впечатление от работы, которую мы заслушивали. На мой взгляд, работа заслуживает самой высокой оценки, поэтому я думаю, что работа выполнена на самом высоком ученом уровне и, что она заслуживает самую высокую оценку.

Председатель:

Есть ли еще желающие выступить? Нет. Тогда заключительное слово предоставляется соискателю Гарридо Аррате Х.Д.

Гарридо Аррате Х.Д.

Позвольте мне выразить чувство глубокой благодарности за обстоятельное обсуждение моей работы, за высказанные замечания и пожелания, которые я обязательно учту в дальнейшем.

Кроме научного эта работа имеет большое социально-политическое значение, поскольку является примером тесного сотрудничества в области подготовки кадров между нашими странами, в частности, между ИТМО и Белгосуниверситетом и университетом города Катагуей. Сегодня я хочу адресовать чувства искренней благодарности присутствующим здесь членам Совета, которые несмотря на свою огромную занятость пришли, чтобы сделать возможной эту защиту. Большое спасибо всем!

В частности я хочу поблагодарить:

1. Руководство Белорусского Государственного университета имени А.В.И.Ленина за представление необходимых условий для проведения научной работы;

2. Кафедру "Теплофизики" Белорусского Государственного университета, лаборатории термоаэродинамики, международному центру и другим товарищам ИТМО за атмосферу гостеприимства и доброжелательности, в которой осуществлялась работа над диссертацией.

3. Лаборатории МК и общей спектроскопии Института физики АН БССР за внимательное прочтение диссертации, высказанные пожелания и замечания.

Большое спасибо первому официальному оппоненту доктору физ.-мат.наук Борису Федоровичу Гордиену и второму официальному оппоненту кандидату

Физ.-мат.наук, доценту Геннадию Степановичу Романову.

Чувство особой благодарности позвольте выразить своему научному руководителю академику АН БССР, доктору Физ.-мат.наук, профессору Рему Ивановичу Солоухину за постоянный интерес и помощь в работе. Считаю своим долгом выразить искреннюю признательность Солоухину Р.И. за усилия и действенную помощь в подготовке научных кадров для моей Родины в последние 8 лет.

Мне приятно выразить благодарность Сергею Александровичу Едланку, совместно с которым были получены основные результаты диссертации и Сергею Кирилловичу Погребне, оказавшему неоценимую помощь при проведении численных расчетов.

Уважаемые товарищи! Что вернее всего испытываемые мной сейчас чувства выражают слова Фиделя Кастро: "Мы друзья и всегда будем друзьями щедрого и героического народа, оказавшего нам такую огромную помощь".

Председатель:

А сейчас переходим к обсуждению проекта заключения специализированного совета.

Уважаемые члены совета! У вас имеется проект заключения спец.совета. Какие будут замечания по первому пункту?

Замечаний нет. Принимается.

Какие будут замечания по разделу 2?

Замечаний нет. Принимается.

Какие будут замечания по разделу 3?

Ясько О.И.

Думаю, что необходимо указать реакции каких молекул.

Карюшин В.Н.

На втором разделе указано, что рассматриваются молекулы N_2 и CO_2 .

Председатель:

Да, действительно, это указано. Другие замечания есть?

Переходим к обсуждению раздела 4. У кого имеются замечания? Нет. Принимается. Какие будут замечания по разделу 5.

Гордиец Б.Ф.

Я предлагаю добавить: организации, занимающиеся физикой атмосферы, поскольку окисления азота имеют огромную роль в энергетике атмосферы.

Председатель:

Вносится предложение использовать результаты диссертационной работы в организациях, ведущих исследования в области физики атмосферы. Конечно, мы укажем в тексте заключения какие конкретно. У кого есть возражения? Нет. Замечаний по проекту больше нет? Нет. Принимается.

Предлагаю голосовать за заключение в целом с учетом сделанных замечаний. Нет возражений? Нет.

Кто за данное заключение, прошу голосовать. Принимается единогласно.

Результаты открытого голосования: за - 16, против - нет.

СЛУШАЛИ: Об избрании счетной комиссии.

ПОСТАНОВИЛИ: Избрать счетную комиссию в количестве 3-х человек:

1. д.т.н. Шульман З.П.

2. к.т.н. Коловандин Б.А.

3. д.т.н. Колесников П.М.

СЛУШАЛИ: Сообщение председателя счетной комиссии, д.т.н. Шульмана З.П. о результатах тайного голосования.

ПОСТАНОВИЛИ: На основании результатов тайного голосования членов специализированного совета (за - 16, против - нет, действительных бюллетеней - нет) считать, что диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук (п. 28 "Положения" ВАК) и присудить Гарридо Аррате Хуан де Диосу ученую степень кандидата физико-математических наук.

Зам. председателя специализированного совета, доктор технических наук

Мартыненко О.Г.

Ученый секретарь специализированного совета, канд. техн. наук

Прудников Н.А.

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
БЕЛОРУССКОЙ С С Р

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. В.И. ЛЕНИНА

на правах рукописи

ГАРРИДО АРРАТЕ Хуан де Диос

УДК 541.128

КВАЗИСТАЦИОНАРНАЯ КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ АНГАРМОНИЧЕСКИХ
МОЛЕКУЛ, РЕАГИРУЮЩИХ В ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ

01.04.14 - теплофизика

диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
член-кор. АН СССР
доктор физико-математичес-
ких наук, профессор
Р.И. Солоухин

Минск - 1984

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	
ГЛАВА 1. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ НЕРЕАГИРУЮЩИХ АНГАРМО- НИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ	
1.1. Основные параметры, характеризующие процесс коле- бательной релаксации ангармонических осциллято- ров	
1.2. Функция распределения ангармонических молекул по колебательным уровням энергии в условиях квазистационарного возбуждения	
1.3. Установление квазистационарного распределения ангармонических молекул по колебательным уров- ням энергии	
ГЛАВА 2. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ АНГАРМОНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ, РЕАГИРУЮЩИХ В ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ, В УСЛОВИЯХ СИЛЬНОГО КВАЗИСТАЦИОНАРНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ	
Введение	
2.1. Колебательная релаксация ангармонических молекул при линейной зависимости константы скорости хи- мической реакции от колебательного квантового числа	
2.2. Колебательная релаксация ангармонических моле- кул при реальной зависимости константы скорости химической реакции от колебательного квантового числа	
2.3. Колебательная релаксация азота при протекании неравновесной реакции окисления	
ГЛАВА 3. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ АНГАРМОНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ РЕАГИРУЮЩИХ В ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ, В УСЛОВИЯХ	

СЛАБОГО КВАЗИСТАЦИОНАРНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ	
3.1. Колебательная релаксация реагирующих ангармонических молекул в отсутствие V-T процессов	
3.2. Предельные случаи колебательной релаксации ангармонических молекул, реагирующих в возбужденном состоянии, в отсутствие V-T процессов	
ГЛАВА 4. ДИССОЦИАЦИЯ АНГАРМОНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ, РЕАГИРУЮЩИХ В ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ В ОТСУТСТВИЕ V-T ПРОЦЕССОВ	
Введение	
4.1. Диссоциация ангармонических молекул в условиях сильного квазистационарного возбуждения	
4.2. Диссоциация ангармонических реагирующих молекул в условиях сильного квазистационарного возбуждения	
4.3. Диссоциация ангармонических молекул в условиях слабого квазистационарного возбуждения	
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	
ЛИТЕРАТУРА	

ВВЕДЕНИЕ

Развитие колебательной кинетики берет свое начало в последние годы второго десятилетия нашего века и связано с исследованием аномального поглощения и дисперсии ультразвуковых волн в многоатомных газах. В то время в работе [1] была высказана идея о том, что энергетическое взаимодействие между колебательными и поступательными степенями свободы молекул могло бы объяснить явление, о котором сказано выше. Развитие этой идеи на основе гармонической модели колебаний молекул привело в работе [2] к нахождению линейного уравнения релаксации колебательной энергии:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{E_0(T) - E}{\tau} \quad (1)$$

где E - средняя колебательная энергия, приходящаяся на молекулу; $E_0(T)$ - равновесное значение E при температуре T ; τ - время колебательной релаксации. В той же работе Ландау-Теллера показано, что $\ln \tau \sim T^{-1/3}$ и что вероятность перехода между колебательными уровнями энергии I и 0 обратно пропорциональна τ . Такая сильная зависимость времени колебательной релаксации от температуры была подтверждена во многочисленных экспериментах для широкого класса молекул и большого интервала температур [3], проводимых при условии малого влияния ангармонизма колебаний молекул.

Изучение физико-химических процессов в ударных волнах обусловило следующий шаг в развитии кинетической теории релаксационных процессов в газах.

Исследование колебательной релаксации ангармонических осцилляторов с использованием зависимости Ландау-Теллера для вероятности переходов при V - T релаксации в условиях слабого отклонения от равновесия, учитывавшие обмен энергии только между коле-

бательными и поступательными степенями свободы термического резервуара [4] , включая также обмен между колебательными степенями свободы [5] и в условиях изолированной системы [6] , показало, что в процессе релаксации функция распределения молекул по колебательным уровням энергии сохраняет больцмановский вид и во времени меняется только колебательная температура. Однако уже в работе [7] было показано, что такое поведение функции распределения изменяется, если для вероятности V-T переходов не используется выражение Ландау-Теллера [2] . Эксперименты, проводимые в сверхзвуковых соплах, в условиях сильного неравновесия между колебательной и поступательной температурами [8-10] , показали, что при относительно низких поступательных температурах время колебательной релаксации существенно меньше, чем полученное по формуле Ландау-Теллера.

Введение ангармонизма молекул при изучении релаксации двухатомных молекул в условиях отсутствия V-V релаксации [11,12] не приводит к существенному изменению времени колебательной релаксации и больцмановского вида равновесной функции распределения, однако, как было показано в работе [13] , когда ангармонизм молекул учитывается в условиях быстрого V-V обмена, функция распределения по колебательным уровням сильно отличается от больцмановской:

$$f_T(v) = f_0 \exp \left[-v \left(\frac{E_1}{T_1} - \frac{\Delta E}{T} (v-1) \right) \right] \quad (2)$$

здесь $f_T(v)$ - доля молекул, находящихся на v -ом колебательном уровне; E_1 - энергия нижнего колебательного кванта; ΔE - энергия ангармонизма; $T_1 = E_1 [\ln(f_0/f_1)]^{-1}$ - колебательная температура первого уровня.

Значение функции распределения (2) при $T_1 > T$ больше, чем соответствующее значение больцмановской функции распределения с

колебательной температурой T_1 . Такое перезаселение на высоких колебательных уровнях может объяснить сокращение времени колебательной релаксации и указывает на то, что процессы V-V обмена в неравновесных условиях сильно влияют на явления, происходящие с участием высоко возбужденных молекул (например, спонтанное и вынужденное излучение на колебательно-вращательных переходах, химические реакции, интенсивность протекания которых существенно зависит от степени возбуждения колебательных степеней свободы молекул реагентов, диссоциация и т.д.). Именно поэтому развитие кинетической теории колебательной релаксации в последние два десятилетия тесно связано с развитием таких направлений как газовые лазеры, неравновесная плазмохимия, электрические разряды, неравновесная газодинамика.

Последовательный подход к анализу физико-химических процессов в колебательно-возбужденных газах подразумевает совместное решение системы уравнений многоуровневой колебательной кинетики и уравнений химической кинетики. В этом плане развитие в последние годы численных методов решения задач многоуровневой колебательной кинетики во многом способствовало более глубокому пониманию физических процессов, связанных с неравновесным характером распределений двухатомных молекул по колебательным уровням. Однако существование неопределенностей в константах скоростей соответствующих процессов приводит к большой трудоемкости численных расчетов, так как в этом случае численное решение рассматриваемой системы может иметь определенный смысл лишь при вариации констант элементарных процессов, что существенно усложняет задачу даже в наиболее простых случаях, кроме того численные решения не дают возможности получить простые соотношения между параметрами характеризующими процесс релаксации. Это указывает на необходимость развития аналитических методов исследования задач колеба-

тельной кинетики в реагирующих газах. Такие методы, в большей степени опирающиеся на развитие физических представлений, позволяют проследить общие закономерности поведения систем с неравновесным распределением молекул по колебательным уровням.

Особую актуальность создание таких аналитических теорий приобретает в связи с необходимостью учета динамики колебательных населенностей для решения ряда новейших задач неравновесной химии, возникающих в результате изучения действия мощных лазеров на вещество, исследования химических процессов, происходящих в атмосфере, при учете химических превращений активной среды, способных уменьшить мощность газовых лазеров при создании химических лазеров, и разработке новых технологических схем осуществления эндоэргических реакций и разделения изотопов.

В настоящей работе изложена аналитическая теория колебательной релаксации в реагирующих газах, в основе которой лежит "диффузионное" приближение [14-15], позволяющее свести громоздкую систему кинетических уравнений к одному дифференциальному уравнению типа Фоккера-Планка.

В настоящей работе построена аналитическая модель для описания кинетики эндоэргических реакций двухатомных ангармонических молекул при сильных отклонениях от равновесия, рассматривается вопрос о протекании этих реакций при слабых отклонениях от равновесия, а также исследуется процесс диссоциации молекул при слабом влиянии процессов V-T релаксации и о совместном протекании химической реакции и диссоциации. Теория применяется для описания процесса окисления азота и разложения CO_2 в газовых разрядах.

Первая глава посвящена теории колебательной релаксации реагирующих возбужденных молекул. В § 1.1 проводится анализ случая стационарной накачки молекул внешними источниками на основе работ [14-15, 33] и в § 1.2 анализ нестационарной релаксации на

основе работ [38-41]. Здесь исследуются стационарные решения уравнения, предложенного в работе [38] и описывающего релаксацию при слабых отклонениях от равновесия.

Вторая глава посвящена стационарной теории колебательной релаксации двухатомных молекул, реагирующих в возбужденных состояниях при сильных отклонениях от равновесия с использованием последних данных по константам скоростей химических реакций. Показано, что основные макроскопические характеристики зависят от определенной комбинации релаксационных параметров. Рассматривается влияние V-T -процессов на кинетику химических реакций колебательно-возбужденных молекул. Показано, что V-T релаксация приводит к пороговому эффекту зависимости интенсивности химической реакции от мощности возбуждающего источника. Получена аналитическая зависимость энергетической эффективности реакции от релаксационных параметров, имеющая максимум, и с помощью развитой теории определяются наиболее благоприятные энергетические условия для осуществления реакции. Теория применяется для описания процесса окисления молекулярного азота в электрических разрядах.

Третья глава посвящена стационарной теории колебательной релаксации реагирующих молекул при слабых отклонениях от равновесия в условиях пренебрежения V-T релаксацией.

Здесь найдены функции распределения и соответствующие скорость наработки продукта и энергетическая эффективность реакции на основе уравнения, предложенного в работе [38]. Находятся соответствующие приближения для случаев малого и большого влияния химической реакции на населенности высоких колебательных уровней молекул.

Четвертая глава посвящена исследованию столкновительной диссоциации. Рассматриваются условия, при которых можно получить высокие значения константы скорости диссоциации. Исследуется ста-

ционный процесс диссоциации при сильных и слабых отклонениях от равновесия, находится выражения, которые связывают мощность внешнего источника с константой скорости диссоциации и колебательной температурой. Рассматривается совместное протекание химической эндоэргической реакции и диссоциации и показано, что только при слабых интенсивностях химической реакции диссоциация заметно влияет на колебательную релаксацию.

Автор защищает следующие основные результаты:

1. Найдено аналитическое выражение для времени установления функции распределения Тринора. Показано, что оно превышает соответствующее время релаксации гармонического осциллятора и сильно зависит от отношения поступательной температуры к колебательной, причем время увеличивается с ростом этого соотношения (§ 1.2).

2. Построена аналитическая теория стационарных эндоэргических реакций колебательно-возбужденных ангармонических молекул при сильных отклонениях от равновесия. Найдена безразмерная формулировка задачи, позволяющая найти основные характеристики системы как функции нескольких параметров релаксации. Показано, что уточнение константы скорости химической реакции приводит к количественным изменениям результатов, но не меняет качественную картину процесса.

3. Показано, что зависимость энергетической эффективности реакции от мощности источника имеет максимум, определяющийся мощностью внешнего источника и релаксационными параметрами системы. Найдено, что пороговый эффект зависимости скорости реакции от мощности внешнего источника объясняется действием $V-T$ релаксации. Показано, что при увеличении мощности внешнего источника энергии (для значений $\hbar > \tilde{\hbar}$, где $\tilde{\hbar}$ соответствует максимуму энергетической эффективности) увеличивается скорость наработки продукта реакции, но уменьшается ее энергетическая эффективность.

4. Проанализирован процесс окисления молекулярного азота в неравновесных условиях. Объясняется обнаруженное экспериментально пороговое значение энерговклада. Показано, что пороговое значение параметра θ не зависит от концентрации атомарного кислорода и построена кривая энергетической эффективности реакции, которая хорошо согласуется с экспериментальными данными.

5. Аналитически исследована колебательная релаксация при слабых отклонениях от равновесия. Показано, что решения использованного "диффузионного" уравнения хорошо согласуются с решениями полученными другими методами, описанными в литературе. Однако, используемая процедура позволяет учитывать влияние химической реакции на функцию распределения в области колебательных чисел $v < v_0$ и, следовательно, проводить более точный анализ.

6. Построена теория столкновительной диссоциации колебательно-возбужденных молекул при малом влиянии $V-T$ релаксации. Найдены условия, при которых система характеризуется высоким значением константы скорости диссоциации. Найдены зависимости константы скорости диссоциации и колебательной температуры газа от мощности возбуждающего источника.

7. Аналитически исследованы режимы релаксации, характеризующиеся совместным протеканием химической реакции и диссоциации. Показано, что химическая реакция приводит к появлению порогового эффекта в зависимости скорости диссоциации от мощности источника и найдены условия, при которых существенно возрастает скорость диссоциации реагирующих молекул.

Все основные результаты диссертационной работы получены совместно с заведующим лабораторией ИТМО АН БССР к.ф.-м.н. С.А. Едзюком, который осуществил постановку рассмотренных в диссертации задач и предложил методы их решения. Он является соавтором большинства опубликованных работ и сделанных докладов, в которых

отражено содержание диссертации.

Основные результаты диссертации докладывались на конференциях молодых ученых и специалистов ИТМО им.А.В. Лыкова АН БССР (г.Минск, 1982, 1983, 1984 гг.); На Международной школе-семинаре "Тепло- и массообмен в химически реагирующих системах" Международного центра ИТМО им.А.В. Лыкова АН БССР (г.Минск, 1983 г.); на Первом Всесоюзном симпозиуме по макроскопической кинетике и химической газодинамике (г.Алма-Ата, 1984 г.) и опубликованы в следующих работах:

1. Гарридо Х.Д., Аданок С.А. Колебательная релаксация в химически реагирующих газах.- В сб.: Неравновесные процессы в газовой динамике, Минск: ИТМО АН БССР, 1983, с.33-40.
2. Гарридо Х.Д., Аданок С.А. Скорость химических реакций колебательно-возбужденных молекул в условиях стационарного возбуждения.- В сб.: Проблемы тепло- и массопереноса в топочных устройствах, газогенераторах и химических реакторах, Минск: ИТМО АН БССР, 1983, с.47-54.
3. Гарридо Х.Д., Аданок С.А. Колебательная релаксация ангармонических осцилляторов, реагирующих в возбужденном состоянии.
I. Релаксация в отсутствие V-T процессов.- Химия высоких энергий, 1984, т.18, № 6, с.539-547.
4. Гарридо Х.Д., Аданок С.А. Колебательная релаксация ангармонических осцилляторов, реагирующих в возбужденном состоянии.
II. Релаксация в присутствии V-T процессов.- Химия высоких энергий, 1985, т.19, № 1, с.79-85.
5. Гарридо Х.Д., Аданок С.А., Погребня С.К. Колебательная релаксация двухатомных молекул, реагирующих в возбужденном состоянии.- Первый Всесоюзный симпозиум по макроскопической кинетике и химической газодинамике, Алма-Ата, 1984, т.2, ч.2, № 572.
6. Гарридо Х.Д., Погребня С.К. Колебательная релаксация ангармо-

ических осцилляторов, реагирующих и диссоциирующих в возбужденном состоянии (в печати).

1. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ НЕРЕАГИРУЮЩИХ АНГАРМОНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

1.1. Основные параметры, характеризующие процесс колебательной релаксации ангармонических осцилляторов.

Система кинетических уравнений для описания эволюции функции распределения f_v нереагирующих ангармонических молекул по колебательным уровням энергии имеет вид:

$$\frac{d f_v}{d t} = -[\Pi_{v+1} - \Pi_v] + i_v, \quad v = 0, 1, 2, 3 \dots (v_r - 1) \quad (1.1.1)$$

$$\frac{d f_{v_r}}{d t} = \Pi_{v_r} + i_{v_r}, \quad v = v_r$$

где Π_{v+1} - поток колебательных населенностей в пространстве колебательных чисел в сечении между v -м и $v+1$ -м уровнями [14-15], i_v - частота возбуждения колебаний внешним источником, v_r - колебательное квантовое число, соответствующее энергии диссоциации молекулы.

В приближении одноквантовых переходов выражение для Π_{v+1} можно представить в виде [15] :

$$\Pi_{v+1} = \sum_{v'=0}^{v_r} Q_{v+1,v}^{v',v+1} [f_v f_{v+1} \exp \frac{E_v + E_{v+1} - E_{v+1} - E_{v'}}{kT} - f_{v+1} f_{v'}] \quad (1.1.2)$$

$$+ P_{v+1,v} [f_v \exp \frac{E_v - E_{v+1}}{kT} - f_{v+1}] - A_{v+1,v} f_{v+1}$$

здесь $Q_{v+1,v}^{v',v+1}$, $P_{v+1,v}$, $A_{v+1,v}$ - соответственно частоты процессов V-V, V-T обмена и спонтанного излучения, E_v - энергия молекул в колебательном состоянии с номером v . Учитывая ангармонизм колебаний, E_v можно представить в виде $E_v = [E_1 - \Delta E(v-1)]v$, где ΔE - энергия ангармонизма, E_1 - энергия нижнего колебательно-го кванта, T - температура газа, K - постоянная Больцмана. При выводе выражения (1.1.2) использовался принцип детального равновесия, согласно которому

$$Q_{v,v+1}^{v+1,v'} = Q_{v+1,v}^{v',v+1} \exp \frac{E_v + E_{v+1} - E_{v+1} - E_{v'}}{kT} \quad (1.1.3)$$

$$P_{v,v+1} = P_{v+1,v} \exp \frac{E_v - E_{v+1}}{kT} \quad (I.1.4)$$

Выражение (I.1.2) представляет собой сумму трех потоков: потока V-V обмена $-(\Pi_v^{V-V})$, V-T релаксации $-(\Pi_v^{V-T})$ и излучения $-(\Pi_v^{u_3})$.

$$\Pi_v = \Pi_v^{V-V} + \Pi_v^{V-T} + \Pi_v^{u_3} \quad (I.1.5)$$

Чтобы учесть ангармонизм колебаний при вычислении величин $Q_{v+1,v}^{v',v'}$ и $P_{v+1,v}$ для бездипольных молекул, их обычно аппроксимируют зависимостями [16,17]

$$(Q_{v+1,v}^{v',v'+1})_S = Q_{1,0}^{0,1} (v+1)(v'+1) \exp(-\delta_{v-v'} |v-v'|), \quad v > v' \quad (I.1.6)$$

$$P_{v+1,v} = P_{1,0} (v+1) \exp \delta_{v-T} v, \quad (I.1.7)$$

здесь $\delta_{v-v'}$ и δ_{v-T} являются параметрами, учитывающими ангармоничность молекул в процессах V-V и V-T обмена соответственно. В рамках модифицированной SSH-теории [18-22] параметр δ_{v-T} определяется формулой

$$\delta_{v-T} = 0.4714 \delta \sqrt{\frac{\theta}{T}}, \quad (I.1.8)$$

где $\delta = \frac{\Delta E}{E_1}$ и θ - экспериментальный параметр, измеряемый в единицах температуры. Эту же константу можно представить в другом виде без привлечения экспериментального параметра θ . Например, в работах [16,17] приводятся выражения

$$\delta_{v-T} = \begin{cases} 4 \gamma_0^{2/3} \frac{\Delta E}{E_1}, & \gamma_n \geq 20 \\ \frac{4}{3} \gamma_0 \frac{\Delta E}{E_1}, & \gamma_n < 20 \end{cases} \quad (I.1.9)$$

здесь γ_n - адиабатический фактор для перехода $n+1 \rightarrow n$:

$$\gamma_n = \frac{\pi (E_{n+1} - E_n)}{\hbar a} \sqrt{\frac{M}{2kT}}$$

M - приведенная масса сталкивающихся частиц, a - постоянная в экспоненциальном потенциале взаимодействия сталкивающихся частиц

Как будет показано ниже, при малых поступательных температурах, влияние V-T процессов существенно лишь для больших колебательных чисел ν , при которых справедливо второе выражение в (I.I.9). При сравнении (I.I.8) и (I.I.9) можно получить следующее соотношение между параметрами обоих представлений

$$\Theta = 0,8192 \left(\frac{E_1}{a} \right)^2 \mu \quad (\text{I.I.10})$$

В частности, для чистого азота из (I.I.10), используя значение $a = 4.073 \text{ \AA}^{-1}$ [23], получается $\Theta \approx 7.95 \times 10^6$ с относительным отклонением 47% от значения Θ в модифицированной SSH-теории [24]. Для молекул, имеющих постоянный дипольный момент, отличный от нуля, выражение (I.I.6) несправедливо. В этом случае важный вклад в вероятность V-V обмена могут давать дальнodelствующие силы взаимодействия. Влияние этих сил на величину частоты V-V обмена с хорошей точностью аппроксимируется зависимостью [21]:

$$\left(Q_{\nu+1, \nu}^{\nu', \nu'+1} \right)_L = Q_{1,0}^{0,1} (\nu'+1)(\nu+1) \exp \left[-\Delta_{\nu-\nu} (\nu-\nu')^2 \right], \quad (\text{I.I.11})$$

где $\Delta_{\nu-\nu}$ также, как и параметр $\delta_{\nu-\nu}$, зависит от температуры и сорта молекул. В случае молекулы CO, $\Delta_{\nu-\nu} = \frac{24}{T}$ [25].

При столкновениях в чистом газе параметр $\delta_{\nu-\nu}$ равен параметру $\delta_{\nu-T}$. Для вероятности спонтанного излучения $A_{\nu+1, \nu}$ иногда пользуются выражением, полученным для гармонического осциллятора [16]:

$$A_{\nu+1, \nu} = A_{1,0} \nu \quad (\text{I.I.12})$$

Значения $P_{1,0}$ и $Q_{1,0}^{0,1}$ определяются полуэмпирическим образом в зависимости от сорта сталкивающихся частиц и температурного интервала [26]. Имеющиеся в настоящее время расчетные и экспериментальные данные указывают на то, что для большинства молекул скорость V-V обмена на нижних колебательных уровнях на несколько порядков превышает скорость V-T релаксации, однако, экспоненциальная зависимость в (I.I.6), (I.I.7) приводит к тому, что для

промежуточных и верхних колебательных уровней преобладающими становятся квазирезонансный $V-V$ обмен и $V-T$ релаксация соответственно.

Сильное отличие скоростей различных релаксационных процессов позволяет найти приближенные аналитические решения для колебательных функций распределения и скорости релаксации колебательной энергии.

В качестве внешних источников колебательной энергии могут служить электрические разряды, лазерное излучение, химическая реакция. В случае, когда неравновесное состояние поддерживается за счет возбуждения молекул электронным ударом в плазме газового разряда, пренебрегая столкновениями электронов с возбужденными молекулами, $\dot{I}_V$ можно представить в виде $\dot{I}_V = n_e K_{eV} f_0$, где n_e — концентрация электронов, K_{eV} — частота возбуждения V -го колебательного уровня молекул электронным ударом.

В большинстве неравновесных систем внешним источником возбуждаются лишь несколько нижних колебательных уровней.

В условиях газового разряда, например, это обусловлено тем фактом, что величина константы K_{eV} экспоненциально падает с ростом числа V . Например, для азота в [27,28] предложена формула

$$K_{eV} = K_{eV}^{(0)} \left(1 + \frac{E_V}{13.6 k_w} \right)^{-1} \exp[-\gamma(\Delta V - 1)] \quad (1.1.13)$$

где параметр $\gamma \approx 0.5$. Эта формула экстраполирует данные по сечению возбуждения колебаний молекулы до $V = 8$ на все остальные уровни.

Наряду с существованием потока населенностей вдоль колебательного спектра в неравновесных системах существует поток колебательных квантов. Пусть Φ_V — поток колебательных квантов в сечении V оси колебательных чисел. Тогда, вводя переменную ϵ_V , соответствующую плотности колебательных квантов $\epsilon_V = V f_V$,

из (I.I.I) можно получить

$$\frac{d\epsilon_v}{dt} = -[\Phi_{v+1} - \Phi_v] + v i_v, \quad v=1,2,\dots,v_r-1 \quad (I.I.I4)$$

$$\frac{d\epsilon_{v_r}}{dt} = v_r \Pi_{v_r} + v_r i_{v_r},$$

где для Φ_v справедливо выражение

$$\Phi_v = v \Pi_v - \sum_{v'=1}^v \Pi_{v'} \quad (I.I.I5)$$

Вследствие (I.I.5) поток квантов также можно представить в виде суммы соответствующих потоков квантов V-V обмена, V-T релаксации и излучения

$$\Phi_v = \Phi_v^{V-V} + \Phi_v^{V-T} + \Phi_v^{W_0} \quad (I.I.I6)$$

Между этими потоками существует принципиальное различие, поскольку поток квантов Φ_v^{V-V} не меняет полного числа квантов в системе в отличие от потоков Φ_v^{V-T} и $\Phi_v^{W_0}$, которые не сохраняют количества колебательных квантов в системе.

При сравнительно низких поступательных температурах газа (в дальнейшем мы будем иметь дело только с температурами $T \lesssim 1000^\circ K$) тепловое возбуждение маловероятно в относительно большой области колебательных чисел (везде, где выполняется неравенство $\exp \frac{E_v - E_{v+1}}{T} \ll \frac{f_{v+1}}{f_v}$) и поток населенностей, обусловленный V-T процессами, примет вид

$$\Pi_v^{V-T} \approx -P_{v,v-1} f_v \quad (I.I.I7)$$

Это означает, что хотя поток V-T релаксации не меняет общего числа частиц в системе, он приводит к диссипации колебательной энергии. В этом случае поток квантов Φ_v^{V-T} имеет значение потери энергии. Обозначим его как

$$\Phi_v^{V-T} \approx L_v^{V-T} \quad (I.I.I8)$$

Учитывая (I.I.I7) и (I.I.I8), выражение (I.I.I5) можно привести к виду

$$\Phi_v = v \prod_{v'}^{v-v} + \sum_{v'=1}^{v_r} \prod_{v'=v+1}^{v-v} + L_{v'}^{v-T} + L_{v'}^{u_2} \quad (I.I.19)$$

где было учтено условие $\sum_{v'=1}^{v_r} \prod_{v'=v+1}^{v-v} = 0$, являющееся следствием факта сохранения суммарного числа квантов системы при V-V обмене. Первый член в сумме (I.I.19) можно интерпретировать как конвективную часть потока квантов, обусловленную V-V обменом молеку. Второй член является диффузионной частью потока квантов [29].

Надо отметить, что даже при отсутствии потока населенностей в системе может происходить передача колебательной энергии вверх вдоль оси колебательных чисел вследствие процессов, при которых одна молекула, менее возбужденная, теряет один квант (большой) и опускается вниз, в то время как другая молекула, более возбужденная, поглощает один квант (меньший) и поднимается по колебательному спектру. Существующая разница энергии между квантами, являющаяся следствием ангармонизма, переходит в тепло, что придает этому процессу выгодный (с энергетической точки зрения) характер.

Суммируя по всем v выражение (I.I.14), можно получить уравнение релаксации колебательной энергии

$$\frac{d\langle \epsilon \rangle}{dt} = -\Phi_{v_r} + v_r \prod_{v_r} + B_0 \quad (I.I.20)$$

где $B_0 = \sum_{v'=1}^{v_i} v' i_{v'}$ - поток поступающих в систему квантов на одну молекулу в единицу времени, v_i - граница действия внешнего возбуждающего источника ($i_{v > v_i} = 0$).

Из (I.I.15), (I.I.19) и (I.I.20) следует

$$\frac{d\langle \epsilon \rangle}{dt} = B_0 - (L_{v_r}^{v-T} + L_{v_r}^{u_2}) \quad (I.I.21)$$

где $L_{v_r}^{v-T} = \sum_{v'=1}^{v_r} P_{v', v'-1} f_{v'}$ и $L_{v_r}^{u_2} = \sum_{v'=1}^{v_r} A_{v', v'-1} f_{v'}$ - суммарная частота потерь квантов за счет процессов V-T релаксации и спонтанной

танного излучения.

Из выражения (I.I.21) можно найти характерное время релаксации энергии за счет V-T релаксации и излучения [15,30]

$$\tau = \frac{\langle \varepsilon \rangle}{L_{\nu_T}^{V-T} + L_{\nu_T}^{w_0}} \quad (I.I.22)$$

Из (I.I.14) вытекает еще одно интересное следствие. Как уже было отмечено, внешний источник обычно возбуждает лишь нижние уровни, кроме того, он, как правило, не изменяет общего числа частиц в системе, а лишь перераспределяет их по различным колебательным уровням. Тогда в рассмотренном выше случае не реагирующих молекул, поток частиц только перераспределяет населенности по колебательным уровням.

Суммируя (I.I.14) по ν до уровня $\nu > \nu_i$, легко получить

$$\frac{d}{dt} \left(\sum_{\nu=1}^{\nu} \varepsilon_{\nu} \right) = B_0 - \Phi_{\nu+1}^{V-V} - (L_{\nu+1}^{V-T} + L_{\nu+1}^{w_0}) \quad (I.I.23)$$

При низких поступательных температурах и достаточно высоких давлениях газа, дезактивация возбужденных молекул происходит под действием V-T релаксации и излучения на верхних уровнях и членами $L_{\nu+1}^{V-T}$ и $L_{\nu+1}^{w_0}$ в (I.I.23) можно пренебречь. Таким образом, энергия поступает в систему на нижних колебательных уровнях, транспортируется по колебательному спектру за счет V-V обмена и релаксирует на верхних уровнях.

I.2. Функция распределения ангармонических молекул по колебательным уровням энергии в условиях квазистационарного возбуждения.

Описанная выше картина особенно наглядна в случае стационарного режима, когда поток населенностей отсутствует, а поток квантов поддерживается благодаря потоку возбуждения. При этих условиях из (I.I.23) получаем

$$\sum_{v'=v+2}^{v_T} \prod_{v'}^{v-v} = B_0 = \text{const.}, \quad v_{\text{г}}-1 \leq v < v^{**} \quad (1.2.1)$$

(1.2.1) справедливо для колебательных уровней v , для которых $v-T$ релаксацией и спонтанным излучением можно пренебречь (χv^2).

Как уже было отмечено, для верхних уровней преобладающими являются $v-T$ процессы. Колебательное квантовое число v^{**} , соответствующее границе влияния $v-T$ процессов, должно определяться из условия равенства при $v=v^{**}$ потока квантов Φ_{v-T} и потери энергии за счет $v-T$ процессов

$$\Phi_{v^{**}}^{v-v} = \bar{L}_{v^{**}}^{v-T} \quad (1.2.2)$$

Для случая стационарной накачки энергии внешним источником (1.2.1) принимает вид

$$-\sum_{v=1}^{v^{**}} \prod_{v'}^{v-v} = \sum_{v=v^{**}+1}^{v_T} \prod_{v'}^{v-v} = \bar{L}_{v^{**}} \quad (1.2.3)$$

При $v > v^{**} > v_{\text{г}}$ процессами $v-v$ обмена можно пренебречь и в системе (1.1.1) остается только соответствующий вклад $v-T$ процессов, причем для таких больших колебательных уровней надо учитывать тепловое возбуждение вследствие близости энергии колебательных квантов. Тогда из системы (1.1.14) в стационарном случае получаем

$$\sum_{v'=v+1}^{v_T} \prod_{v'}^{v-T} = 0, \quad v_{\text{г}} > v > v^{**} > v_{\text{г}} \quad (1.2.4)$$

Система (1.2.4) описывает стационарное распределение при отсутствии источников возбуждения в системе двухатомных молекул, у которых "нулевым" уровнем является уровень с номером v^{**} . Ее решением является "большмановское" распределение:

$$f_{v > v^{**}} = f_{v^{**}} \exp - \frac{E_v - E_{v^{**}}}{kT} \quad (1.2.5)$$

Более детальный анализ распределения при $v > v^{**}$ проводился в работах [31, 32]. Мы будем исследовать, главным образом, об-

ласть значений колебательных чисел $\nu < \nu^{**}$, где функция распределения существенно отличается от "большмановской".

В области колебательных чисел $\nu < \nu^{**}$, основной вклад в величину потока населенностей $\prod_{\nu}$ (и, следовательно, в поток квантов Φ_{ν}) вносят процессы $V-V$ обмена. При отсутствии внешних источников в квазистационарном случае решение системы (I.I.I) имеет вид [13]

$$f_T(\nu) = f_0 \exp \left[-\nu \left(\frac{E_1}{T_1} - \frac{\Delta E}{T} (\nu+1) \right) \right] \quad (I.2.6)$$

Можно легко убедиться, что функция распределения Тринора (I.2.6) обращает в нуль поток квантов и населенностей.

Функция (I.2.6) имеет минимум $\nu_T = \frac{1}{2} \frac{E_1}{T_1} \frac{T}{\Delta E} + \frac{1}{2}$ (число Тринора), после которого функция распределения характеризуется существованием абсолютной инверсии. Такая инверсия наблюдается не для всех значений $\nu > \nu_T$. Это объясняется тем, что при нахождении функции (I.2.6) не учитывается $V-T$ релаксации и квазирезонансный $V-V$ обмен, который более существенен для ν , больших числа Тринора. Однако, как будет показано ниже, даже когда учитываются потери энергии и действуют источники возбуждения, функция распределения для нижних колебательных чисел ($\nu < \nu_T$) близка к триноровской. Это следует из того факта, что для низких колебательных уровней скорость процессов $V-V$ обмена очень велика по сравнению со скоростью внешнего возбуждения и релаксационных процессов, и, следовательно, эти уровни не "чувствуют" действий возбуждения и релаксации [33].

При $\nu < \nu^{**}$, в стационарном случае, из (I.I.I4) легко получить

$$\Phi_{\nu}^{V-V} = \sum_{\nu'=1}^{\nu-1} \nu' i_{\nu'} \quad , \quad \nu < \nu^{**} \quad (I.2.7)$$

Пусть ν^* - колебательное квантовое число, при котором поток квантов от внешнего источника сравнивается со скоростью $V-V$ обмена. Тогда для уровней с номером $\nu < \nu^*$ поток нерезонансного $V-V$

обмена с нижними (сильнозаселенными) уровнями превосходит частоту возбуждения и входящие в систему кванты "мгновенно" передаются вверх по колебательному спектру, вследствие чего

$$\Phi_{\tilde{\nu}}^{y-v} \approx 0, \quad \nu < \tilde{\nu} \leq \nu^* < \nu^{**}, \quad (I.2.8)$$

где $\tilde{\nu}$ - "граница" области влияния нижних колебательных уровней на процессы $V-V$ обмена, происходящие на более высоких уровнях. Решением системы (I.2.8), как легко проверить, является функция (I.2.6).

Для уровней с номерами $\nu > \tilde{\nu} > \nu_i$ справедливо выражение (I.1.1) и, как было доказано в работах [15,33] в непрерывном приближении (диффузионном приближении), выражение для потока квантов в области $\nu > \tilde{\nu}$, где основным процессом обмена энергии является квазирезонансный $V-V$ обмен, имеет вид

$$\sum_{\nu'=v+1}^{\tilde{\nu}} \prod_{\nu'}^{v-v} = B_0 = \nu \nu^2 f^2 \left[1 - \frac{T}{2\Delta E} \frac{d^2 \ln f}{d\nu^2} \right], \quad \tilde{\nu} < \nu < \nu^{**} \quad (I.2.9)$$

где ν - эффективная частота $V-V$ обмена, которую можно представить в виде

$$\nu = \frac{4\Delta E}{T} \delta_{v-v}^{-3} Q_{1,0}^{0,1}$$

для бездипольных молекул [29,33,34] и

$$\nu = \frac{\Delta E}{T} Q_{1,0}^{0,1} \left\{ \frac{\sqrt{\pi}}{4\Delta_{v-v}^{3/2}} (1 + e^{M^2 \Delta_{v-v}}) + e^{M^2 \Delta_{v-v}} \left(\frac{M}{\Delta_{v-v}} + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{M^2}{\Delta_{v-v}^{3/2}} + \frac{M^3}{3} \right) \right\}$$

для дипольной молекулы CO [35].

Условием перехода к непрерывной переменной является

$$|f(\nu+1) - f(\nu)| \ll f(\nu) \quad (I.2.10)$$

или

$$\left| \frac{d \ln f(\nu)}{d\nu} \right| \ll 1 \quad (I.2.10')$$

Условие (I.2.10) хорошо выполняется в случае достаточной "гладкости" функции $f(\nu)$, что позволяет пренебречь второй логарифми-

ческой производной в (1.2.9), при этом функция распределения в условиях стационарной накачки, когда поток населенностей в системе равен нулю, вследствие отсутствия потери частиц, примет вид плато [14,15] :

$$f(v) = \sqrt{\frac{P_0}{\gamma}} \frac{1}{v}, \quad \tilde{v} < v < v^{**} \quad (1.2.11)$$

Соотношения между числами $\tilde{v}$ и v_T детально анализируются в работах [33,36], где заключается, что относительное положение этих чисел зависит от степени возбуждения, поступательной температуры и характеристик молекул. При сильных возбуждениях, как правило, $\tilde{v} < v_T$ и получаем известное соотношение [14] :

$$C = f_T(v_T) (v_{T+1}) e^{-1/2} \quad (1.2.12)$$

По мере уменьшения условия неравновесности $\tilde{v}$ увеличивается и может превзойти значение v_T . В этом случае распределение включает часть растущей триноровской ветви [36].

Если учесть процессы релаксации в стационарном случае для $v > v_i$, из системы (1.1.1) получаем

$$\Pi_{v+1} = \Pi_v = 0, \quad v_i \leq v \leq v_T \quad (1.2.13)$$

откуда, используя (1.1.2), (1.1.7), (1.1.12) и (1.1.17), не трудно получить

$$\Pi_v^{v-v} = (P_{1,0} e^{\delta_{v,T} v} + A_{1,0}) v f(v) \quad (1.2.14)$$

Поток населенностей, обусловленный V-V обменом (в диффузионном приближении), имеет вид [29]

$$\Pi_v^{v-v} = -v \frac{d}{dv} v^2 f^2 \quad (1.2.15)$$

Выражения (1.2.14) и (1.2.15) приводят к уравнению

$$\frac{d}{dv} v f(v) = - \left(\frac{P_{1,0}}{2v} e^{\delta_{v,T} v} + \frac{A_{1,0}}{v} \right) \quad (1.2.16)$$

При низких поступательных температурах в области $v < v^{**}$ выполняются неравенства $P_{1,0} e^{\delta_{v,T} v} \ll v$ и $A_{1,0} \ll v$. Это дает возмож-

ность рассмотреть потери энергии как возмущений и, таким образом из (1.2.11) и (1.2.16) легко получить [15]

$$f(v) = \frac{1}{v} \left[\sqrt{\frac{B_0}{v}} - \frac{P_{1,0}}{2v} \delta_{v,T}^{-1} \exp \delta_{v,T} v - \frac{A_{1,0}}{v} v \right] \quad (1.2.17)$$

Выражение (1.2.17) позволяет приблизительно получить значение числа v^{**} , обращая в нуль функцию распределения при $v = v^{**}$. Пренебрегая излучением [15], получим

$$v^{**} \approx \delta_{v,T}^{-1} \ln \frac{2\delta_{v,T} \sqrt{B_0 v}}{P_{1,0}} \quad (1.2.18)$$

Когда число v^{**} , определяющее длину плато, приближается к числу $v_T (\approx \tilde{v})$, система переходит из режима сильного возбуждения в режим слабого возбуждения.

В работе [37] также была найдена стационарная функция распределения в диффузионном приближении, но авторы ограничились случаем слабого отклонения от равновесия и поэтому не рассматривали квазирезонансный V-V обмен и, следовательно, область плато

1.3. Установление квазистационарного распределения ангармонических молекул по колебательным уровням энергии.

Как уже было сказано, скорость V-V обмена существенно превосходит скорость V-T процессов для нижних колебательных уровней и при низких поступательных температурах расширяется область, где такое соотношение сохраняется. Это позволяет утверждать, что колебательная релаксация происходит в двух масштабах времени. В течение первой стадии (порядка τ_{V-V}) можно пренебречь V-T релаксацией и в системе устанавливается квазистационарная функция распределения, затем, под действием V-T релаксации, достигается равновесие в системе. Следовательно, первая стадия релаксации определяется процессами V-V обмена, что было продемонстрировано

в [6] для случая гармонических осцилляторов.

Однако, релаксация ангармонических осцилляторов отличается от релаксации гармонических осцилляторов, так как в этом случае необходимо учитывать степень возбуждения молекул, т.е. степень отличия колебательной температуры от поступательной.

В предыдущем параграфе было показано, что потоки населенностей и квантов в пространстве колебательных чисел могут быть описаны в рамках "резонансного" диффузионного приближения при высоких степенях неравновесности для значений $\nu > \tilde{\nu}$. Однако, диффузионное приближение для описания потока населенностей можно применить и для значений $\nu < \nu_T$, т.е., для области, где основным является нерезонансный V-V обмен при выполнении условия (I.2.10).

Имея в виду, что для $\nu < \tilde{\nu}$ функция распределения близка к Триноровской, можно оценить справедливость (I.2.10) при $\nu < \tilde{\nu}$ с помощью функции распределения Тринора.

$$\left| \frac{f_T(\nu+1) - f_T(\nu)}{f_T(\nu)} \right| \ll 1 \quad (I.3.1)$$

Из (I.3.1) и (I.2.6) легко получить выражение для границы области применения (I.3.1)

$$a \ll \frac{1}{2} \left(\frac{T}{\Delta E} + 1 \right) \quad (I.3.2)$$

где $a = |\nu_T - \nu|$.

Рассмотрим сейчас значения $\nu_T - a < \nu < \tilde{\nu}$, где выполняется условие непрерывного приближения. Для этих значений колебательных квантовых чисел основной вклад в поток населенностей и квантов вносит нерезонансный обмен с самыми нижними уровнями. При невысоких поступательных температурах, как уже было отмечено, процессы V-T релаксации существенны только при больших колебательных квантовых числах, поэтому, пренебрегая V-T процессами и излучением в (I.1.2), можно рассматривать вклад только V-V процессов:

$$\prod_{v+1}^{v-v} = \sum_{v=0}^{\bar{v}} Q_{v+1, v}^{v, v+1} \left[f_v f_{v+1} \exp \frac{2\Delta E(v-v')}{kT} - f_{v+1} f_v \right] \quad (I.3.3)$$

где $\bar{v}$ - граница значений v , дающих главный вес в суммах (I.3.3). Она удовлетворяет условию

$$Q_{v+1, v}^{v, v+1} f_v \gg Q_{v+1, v}^{v+1, v} f_{v+1} \quad (I.3.4)$$

Имея в виду, что функция распределения для низших уровней близка к Триноровской, можно оценивать суммы в (I.3.3) с бoльцмановской функцией с температурой T_1 . Используя аппроксимацию (I.1.6) для $Q_{v+1, v}^{v, v+1}$ (бездипольная молекула), не трудно привести выражение (I.3.3) к виду

$$\prod_{v+1}^{v-v} = -\bar{v} (v+1) e^{-\delta_{v-v} v} f_T(v) \left\{ \frac{f_T(v) [f_T(v+1) - f_T(v)] - f_T(v) [f_T(v+1) - f_T(v)]}{f_T^2(v)} \right\} \quad (I.3.5)$$

где $\bar{v} = Q_{v,0}^{v,1} \beta$ - эффективная частота нерезонансного $v-v$ обмена,
 $\beta = \frac{1 - e^{-E_1/T_1}}{(1 - e^{-\delta_{v-v} - E_1/T_1})^2}$ - фактор, который дает вклад уровней $0 \leq v \leq \bar{v}$ в нерезонансный $v-v$ обмен [18].

Отметим, что соотношения

$$\left| \frac{f_T(v+1) - f_T(v)}{f_T(v)} \right| \ll 1 \quad \left| \frac{f(v+1) - f(v)}{f_T(v)} \right| \ll 1 \quad (I.3.6)$$

выполняются, если удовлетворяется условие (I.3.2), откуда (I.3.5) можно представить в виде

$$\prod_{v+1}^{v-v} = -\bar{v} (v+1) e^{-\delta_{v-v} v} f_T(v) \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{f(v, t)}{f_T(v)} \right) \bigg|_v \quad (I.3.7)$$

Используя (I.3.7), систему (I.1.1) нетрудно представить в виде уравнения типа Фоккера-Планка [38]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \bar{v} \frac{\partial}{\partial v} \left[v e^{-\delta_{v-v} v} f_T(v) \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{f(v, t)}{f_T(v)} \right) \right] \quad (I.3.8)$$

Уравнение (I.3.8) описывает процесс установления квазиравновесной триноровской функции распределения молекул, так как при $f(v,t) \rightarrow f_T(v)$, $\frac{\partial f}{\partial t} \rightarrow 0$. Интересно отметить, что хотя это уравнение было найдено для $\tilde{\nu} \gg \nu > \nu_T - a$, оно дает решение (хотя бы в пределе) для всех значений $\nu < \tilde{\nu}$. Отметим также, что для гармонического осциллятора, т.е. $\delta_{v-v} = 0 = \Delta E$, уравнение (I.3.8) описывает установление функции распределения Больцмана с температурой T_1 [6].

Когда в системе нет источников и потери частиц, в стационарном случае поток населенностей равен нулю, а из (I.I.2), (I.I.I2), (I.I.I7) и (I.3.8) легко получить

$$\nu \nu e^{-\delta_{v-v} \nu} f_T(v) \frac{d}{d\nu} \left[\frac{f(v)}{f_T(v)} \right] = - [P_{1,0} \nu e^{\delta_{v-T} \nu} f(v) + A_{1,0} \nu f(v)] \quad (I.3.9)$$

Уравнение (I.3.9) удобно выразить через функцию $h(v) = \frac{f(v)}{f_T(v)}$, которая представляет собой отклонение функции распределения от триноровской:

$$\frac{d}{d\nu} \ln h(v) = - \left[\frac{P_{1,0}}{\nu} e^{(\delta_{v-T} + \delta_{v-v}) \nu} + \frac{A_{1,0}}{\nu} e^{\delta_{v-v} \nu} \right] \quad (I.3.10)$$

Это уравнение имеет решение

$$h(v) = C \exp \left\{ - \left[\frac{P_{1,0}}{\nu} \frac{e^{(\delta_{v-T} + \delta_{v-v}) \nu}}{(\delta_{v-T} + \delta_{v-v})} + \frac{A_{1,0}}{\nu} \frac{e^{\delta_{v-v} \nu}}{\delta_{v-v}} \right] \right\}, \quad (I.3.11)$$

где C — константа интегрирования, которая может быть найдена из условия равенства функции распределения триноровской на нижних колебательных уровнях, т.е. $C = 1$.

При этом, выражение (I.3.11) примет вид

$$f(v) = f_T(v) \exp \left\{ - \left[\frac{P_{1,0}}{\nu} \frac{e^{(\delta_{v-T} + \delta_{v-v}) \nu} - 1}{\delta_{v-T} + \delta_{v-v}} + \frac{A_{1,0}}{\nu} \frac{e^{\delta_{v-v} \nu} - 1}{\delta_{v-v}} \right] \right\} \quad (I.3.12)$$

откуда, пренебрегая процессами излучения и $V-T$ релаксацией, получаем функцию распределения Тринора, но даже и при наличии потерь, при низких колебательных числах функции распределения близ-

на к триноровской, так как $\frac{P_{1,0}}{\bar{v}} \ll 1$ и $\frac{A_{1,0}}{\bar{v}} \ll 1$. При нахождении (I.3.12) учтено, что внешний источник лишь устанавливает запас колебательной энергии.

Поток населенностей и коэффициент диффузии в (I.3.7) падают экспоненциально с ростом колебательного квантового числа и поэтому следует ожидать, что квазистационарная функция распределения устанавливается сначала на нижних колебательных уровнях и в последнюю очередь на уровнях с номерами $v \sim v_T$. Для этого коэффициент диффузии $\bar{v} e^{-\delta_{v-v} v}$ в выражении потока населенностей раскладываем в ряд Тейлора в некоторой окрестности точки v_T :

$$\bar{v} e^{-\delta_{v-v} v} = \bar{v}_T e^{-\delta_{v-v} v_T} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(v_T - k)}{k!} \bar{v}_T^{k-1} \chi^k \quad (I.3.13)$$

где $\bar{v}_T = \delta_{v-v} v_T$ и $\chi = \frac{v_T - v}{v_T}$ ($0 \leq \chi < 1$).

Используя (I.3.13), уравнение (I.3.8) можно привести к виду

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \bar{v}_T e^{-\delta_{v-v} v_T} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\partial}{\partial v} \left[\frac{(v_T - k)}{k!} \bar{v}_T^{k-1} \chi^k f_T(v) \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{f(v)}{f_T(v)} \right) \right] \quad (I.3.14)$$

Решение уравнения (I.3.14) можно искать в виде

$$f(v, t) = f_T(v) [1 - h(v) e^{-t/\tau_{v-v}^A}] \quad (I.3.15)$$

где $\tau_{v-v}^A = \frac{1}{\bar{v}_T e^{-\delta_{v-v} v_T}}$ - время колебательной V-V релаксации ангармонических молекул при нерезонансном V-V обмене.

С учетом определения $\bar{v}$, τ_{v-v}^A примет вид

$$\tau_{v-v}^A = \frac{(1 + \langle \epsilon \rangle) (1 - e^{\delta_{v-v} - E_1/T_1})^2}{\bar{v}_T \exp(-\delta_{v-v} v_T) Q_{1,0}^{0,1}} \quad (I.3.16)$$

Отношение τ_{v-v}^A к τ_{v-v}^T , соответствующему времени установления распределения гармонических осцилляторов, имеющих один и тот же средний запас колебательных квантов, можно представить

как:

$$\frac{\tau_{v-v}^A}{\tau_{v-v}^T} = \frac{(1 + \langle \epsilon \rangle)^2 (1 - e^{\delta_{v-v} - E_1/T_1})^2}{\bar{v}_T \exp(-\delta_{v-v} v_T)} = \left(\frac{1 - e^{\delta_{v-v} - E_1/T_1}}{1 - e^{-E_1/T_1}} \right)^2 \frac{e^{\delta_{v-v} v_T}}{\bar{v}_T} \quad (I.3.17)$$

На графике I представлена зависимость отношения $\tau_{V-V}^A / \tau_{V-V}^T$ от ν_T (а значит и от T) при разных значениях T_1 . Видно, что $\tau_{V-V}^A / \tau_{V-V}^T$ растет с ν_T , что можно было ожидать из-за ослабления потока населенностей. Разница между τ_{V-V}^A и τ_{V-V}^T составляет один-три порядка. Однако, надо отметить, что эффективное время установления триноровской функции распределения зависит от колебательного квантового числа ν и τ_{V-V}^A является наибольшим значением этих времен, т.е. временем установления квазиравновесия при $\nu = \nu_T$.

Процесс установления триноровского распределения численно исследовался в работе [39], где была рассмотрена задача о релаксации при нерезонансном V-V обмене функции распределения по колебательным уровням молекулярного азота, имеющего 12 уровней. В этой работе было найдено, что время V-V релаксации ангармонического осциллятора превышает характерное время релаксации гармонического осциллятора (на один-два порядка при данных условиях работы), а также указывается на то, что в ангармонической модели время V-V релаксации увеличивается с ростом колебательного квантового числа. Эти результаты качественно согласуются с нашими результатами, однако, последовательное сравнение невозможно, вследствие ограничений, принятых в работе [39].

Установление функции распределения в области квазирезонансного V-V обмена, когда существует большой отрыв между колебательной и поступательной температурами, происходит под действием потока квантов (1.2.9). Из (1.1.1) и (1.2.15) непосредственно следует, что уравнение, описывающее колебательную релаксацию в районе $\tilde{\nu} < \nu < \nu^{**}$, когда нет химической реакции и внешним источником возбуждаются лишь нижние уровни, имеет вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \nu \frac{\partial^2 \nu^2 f^2}{\partial \nu^2}, \quad \nu^{**} > \nu > \tilde{\nu} > \nu_i \quad (1.3.18)$$

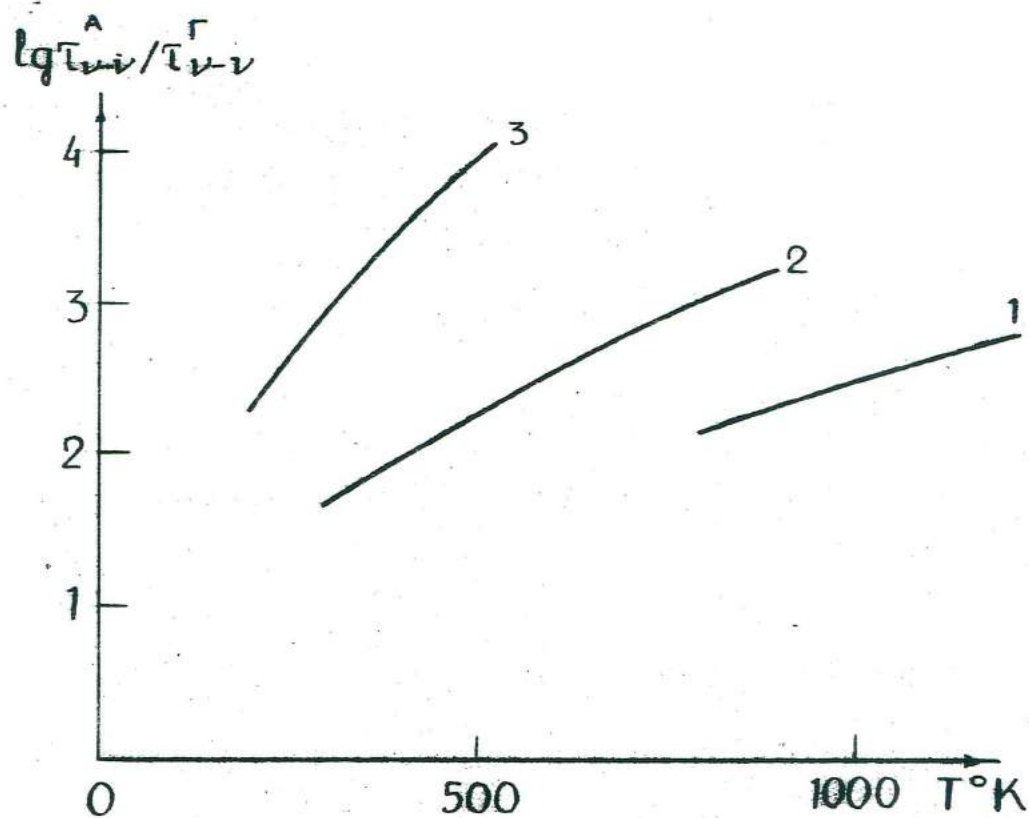


Рис. I. Зависимость $\lg \tau_{\nu-\nu}^A / \tau_{\nu-\nu}^{\Gamma}$ от поступательной температуры (T). Для кривых 1, 2, 3 соответственно $T_I = 1895^{\circ}\text{K}$, 1500°K , 1000°K .

Надо отметить, что в то время, как нерезонансный $V-V$ обмен с нижними уровнями всегда является преобладающим для уровней $v < \tilde{v}$ при любых отклонениях от равновесия, существенное влияние резонансного $V-V$ обмена в формировании функции распределения имеет место только, когда $\tilde{v} \ll v^{**}$. В [40] было показано, что уравнение допускает преобразование подобия, т.е. обладает классом автомодельных решений вида

$$v f = \tau^\alpha \psi(v/\tau^\beta) \quad (I.3.19)$$

где $\tau = v(t - t_0)$. Здесь t_0 - константа, определяемая из условий, при которых происходит релаксация.

Из (I.3.18) и (I.3.19) легко получить обыкновенное дифференциальное уравнение

$$x(\psi^2(x))'' + (\alpha + 1)x\psi'(x) - \alpha\psi(x) = 0, \quad (I.3.20)$$

где $x = v/\tau^\beta$.

Отбор значений числа α для решения уравнения (I.3.20) можно сделать на основе зависимости среднего числа колебательных квантов на молекулу от времени. Действительно, из (I.3.19) легко получить [40]

$$\langle \epsilon \rangle = \tau^{2\alpha+1} \int \psi(x) dx, \quad (I.3.21)$$

которое дает временное поведение после $t = t_0$ среднего числа квантов на молекулу, если $\psi(x)$ интегрируема. В работе [40] получены решения для $\alpha = 0$, когда действует постоянная накачка энергии, и среднее число квантов изменяется линейно во времени

$$\psi - C_1 + C_0 \ln \frac{\psi - C_0}{C_1 - C_0} = -\frac{x}{2} \quad (I.3.22)$$

где $C_1 = \lim_{\substack{x \rightarrow 0 \\ \tau \rightarrow \infty}} \psi(x)$ и $C_0 = \lim_{\substack{x \rightarrow \infty \\ \tau \rightarrow 0 \\ t \rightarrow t_0}} \psi(x)$

и для $\alpha = -1/2$, соответствующему случаю импульсного возбужде-

ния молекул за короткое время, при котором запас квантов не меняется во времени,

$$\psi(x) = \left(\frac{3}{4} \epsilon_0\right)^{1/4} x^{1/2} - \frac{1}{2} x \quad (1.3.23)$$

где ϵ_0 - число квантов в импульсе.

В работе [40] подробно проанализировано поведение функции (1.3.22) и (1.3.23) и проведено сравнение с численными расчетами. Определение параметра t_0 требует анализа накопления колебательных квантов в триновской части распределения. Анализ, проводимый в [41], показывает, что значение t_0 определяется формулой

$$t_0 = \frac{\langle \epsilon \rangle_T (T_1)}{\theta_0} \quad (1.3.24)$$

для случая стационарного возбуждения (здесь $\langle \epsilon \rangle_T (T_1) = \frac{1}{e^{\epsilon_1/T_1} - 1}$ - средний запас квантов на молекулу), или через

$$t_0 \approx \frac{\nu_T}{2\nu \langle \bar{\epsilon} \rangle_T} \quad (1.3.25)$$

для случая импульсного возбуждения (где $\langle \bar{\epsilon} \rangle_T = \left[\exp(4.6 \sqrt{\frac{\Delta E}{T}}) - 1 \right]^{-1}$ - остаточный запас квантов на нижних колебательных уровнях после того, как возникает волна возбуждения, описываемая функцией (1.3.23), очевидно $\langle \bar{\epsilon} \rangle_T < \epsilon_0$).

Несмотря на то, что в представленной модели колебательная энергия не переходит в поступательную вследствие $V-T$ релаксации, происходит нагрев газа из-за выделения дефекта энергии при $V-V$ обмене. Скорость нагрева газа в процессе установления плато определяется выражением [40]

$$Q_{V-V} = 2\Delta E \sum_{\nu=\tilde{\nu}}^{\nu_T} \Phi_{\nu}^{V-V} = 2\Delta E \nu \int (\nu+1)^2 f^2 d\nu \quad (1.3.26)$$

Для случая включения источника возбуждения из (1.2.26) и (1.2.22) легко найти [40, 41]

$$\frac{Q_{V-V}}{\sqrt{c_1^2 E_1}} = \frac{4}{3} \frac{\Delta E}{E_1} c \nu (t - t_0) \quad (I.3.27)$$

В случае импульсной накачки

$$\frac{Q_{V-V}}{E_1 \epsilon_0} = \frac{2}{5} \frac{\Delta E}{E_1} \frac{(3 \epsilon_0)^{1/2}}{[\nu(t-t_0)]^{1/2}} \quad (I.3.28)$$

Потери энергии колебательными степенями свободы вследствие ангармонизма молекул при $V-V$ обмене не превосходят 25% [29] и в начале протекания $V-V$ релаксации очень малы.

Существенное превращение колебательной энергии в поступательную имеет место под действием $V-T$ релаксации после установления квазистационарной функции распределения [22]. Аналитические выражения для характерного времени $V-T$ релаксации и скорости релаксации запаса колебательной энергии находятся из формулы (I.1.22). Для этого достаточно оценить L_{ν}^{V-T} и $\langle \epsilon \rangle$ по квазистационарным функциям распределения (I.2.6), когда отличие между колебательной и поступательной температурами мало, и (I.2.6) и (I.2.II) для случая большого отрыва между характерными температурами.

В первом случае легко получить

$$\langle \epsilon \rangle \approx [e^{E_1/T_1} - 1]^{-1} \quad (I.3.29)$$

для среднего числа квантов на молекулу и

$$L_{\nu}^{V-T} \approx P_{1,0} e^{-E_1/T_1} \frac{(1 - e^{-E_1/T_1})}{(1 - e^{-E_1/T_1 + \delta_{V-T}})^2} \quad (I.3.30)$$

для суммарной частоты потерь.

Из (I.3.29) и (I.3.30) для (I.1.22) в отсутствии излучения получаем [30]:

$$\tau_{V-T} \approx P_{1,0}^{-1} \left[\frac{1 - e^{-E_1/T_1 + \delta_{V-T}}}{1 - e^{-E_1/T_1}} \right]^2 \quad (I.3.31)$$

Во втором случае, для определения скорости V - T релаксации надо разделить колебательный спектр на две части: до ν_T , где функция распределения близка к триноровской, и $\nu_T < \nu < \nu^{**}$, где имеется плато. При этом нетрудно найти [26]

$$\frac{d\langle \epsilon \rangle}{dt} \approx P_{1,0} [e^{E_1/T_1} - 1]^{-1} \left[\frac{1 - e^{-E_1/T_1}}{1 - e^{-E_1/T_1 + \delta \nu_T}} \right]^2 + 2\nu \nu_T^2 f_T^2. \quad (I.3.32)$$

Результаты многих работ, посвященных численному расчету функции распределения при неравновесных условиях, советских и зарубежных авторов подтверждают изложенные заключения о существовании функции распределения с областью плато и триноровской и больцмановской частями. Например, в работах [24, 42] рассчитана квазистационарная функция распределения при изотермических и не-изотермических условиях релаксации колебательной энергии молекул N_2 и CO при малых и промежуточных отклонениях колебательной температуры от поступательной температуры.

Вероятности V - V обмена и V - T релаксации были найдены с использованием модифицированной SSH-теории. Расчеты показывают существование в функции распределения двух рассматриваемых областей при малых отклонениях колебательной температуры от поступательной.

Численные расчеты для решения временной задачи колебательной релаксации, проведенные в [43] для смесей N_2 - CO -Ar и CO -Ar в расширяющихся потоках газа с учетом короткого и дальнего взаимодействия и в работах [44], [45] для N_2 , который релаксирует при изотермических условиях, подтверждают существование функции распределения с плато при низких поступательных и высоких колебательных температурах с двумя частями (триноровской и больцмановской) при несильных отклонениях равновесия и появление растущей триноровской ветви при промежуточных неравновесных условиях.

Такое поведение функции распределения в зависимости от степени неравновесности приводится также в работах, где проводятся расчеты при условиях возбуждения электронным ударом.

Например, в работе [46], где учитывается возможность возбуждения электронным ударом молекул CO до уровня $v \leq 8$, получается распределение с тремя участками при больших степенях возбуждения.

В работе [47] проводились расчеты для условий стационарных электрических разрядов при разных поступательных температурах (давление, $P = 1-10$ тор, температура электронов $T_e = 2-3$ эв, степень ионизации $\alpha = 10^{-6} - 10^{-1}$) и допускалось, что возбуждаются только нижние уровни. Результаты этой работы также приводят к распределению с плато.

В работе [48] в случае импульсной накачки для больших энергий импульса (в диапазоне $0,1-1,5$ Дж/см³) рассчитана населенность высоких уровней в зависимости от времени (давление ≈ 1 атм). При этих условиях также найдена функция распределения с плато.

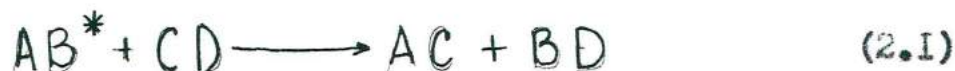
Сравнение теоретических распределений с экспериментальными данными, проводимое в работах [29,49,50] дает хорошее согласие.

2. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ АНГАРМОНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ, РЕАГИРУЮЩИХ В ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ, В УСЛОВИЯХ СИЛЬНОГО КВАЗИСТАЦИОНАРНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ

ВВЕДЕНИЕ

Перейдем сейчас к исследованию системы двухатомных молекул, способных реагировать в возбужденном состоянии.

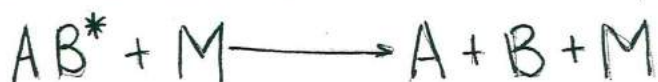
Рассмотрим газ, состоящий из двухатомных молекул АВ, колебательно-возбуждаемых внешним источником, и молекул СД, взаимодействие с которыми приводит к уходу из системы возбужденных молекул АВ. Представим эту реакцию в виде



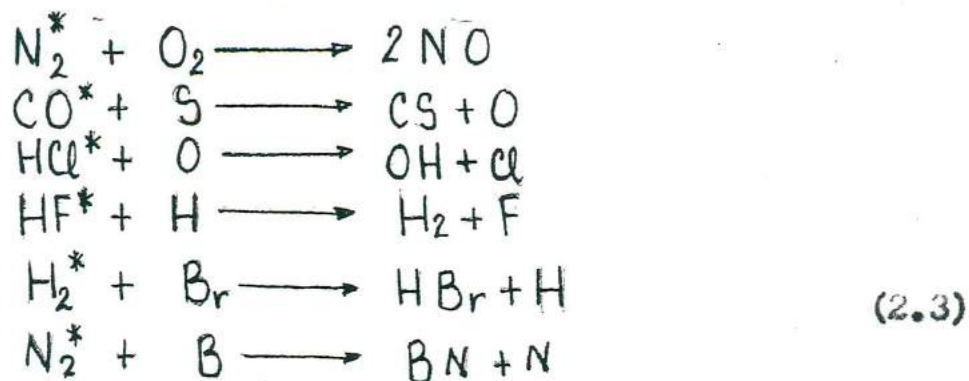
Макроскопическая скорость реакции (2.1) представляется через совокупность микроскопических или уровневых констант в следующей форме:

$$K(T) = \sum_{\nu} K_{\nu}(T) f_{\nu} \quad (2.2)$$

Кроме этого, возбужденные молекулы АВ могут участвовать в других реакциях, например, в реакции диссоциации:



Мы будем рассматривать реакции типа (2.1), являющиеся эндотермическими, т.е. те, в которых разность основных уровней энергии реагентов и продуктов отрицательна. Резкое увеличение константы скорости реакции (2.1) по сравнению с равновесной термической аррениусовой константой объясняется эффективностью колебательной энергии в преодолении энергетического порога реакции [51]. В настоящее время известен целый ряд таких реакций, например, можно перечислить [51-53]:



Ускорение химических реакций предварительным колебательным возбуждением реагентов экспериментально было подтверждено в реакциях с энергетическим разветвлением [54], лазерохимических реакциях [55-59], исследованиями распределения по энергиям продуктов обратных экзоэргических реакций [60] и исследованиями в плазме газового разряда [61-63].

Анализ экзоэргических реакций на основе соотношения детального баланса приводит к выводу, что скорость обратного эндоэргического процесса растет экспоненциально с ростом колебательной энергии вплоть до энергии активации [51].

Объяснение влияния колебательного возбуждения молекул на скорость эндоэргической реакции может быть получено при исследовании динамики элементарного акта реакции, которое требует расчета сечения реакции γ как функции состояний реагентов и продуктов на основе одного из методов; таких как метод переходного состояния, использующего понятие активированного комплекса [17], метод классических траекторий и при помощи статистической теории, опирающейся на понятие протекания реакции через промежуточный долгоживущий комплекс [17]. Каждый из этих методов имеет свою область применения. В последнее время появился ряд работ, посвященных расчету уровней констант скорости реакций ($K_{\nu}(\tau)$) методом классических траекторий [53, 64, 65] и методом теоретико-информационного приближения [66]. Надо отметить, что в работах

[53] и [66], использующих разные методы, получаются результаты, качественно имеющие согласие в поведении функции $K(\nu, T)$ (рис.2) в зависимости от ν . В подбарьерной области ($E_\nu < E_a$, где E_a - энергия активации реакции 2.1) функции $K(\nu, T)$ имеет экспоненциальный рост с увеличением ν , который сменяется более медленным увеличением при $E_\nu \sim E_a$ с постепенным выходом на плато при $E_\nu > E_a$. К сожалению, в настоящее время в литературе нет надежных экспериментальных данных, с которыми можно было бы сравнить теоретические результаты по зависимости констант скорости реакции типа (2.1) от номера колебательного квантового числа.

В последние годы появился ряд работ, посвященных теоретическому исследованию кинетики эндэргических реакций типа (2.1) при возбуждении нижних колебательных уровней. В первых работах была использована модель гармонического осциллятора [67-69]. В [67] в диффузионном приближении была решена временная задача колебательной релаксации с учетом $V-V$ обмена и $V-T$ релаксации при допущении, что функция распределения обращается в ноль при $\nu = \nu_0$ где $\nu_0 \approx E_a/E_1$, следствие бесконечного значения константы скорости химической реакции. В [69] были обобщены результаты [67] для произвольного значения уровневой константы скорости реакции и была найдена функция распределения для всех значений ν и константа скорости реакции при возбуждении нижних уровней. В [68] рассматривалось разделение изотопов в неравновесных реакциях с учетом процессов колебательной релаксации.

Однако, объяснение интенсивного протекания реакций, обладающих высокими энергетическими барьерами, потребовало использования не Больцмановских функций распределения, превышающих на несколько порядков значение функции распределения Больцмана для высоких колебательных уровней.

В [70] исследовался процесс восстановления углерода из ег

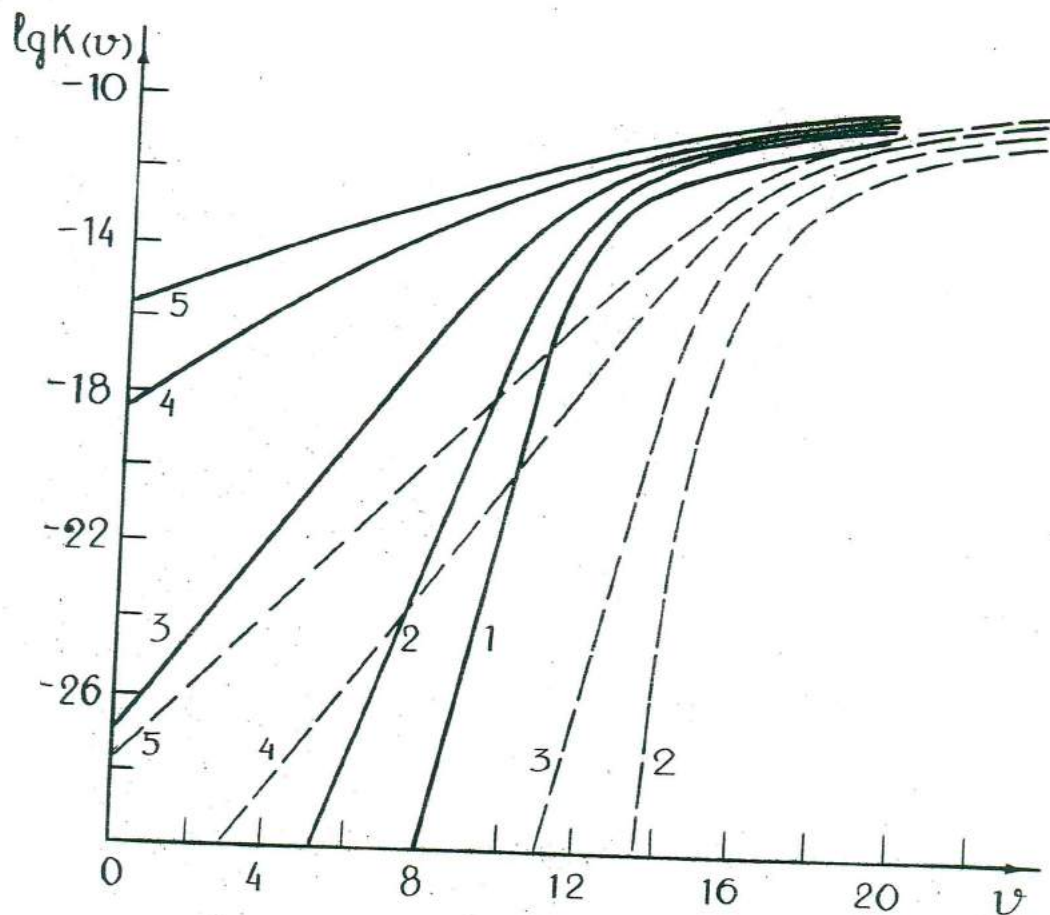


Рис.2. Зависимость логарифма коэффициента скорости эндозергической реакции от колебательного квантового числа: $T = 300^\circ\text{K}$ (1), 500°K (2), 1000°K (3), 2000°K (4), 3000°K (5). Сплошные линии соответствуют реакции $N_2^* + O \rightarrow NO + O$ [66], пунктирные - $N_2^* + B \rightarrow BN + N$ [53].

оксида в неравновесной плазме. При этом была использована функция распределения Тринора и учтено влияние $V-T$ релаксации, но не было рассмотрено влияние самой химической реакции на функцию распределения. Вероятность реакции определялась с помощью статистической теории. В этой работе были найдены выражения скорости, К.П.Д. и относительного выхода реакции, которые значительно превышали соответствующие выражения, полученные с Больцмановской функцией распределения.

В [37] также в условиях несильных отклонений от равновесия и с уровневými константами реакции, найденными из статистической теории, была получена функция распределения, отличающаяся от триноровской, и полная скорость реакции в случаях, когда в реакцию вступает одна или две молекулы.

Процесс окисления азота в неравновесной плазме при сильных отклонениях от равновесия численно был исследован в [71], где была получена временная эволюция функции распределения, константы реакции, временная зависимость потери колебательной энергии и К.П.Д. реакции при разных соотношениях концентраций атомарного кислорода и молекулярного азота. В [72] эти же авторы аналитически исследовали процесс окисления азота при слабых отклонениях от равновесия в дискретном приближении и при сильных отклонениях от равновесия в диффузионном приближении. В этих двух работах используется линейная зависимость уровневых констант реакции от квантового числа.

В работах [38, 73-74] исследуется процесс окисления азота в расширяющихся потоках газа. В [38, 73], не конкретизируя вид уровневых констант реакции, оценивается возможность получения высоких значений концентрации окиси азота в условиях "замороженного" течения в соплах; в [74] численно исследуется этот процесс с использованием для уровневых констант реакции данных

ду $y(0)$ и $y'(0)$:

$$\frac{1}{2} y^2(0) = \frac{2}{3} y^{3/2}(0) \quad (2.1.7)$$

Используя соотношение (2.1.7) и граничное условие (2.23) легко получить уравнение для величины $y'(0)$:

$$\left(\frac{3}{4}\right)^{2/3} y(0)^{4/3} - v_0 y'(0) = b \quad (2.1.8)$$

Уравнение (2.1.8) позволяет установить явный вид функции $y''(0) \equiv F(b, v_0)$ и, согласно (2.27), определить в явном виде зависимость скорости наработки полезного продукта АС в реакции (2.1) от основных параметров процесса. Разрешая (2.1.8) [75], получаем:

$$y'(0) = \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} \left\{ \sqrt{8z + \left(\frac{4}{3}\right)^{4/3} v_0^2} + \left(\frac{4}{3}\right)^{2/3} v_0 - \sqrt{2\left(\frac{4}{3}\right)^{4/3} v_0^2 - 8z + \frac{32}{9} \frac{v_0^3}{\sqrt{8z + \left(\frac{4}{3}\right)^{4/3} v_0^2}}} \right\} \quad (2.1.9)$$

$$z = \left(\frac{v_0^2 b}{9}\right)^{1/3} \left(\sqrt{\sqrt{1 + \frac{16}{3} \frac{b}{v_0^4}} - 1} - \sqrt{\sqrt{1 + \frac{16}{3} \frac{b}{v_0^4}} + 1} \right) \quad (2.1.10)$$

Определив из (2.1.9), (2.1.10) $y'(0)$, мы можем, интегрируя (2.1.4), получить выражение для зависимости функции y от квантового числа v :

$$y = \begin{cases} b + y'(0)(x + v_0), & v^* - v_0 < x \leq 0 \quad (a) \\ \left[y^{1/4}(0) - \frac{1}{2\sqrt{3}} x \right]^4, & x \geq 0 \quad (b) \end{cases} \quad (2.1.11)$$

где связь между $y(0)$ и $y'(0)$ устанавливается соотношением (2.1.7). Решение (2.1.11 (б)) по форме аналогично соответствующему решению из работы [72], но значения $y(0)$ отличаются друг от друга, т.к. в указанной работе для определения константы интегрирования авторы использовали сшивку распределения (2.1.11)

с триноровским. В настоящей работе мы не используем это условие, что позволяет получить решение в замкнутом виде. Это объясняет существующую разницу между (2.1.11 (а)) и соответствующим выражением работы [72] .

Как следует из (2.1.11) при значении квантового числа $\chi_2 = 2\sqrt{3} y^{1/4}(0)$ функция y , а значит и функция распределения $f(v)$, обращается в ноль, что соответствует полному расходованию частиц, находящихся в области "плато", в реакции (2.1). Очевидно, полученные формулы справедливы лишь при выполнении условия $\chi_2 < \chi_1$. На рисунке 4 представлена зависимость функции $|y'(0)|$ от параметра f для различных значений квантового числа χ_0 . Здесь же представлена зависимость χ_2 и χ_1 от тех же параметров.

Интересно отметить, что, как следует из рис.4, при увеличении параметра f лишь за счет увеличения мощности накачивающего источника (χ_1 и $\bar{K}_0$ при этом остаются фиксированными) энергетическая эффективность реакции (2.1) падает, хотя абсолютная скорость наработки продукта АС, согласно, (2.27), возрастает. Этот результат легко объясняется с помощью выражения (2.32), так как при $f_n = 0$ и $y(v^{**}) = 0$, $y(v_0)$ растет с увеличением параметра f быстрее, чем $\sum_{v=v_0}^{\infty} \bar{K}(v,T) \sqrt{y(v)}$ [ср.] . Физически это значит, что происходит увеличение запаса колебательных квантов на молекулу, так как молекулы не успевают реагировать. К этому эффекту мы еще вернемся.

В предельных случаях, когда $f \rightarrow 0$ или $f \rightarrow \infty$, выражение для $y'(0)$ (2.1.9) упрощается:

$$y'(0) \approx \begin{cases} -\frac{f}{v_0} \left[1 - \left(\frac{3}{4} \right)^{2/3} \left(\frac{f}{v_0} \right)^{1/3} \frac{1}{v_0} \right]; & \left(\frac{3}{4} \right)^{2/3} \left(\frac{f}{v_0} \right)^{1/3} \ll v_0 \quad (a) \\ -\frac{2}{\sqrt{3}} f^{3/4} \left[1 - f^{-1/4} v_0 \frac{\sqrt{3}}{2} \right]; & \frac{2}{\sqrt{3}} f^{1/4} \gg v_0 \quad (b) \end{cases} \quad (2.1.12)$$

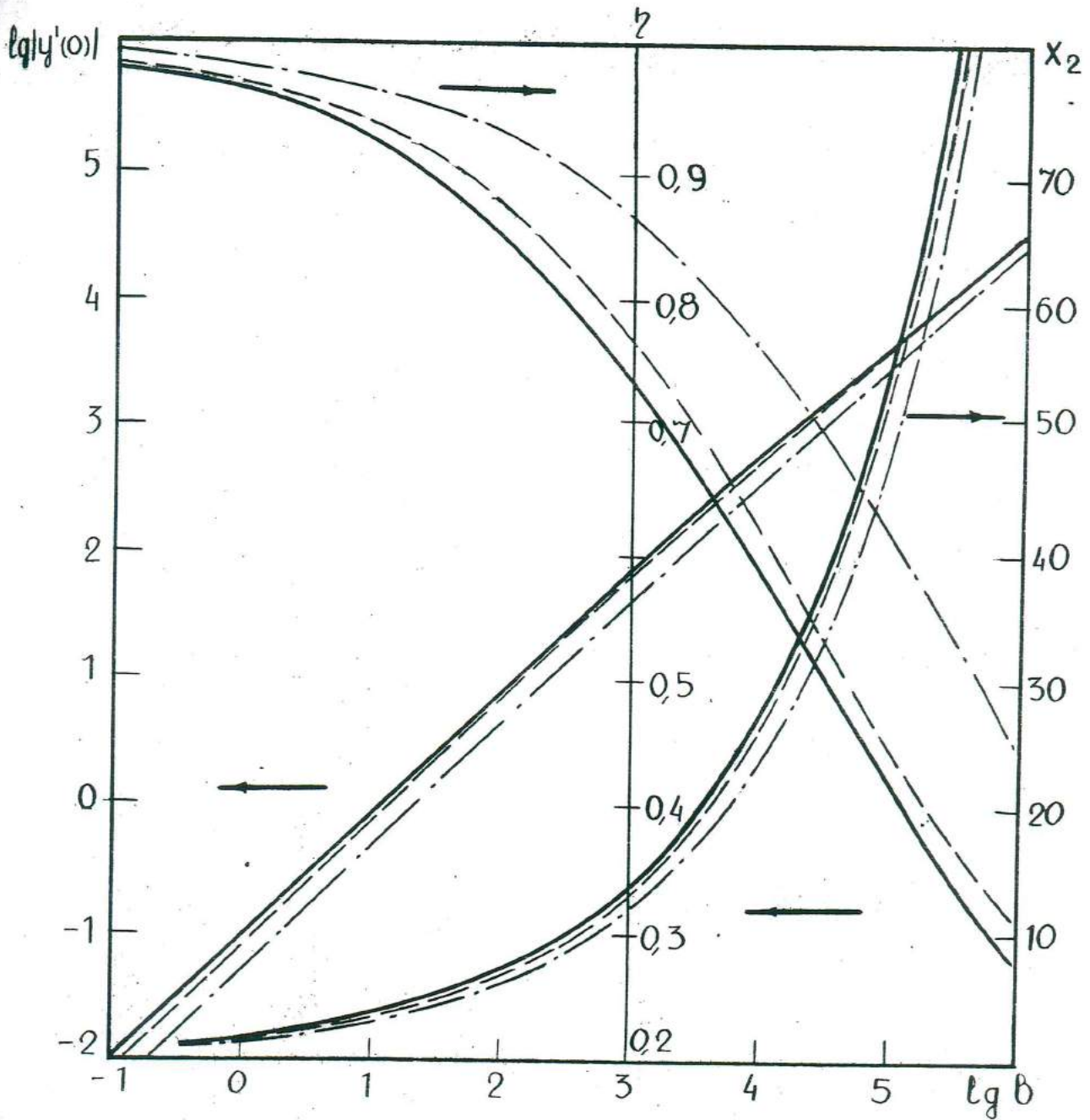


Рис.4. Зависимости $\lg|y'(0)|$, X_2 и η от $\lg t$.
 Сплошные линии - $U_0 = 10$, штриховые - $U_0 = 12$,
 пунктирно-штриховые - $U_0 = 20$.

Соответственно упрощаются и выражения для $Y(0)$, X_2 и η :

$$Y(0) \approx \begin{cases} \left(\frac{3}{4}\right)^{2/3} \left(\frac{f}{v_0}\right)^{1/3} \left[1 - \left(\frac{4}{3}\right)^{1/3} \left(\frac{f}{v_0}\right)^{1/3} \frac{1}{v_0}\right] ; \left(\frac{3}{4}\right)^{2/3} \left(\frac{f}{v_0}\right)^{1/3} \ll v_0 & (a) \\ f \left[1 - \frac{2}{\sqrt{3}} v_0 / f^{1/4}\right] ; \frac{2}{\sqrt{3}} f^{1/4} \gg v_0 & (b) \end{cases} \quad (2.1.13)$$

$$X_2 \approx \begin{cases} 2\sqrt{3} \left(\frac{3}{4}\right)^{1/6} \left(\frac{f}{v_0}\right)^{1/3} \left[1 - \left(\frac{1}{4}\right) \left(\frac{4}{3}\right)^{1/3} \left(\frac{f}{v_0}\right)^{1/3} \frac{1}{v_0}\right] ; \left(\frac{3}{4}\right)^{2/3} \left(\frac{f}{v_0}\right)^{1/3} \ll v_0 & (a) \\ 2\sqrt{3} f^{1/4} \left[1 - \frac{1}{2\sqrt{3}} v_0 / f^{1/4}\right] ; \frac{2}{\sqrt{3}} f^{1/4} \gg v_0 & (b) \end{cases} \quad (2.1.14)$$

$$\eta \approx \begin{cases} \left[1 - \left(\frac{3}{4}\right)^{2/3} \left(\frac{f}{v_0}\right)^{1/3} \frac{1}{v_0}\right] ; \left(\frac{3}{4}\right)^{2/3} \left(\frac{f}{v_0}\right)^{1/3} \ll v_0 & (a) \\ \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{v_0}{f^{1/4}} \left[1 - \frac{v_0}{f^{1/4}} \frac{\sqrt{3}}{2}\right] ; \frac{2}{\sqrt{3}} f^{1/4} \gg v_0 & (b) \end{cases} \quad (2.1.15)$$

Как следует из формул (2.1.12)–(2.1.13) и определения величины

$$\lim_{\substack{v^2 f^2 \\ \frac{v_0 v}{K_0^2} \rightarrow \infty}} = \left(\frac{K_0}{v}\right)^2 \lim_{f \rightarrow \infty} Y(0) = \frac{B_0}{v} . \quad (2.1.16)$$

что соответствует решению уравнений (2.1.4), (2.16) в отсутствии стока частиц за счет участия в химической реакции (2.1) [15]

Как уже отмечалось выше, все полученные формулы справедливы лишь при выполнении условия $\tilde{v} < v_0$, $v_1 < v^{**}$. Как было показано, квантовое число $\tilde{v}$ оказывается близким к числу Тринора. Колебательная температура при этом определяется из условия сливки при $\tilde{v} = \tilde{v}_T$ распределений (1.2.6) и (2.29). Поэтому условие $\tilde{v} < v_0$ можно переписать в виде

$$\sqrt{Y(0)} > \frac{v}{K_0} v_0 f_0 \exp\left[-\frac{\Delta E}{T} v_0^2 - \frac{1}{2}\right] , \quad (2.1.17)$$

что указывает на границу применимости полученных формул со стороны малых мощностей накачивающего источника.

Согласно выражению (1.2.18), условие $v_1 < v^{**}$ приводит к ограничению по мощности накачивающего источника "сверху":

$$X_2 = 2\sqrt{3} Y^{1/4}(0) < \frac{1}{\delta_{v-T}} \left[\ln \frac{2\sqrt{B_0 v}}{P_{1,0}} \delta_{v-T} e^{-\delta_{v-T} v_0} \right] \quad (2.1.18)$$

Рассмотрим движение частицы по траектории (1), которая дает возможность учитывать $V-T$ релаксацию. Тогда в качестве граничных условий необходимо использовать условия (2.22)–(2.24) и параметр $Y(0)$ будет зависеть от набора величин $f, f_n, \delta_{v-T}, v_0$. Записывая закон сохранения энергии для движения частицы в потенциале (2.1.6) и разрешая дифференциальное уравнение (2.1.4), легко получить систему уравнений для величин $Y'(0), Y(0), Y(X_1)$.

X_1 :

$$\frac{1}{2} Y^2(0) = \frac{2}{3} [Y(0) - Y^{3/2}(X_1)] \quad (a)$$

$$Y(0) - v_0 Y'(0) = f \quad (b) \quad (2.1.19)$$

$$Y(X_1) = f_n \exp(2\delta_{v-T} X_1) \quad (в)$$

$$\Gamma(r) = \left[\left(\sqrt{3} + \frac{1}{\sqrt{3}} \right) F(\psi, \ell) - 2\sqrt{3} E(\psi, \ell) + \frac{2\sqrt{3-1}}{\sqrt{3-1+x}} \right] = \frac{1}{\sqrt{3}} X_1 Y^{1/4}(X_1)(r)$$

$$\psi = \arccos \frac{\sqrt{3}+1-x}{\sqrt{3-1+x}}, \ell = \sin \frac{\pi}{12}, r = (Y(0)/Y(X_1))^{1/2}, F(\psi, \ell) \text{ и } E(\psi, \ell)$$

соответственно эллиптический интеграл первого и второго рода,

$$f_n = \left(\frac{P_{1,0}}{K_0 \delta_{v-T}} \right)^2 \exp(2\delta_{v-T} v_0).$$

Как следует из системы (2.1.19), зависимость $Y(0)$ от f носит пороговый характер

$$Y'(0) \Big|_{f \leq f_n} = 0; \quad Y(0) \Big|_{f \leq f_n} = Y(X_1) \Big|_{f \leq f_n} = f; \quad v^{**} = \frac{1}{\delta_{v-T}} \ln \left(\frac{\sqrt{B_0 v}}{P_{1,0}} \delta_{v-T} \right) \quad (2.1.20)$$

Формулы (2.1.20) соответствуют релаксации в отсутствие химической реакции ($v_0 \geq v^{**}$) и совпадают с соответствующими выражениями (1.2.11), (1.2.18) первой главы. Для определения зависимос-

тей величин $y'(0)$, $y(0)$, $y(x_1)$ и x_1 от параметра f в запороговом режиме ($f > f_n$) можно воспользоваться следующей простой процедурой. Зададим произвольное значение величины x_1 затем из формулы (2.1.19 (в)) определим величину $y(x_1)$, затем зная $y(x_1)$ и x_1 , из формулы (2.1.19 (г)) определим отношение $y(0)/y(x_1)$, затем из формулы (2.1.19 (а)), зная $y(0)$ и $y(x_1)$ определим $y'(0)$ и, наконец, из формулы (2.1.19 (б)), зная $y'(0)$ и $y(0)$, определим значение параметра f , соответствующее найденным величинам $y(x_1)$, $y(0)$, $y'(0)$ и x_1 . Функция $\Gamma(r)$, необходимая для определения из (2.1.19 (г)) отношения $y(0)/y(x_1)$, по известному значению величин $y(x_1)$ и x_1 , представлена графически на рисунке 5. С использованием описанной методики были определены зависимости $y'(0)$, $y(0)$, $y(x_1)$ и $x(f) = x_1$ для разных значений параметров f_n и δ_{v-T} . Соответствующие результаты представлены на рисунках 6-8. В случае, когда химическая реакция (2.1) слабо возмущает функцию распределения $f(w)$ (значения $y(0)$ и $y(x_1)$ близки) можно получить приближенное решение системы (2.1.19):

$$y'(0) \approx -\frac{1}{2} \delta_{v-T}^{-1} f^{1/2} \ln(f/f_n), \quad y(0) \approx y(x_1) \approx f, \quad x_1 = \frac{1}{\delta_{v-T}} \ln(f/f_n)^{1/2} \quad (2.1.21)$$

$$f^{1/2} \ln^2(f/f_n) \ll \frac{16}{3} \delta_{v-T}^2, \quad f^{1/2} \ln(f/f_n) \ll 2 \delta_{v-T} \delta_0$$

Формулы (2.1.21) описывают решение системы (2.1.19) как вблизи порога ($f \approx f_n$), так и при сильном превышении порога реакции ($f \gg f_n$). Это связано с тем обстоятельством, что при $f \approx f_n$ очень мало частиц могут вступать в реакцию ($x_1 \approx 1$), поэтому суммарная скорость образования молекул АС незначительна и функция распределения возмущается слабо. В случае большого значения параметра f , характеризующего возбуждающий источник, основной поток квантов "проскакивает" область реакции $0 \leq x \leq x_1$

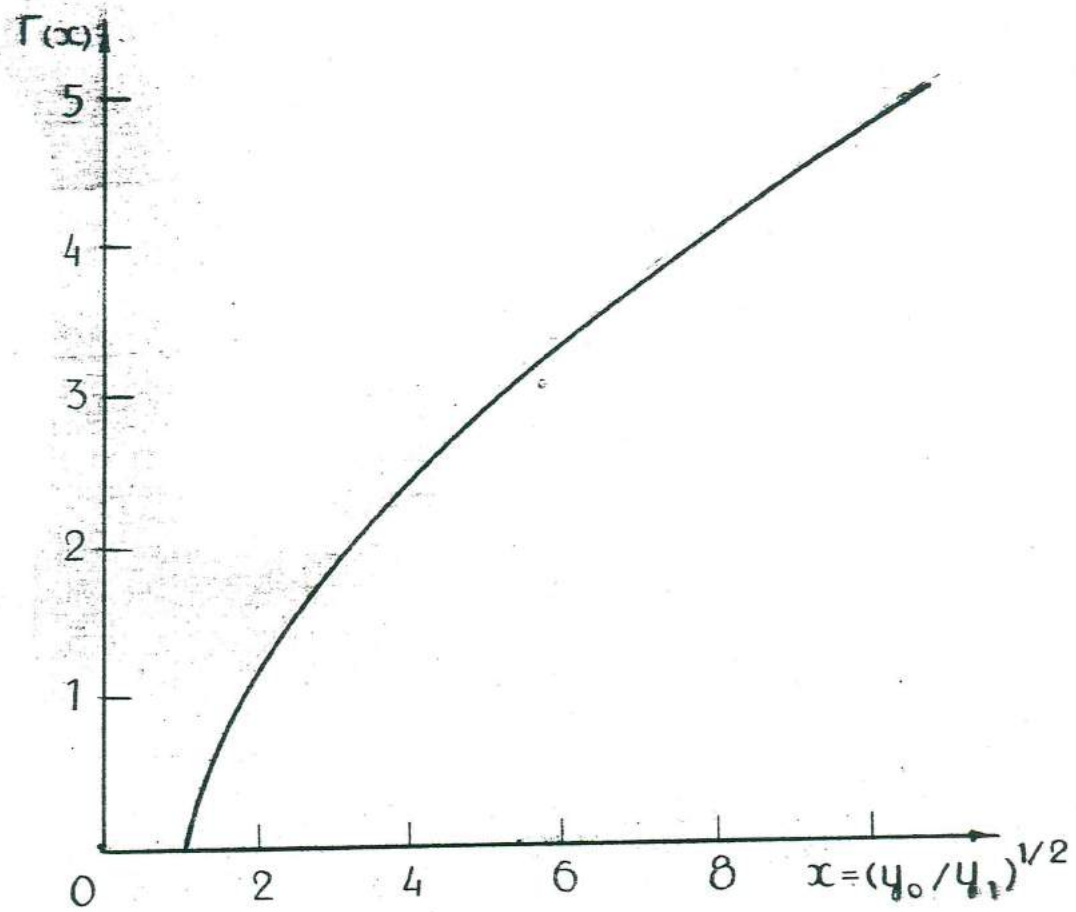


Рис. 5.

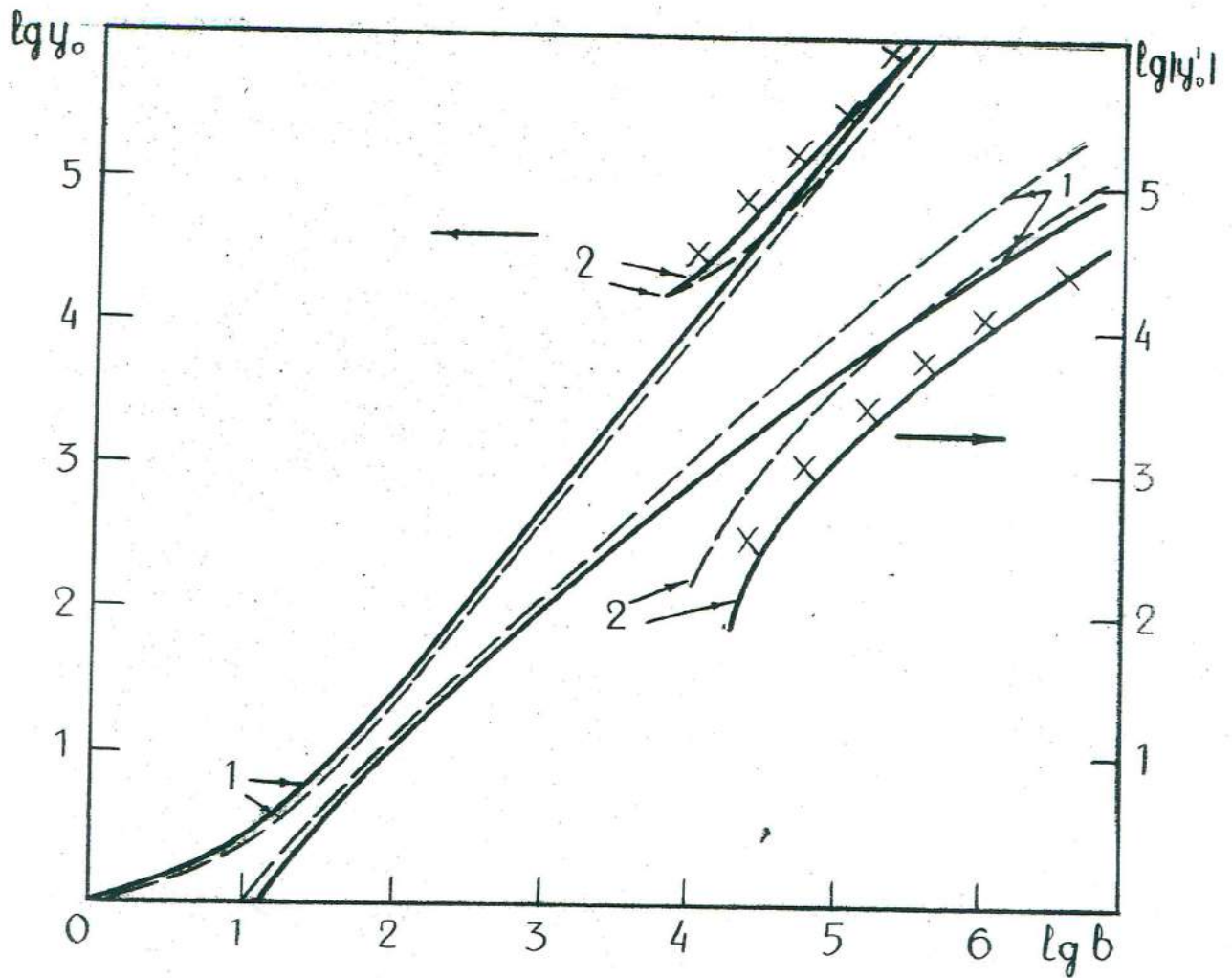


Рис.6. Зависимости $\lg |y'_0|$ и $\lg y_0$ от $\lg b$.

Сплошные линии - $\delta_{v-1} = 0,5$, пунктирные - $\delta_{v-1} = 0,2$: Кривые 1 - $b_n = 10^0$, 2 - $b_n = 10^4$.

Для всех кривых $v_0 = 10$.

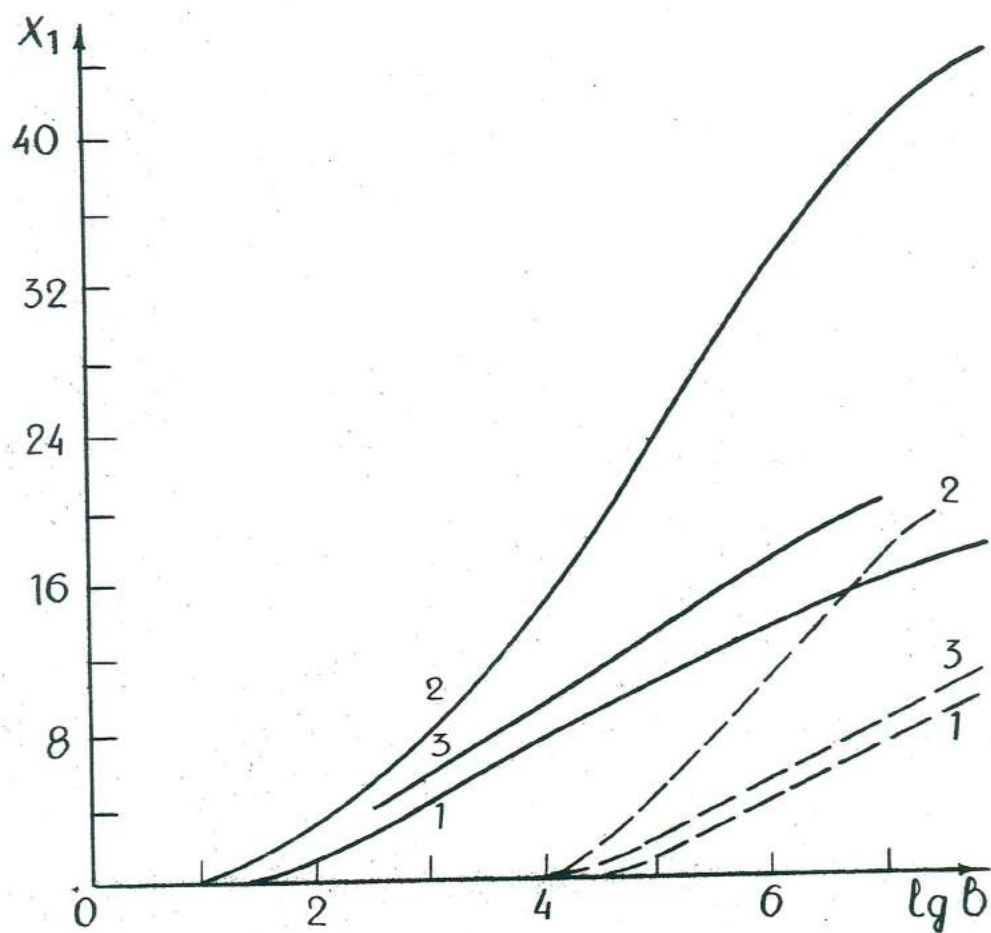


Рис.7. Зависимость $\chi_1(b)$. Сплошные линии - $b_n = 10^1$, пунктирные - $b_n = 10^4$.
Кривые 1 - $\delta_{v-\tau} = 0,5$, 2 - $\delta_{v-\tau} = 0,2$,
3 - $\delta_{v-\tau} = 0,4$.

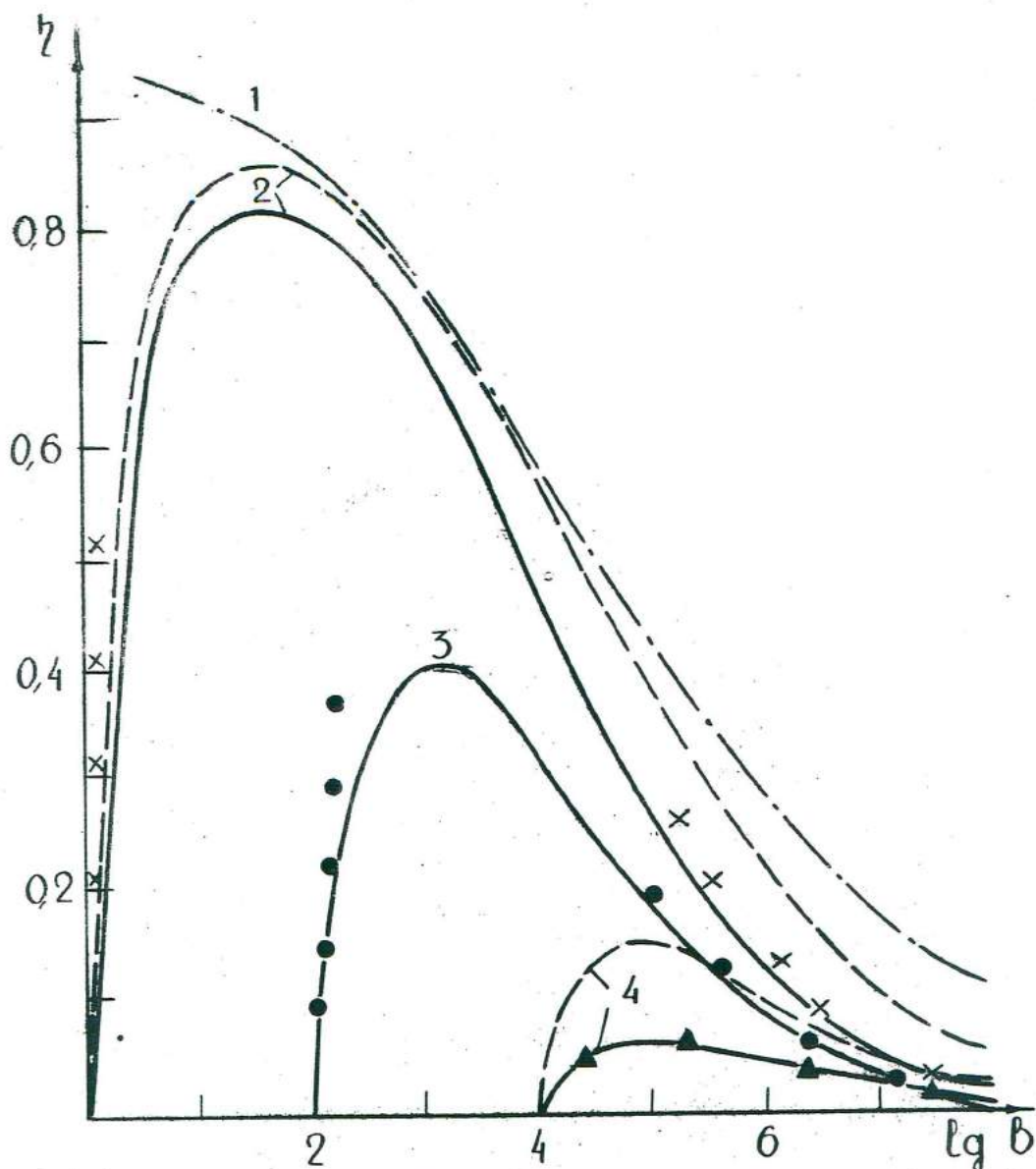


Рис. 8. Зависимость $\eta(\phi)$. Для кривых 1, 2, 3, 4 соответственно $b_n = 0, 10^0, 10^2, 10^4$. Сплошные линии - $\delta_{v-\tau} = 0,5$; пунктирные - $\delta_{v-\tau} = 0,2$; $\times, \bullet, \blacktriangle$ - результаты расчетов по формулам 2.28, 2.1.4 при $b_n = 10^0, 10^2, 10^4$ соответственно для $\delta_{v-\tau} = 0,5$. Для всех кривых $U_0 = 10$.

и расходуется в процессах $\sqrt{v}$ -Т обмена. Заметим, что если величина ℓ_n удовлетворяет неравенствам

$$\ell_n^{1/2} \gg \delta_0 \delta_{v-T}^{-1} e^{-1} ; \ell_n^{1/2} \gg 3 e^{-2} \delta_{v-T}^{-2} , \quad (2.1.22)$$

то формулы (2.1.21) описывают решение системы (2.1.19) во всем диапазоне изменения параметра ℓ . Последнее обстоятельство проиллюстрировано на рисунках 6, 8, где сравнивается точное решение системы (2.1.19) с результатами расчетов по формулам (2.1.21). В случае, когда реакция (2.1) сильно возмущает функцию распределения f ($y(0)/y(x_1) \gg 1$) может быть найдено приближенное решение системы (2.1.19):

$$y'(0) \approx \left(\frac{1}{4} \right)^{1/3} \left\{ \sqrt{8z + \left(\frac{4}{3} \right)^{4/3} v_0^2} + \left(\frac{4}{3} \right)^{2/3} v_0 - \sqrt{2 \left(\frac{4}{3} \right)^{4/3} v_0^2 - 8z} + \frac{32}{9} \frac{v_0^3}{\sqrt{8z + \left(\frac{4}{3} \right)^{4/3} v_0^2}} \right\} ,$$

$$z = \left(\frac{v_0^2 \ell}{9} \right)^{1/3} \left(\sqrt[3]{1 + \frac{16}{3} \ell / v_0^4} - 1 - \sqrt{1 + \frac{16}{3} \ell / v_0^4} + 1 \right) , \quad (2.1.23)$$

$$y(0) \approx \left(\frac{3}{4} \right)^{2/3} y'(0)^{4/3} , \quad x_1 \approx 2\sqrt{3} y'^{1/4}(0) ,$$

$$y(x_1) \approx \ell_n \exp[4\sqrt{3} \delta_{v-T} y'^{1/4}(0)] , \quad (y(0)/y(x_1))^{1/4} \gg 1$$

Формулы (2.1.23) тем точнее описывают решение системы (2.1.19), чем меньше отношение $y(x_1)/y(0)$. В пределе $\ell_n = 0$, когда $\sqrt{v}$ -Т релаксация не играет никакой роли, формулы (2.1.23) совпадают с формулами (2.1.7), (2.1.9), (2.1.10), которые являются решением в этом случае. При малых значениях параметра ℓ выражение для $y'(0)$ в (2.1.23) упрощается и переходит в (2.1.12 (а)), но с одним дополнительным условием:

$$\ell_n^{1/4} \ll \left(\frac{3}{4} \right)^{1/6} \left(\ell / \delta_0 \right)^{1/3} \exp[-\sqrt{3} \delta_{v-T} \left(\frac{3}{4} \right)^{1/6} \left(\ell / \delta_0 \right)^{1/3}] \quad (2.1.24)$$

Как видно из (2.1.12 (а)), в этом случае величина $|y'(0)|$ стремится к своему максимальному значению, соответственно стремится к максимуму скорость образования молекул АС в реакции (2.1);

$$\frac{d}{dt} [AC] \rightarrow \frac{d}{dt} [AC]_{\max} = \frac{K_0^2}{\nu} \frac{f}{\delta_0} [AB]$$

В общем-то поведение кривых η в окрестности $\tilde{b}_n$, где они быстро растут и достигают максимального значения (особенно при малых значениях $\tilde{b}_n$) подтверждается в теоретических работах [52, 71] и экспериментальных работах, которые мы проанализируем позже.

При больших значениях параметра $\tilde{b}$ выражение для $y'(0)$ в (2.1.23) также упрощается и совпадает с выражением (2.1.12 (б)) с дополнительным условием

$$\tilde{b}_n^{1/4} \ll \tilde{b}^{1/4} \exp(-\sqrt{3} \delta_{\nu-T} \tilde{b}) \quad (2.1.25)$$

Используя решение системы (2.1.19), можно определить величину η для любых значений параметров $\tilde{b}$, $\tilde{b}_n$, $\delta_{\nu-T}$, δ_0 . Соответствующие результаты представлены на рисунке 8. Как видно из рис. 8, функция $\eta(\tilde{b})$ имеет максимум при некотором значении параметра $\tilde{b} = \tilde{b}^*$. Заметим, что в случае, когда выполняется неравенство (2.1.22), положение максимума $\tilde{b}^*$ и значение $\eta(\tilde{b}^*)$ могут быть определены из (2.28) при использовании формул (2.1.21)

$$\tilde{b}^* = \tilde{b}_n e^2, \quad \eta(\tilde{b}^*) = \delta_{\nu-T}^{-1} \delta_0 \tilde{b}_n^{-1/2} e^1 \quad (2.1.26)$$

В случае, когда значения параметров $\tilde{b}_n$, $\tilde{b}$, $\delta_{\nu-T}$ и δ_0 соответствуют условиям применимости формулы (2.1.12 (а)), максимальная эффективность реакции (2.1) может быть оценена по формуле:

$$\eta(\tilde{b}^*) \lesssim 1 - \left(\frac{3}{4}\right)^{2/3} (\tilde{b}_n/\delta_0)^{1/3} \left(\frac{1}{\delta_0}\right) \quad (2.1.27)$$

Из графиков 6,8 видно, что процессы $V-T$ релаксации оказывают значительно большее влияние на К.П.Д. реакции, чем на ее скорость и заселенности колебательных уровней, как было отмечено в [72], однако влияние $V-T$ релаксации на скорость реакции при $\bar{v} \approx \bar{v}_n$ также значительно. Надо подчеркнуть, что в нашей модели условие протекания реакции формируется в простом виде

$$\bar{v} > \bar{v}_n$$

В области $X > 0$, "охваченной" реакцией (2.1), разрешая (2.1.4) получаем

$$\Gamma[(Y(X)/Y(X_1))^{1/2}] = \frac{1}{\sqrt{3}}(X_1 - X) \bar{Y}^{1/4}(X_1) \quad (2.1.28)$$

Для определения функции $Y(X)$ (и, следовательно, функции распределения) при конкретном значении параметров $\bar{v}$, $\bar{v}_0$, δ_{V-T} , $\bar{v}_n$ можно воспользоваться следующей процедурой: 1) определяем, разрешая систему (2.1.19) (процедура описана выше), величину $Y(X_1)$; 2) задаем произвольно величину $Y > Y(X_1)$; 3) определяем $\Gamma[(Y/Y(X_1))^{1/2}]$; 4) из (2.1.28) находим значение X , соответствующее заданной величине Y . Рассчитанная с использованием описанной процедуры для различных значений параметров $\bar{v}$ и $\bar{v}_n$ функция $Y(X)$ представлена на рис.9.

В предельных случаях, соответствующих применимости формул (2.1.21) (как значения параметра $\bar{v}$ близкие к пороговому, так и существенно превышающие пороговые), выражение для $Y(X)$ упрощается:

$$Y(X) \approx \bar{v} \quad , \quad 0 \lesssim X \lesssim X_1$$

$$\bar{v}^{-1/2} \ln^2(\bar{v}/\bar{v}_n) \ll \frac{16}{3} \delta_{V-T}^2, \quad \bar{v}^{1/2} \ln(\bar{v}/\bar{v}_n) \ll 2 \delta_{V-T} \bar{v}_0^{-1/2}, \quad (2.1.29)$$

где X_1 определяется формулами (2.1.21).

В случае, когда величина $\bar{v}_n$ стремится к нулю ($Y(X_1) \rightarrow 0$).

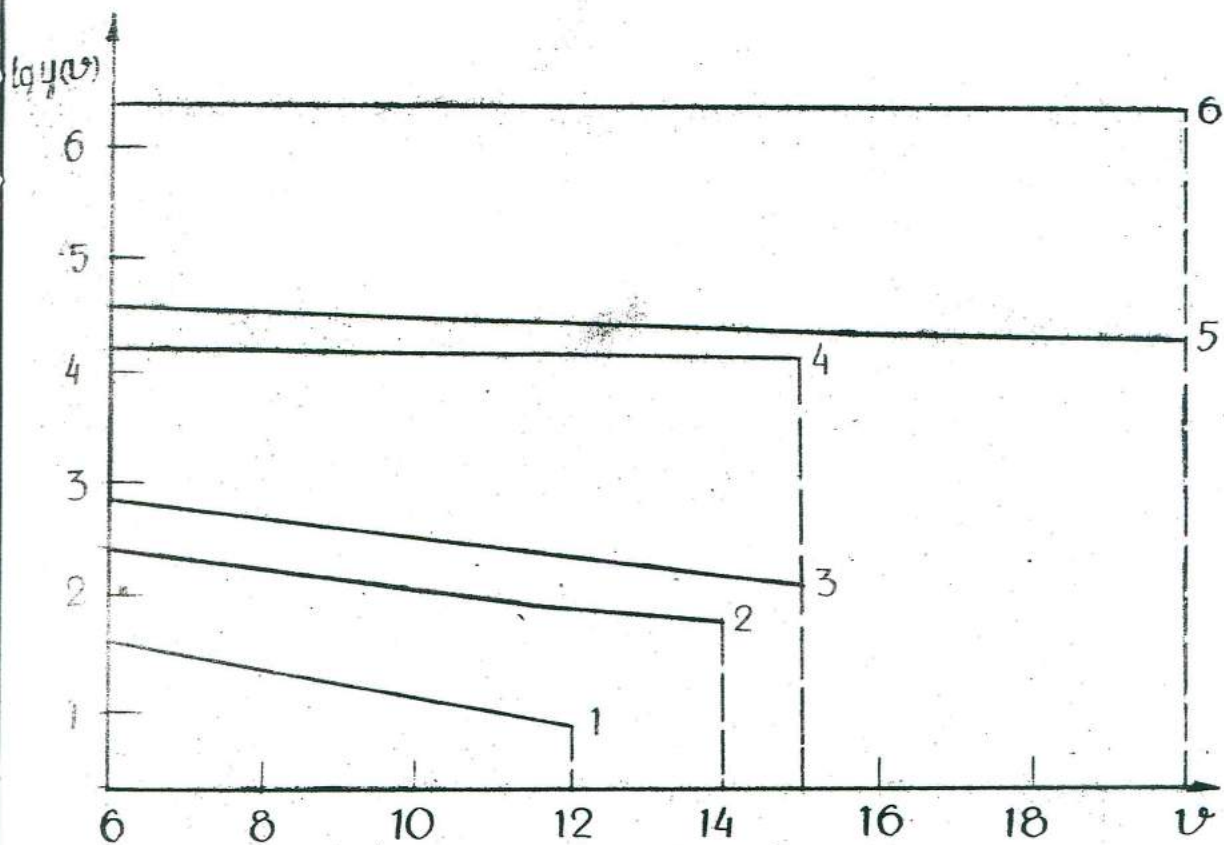


Рис.9. Зависимость $y(u)$. Для кривых 1, 2, 3, 5 соответственно $t = 7,5 \times 10^1$; $4,7 \times 10^2$; $1,0 \times 10^3$; $4,5 \times 10^4$ и $b_n = 10^0$. Для кривых 4, 6 соответственно $t = 2,2 \times 10^4$, $2,4 \times 10^6$ и $b_n = 10^2$. Для всех кривых $\delta_{v-T} = 0,5$, $u_0 = 10$.

выражение для $\chi(x)$ стремится к (2.1.11):

$$\lim_{v_n \rightarrow 0} \chi(x) = \left[y^{1/4}(0) - \frac{1}{2\sqrt{3}} x \right]^4, \quad 0 \leq x \leq x_1 \quad (2.1.30)$$

где $y(0)$ и x_1 определяются формулами (2.1.23). Если в рассматриваемой системе отсутствуют V-T процессы ($P_1, 0 = 0$), то формула (2.1.30) описывает точное решение уравнения (2.1.4).

2.2. Колебательная релаксация ангармонических молекул при реальной зависимости константы скорости химической реакции от колебательного квантового числа.

Как отмечалось в [66], зависимость константы скорости эндозергической реакции от квантового числа v имеет один и тот же характерный вид для многих реакций типа (2.1).

На рисунке 10 представлена зависимость K_v от квантового числа v для реакции окисления колебательно-возбужденного азота атомарным кислородом $N_2^* + O \rightarrow NO + N$ [66]. Как видно из рисунка, эта зависимость достаточно хорошо аппроксимируется законом

$$K_v \approx K_{v_0+1} \frac{v}{v_0+1} (v-v_0) \Theta(v-v_0) \quad (2.2.1)$$

Предполагая, что закон (2.2.1) является достаточно общим, уравнение (2.21) можно привести к виду

$$y'' = x \sqrt{y}, \quad x \geq 0 \quad (2.2.2)$$

где $y = \left(\frac{v}{v_0}\right)^2 v^2 f^2$ и $K_0 = K_{v_0+1} [c_2] (v_0+1)^{-1}$.

Как и раньше, выполняются условия (2.22)–(2.24):

$$\begin{aligned} -v_0 y'(0) + y(0) &= f \\ y'(x_1) &= 0 \\ y(x_1) &= f_m \exp(2\delta_{v-T} x_1) \end{aligned}$$

Рассмотрим сначала случай, когда в системе несущественны процессы колебательно-поступательного обмена энергией и

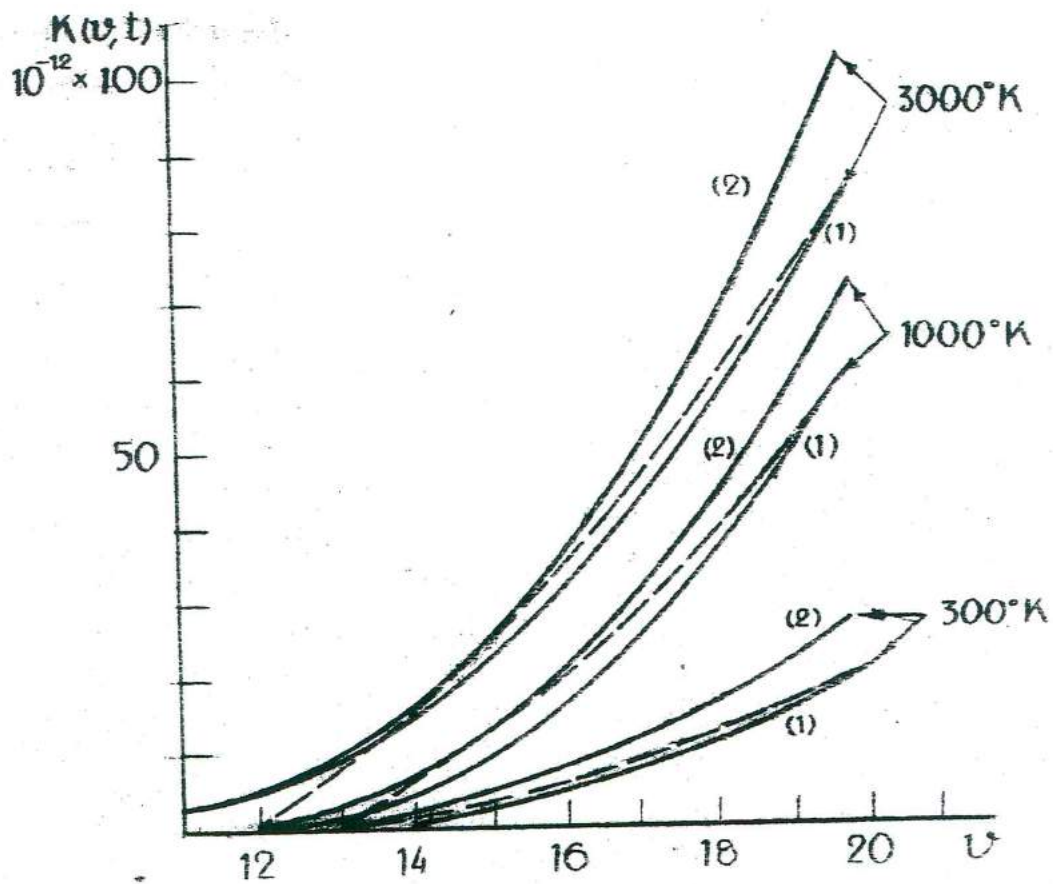


Рис. 10. Зависимость уровневых констант реакции $K(u, T)$ от u . Сплошные линии соответствуют данным работы [66], пунктирные - закону (2.2.1). Для кривых 1, 2 соответственно $\lambda = 0, -0,01$ [66].

$$y(x_2) = 0 \quad (2.2.3)$$

где x_2 определяется как $x_2 = \delta_1 - \delta_0$ и $\delta_1 < \delta^{**}$.

В предыдущем параграфе было найдено при этих граничных условиях решение уравнения (2.1.4) в форме

$$y(x) = \frac{1}{144} (x_2 - x)^4 \quad (2.2.4)$$

Мы будем искать решение уравнения (2.2.2) в виде

$$y = x_2^2 y(x) \psi(\xi) \quad (2.2.5)$$

где $\xi = 1 - \frac{x}{x_2}$. Функция (2.2.5) удовлетворяет граничным условиям (2.2.3), (2.2.4), так как $y(x_2) = y'(x_2) = 0$.

Подставляя (2.2.5) в (2.2.2) и учитывая условия (2.2.3) и (2.2.4), легко получить для $\psi(\xi)$ уравнение

$$\xi^2 \psi''(\xi) + 8\xi \psi'(\xi) + 12\psi(\xi) = 12(1-\xi)\sqrt{\psi(\xi)} \quad (2.2.6)$$

и условия

$$\psi(0) = 1 \quad (a) \quad (2.2.7)$$

$$-\frac{1}{144} x_2^6 \psi(1) + \frac{x_2^5}{144} \delta_0 [4\psi(1) + \psi'(1)] = 0 \quad (b)$$

Функция $\psi(\xi)$ имеет смысл отклонения от функции распределения (2.2.4) вследствие усиления стока молекул из системы по закону (2.2.1).

Мы будем искать решение уравнения (2.2.6) в виде

$$\psi(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \xi^n, \quad a_0 = 1, \quad \xi = 1 - \frac{x}{x_2} \quad (2.2.8)$$

Подстановка (2.2.8) в уравнение (2.2.6) дает рекуррентную формулу для определения коэффициентов a_n :

$$a_n = \frac{12 \left[\frac{1}{n} \sum_{k=1}^{n-1} \left(\frac{3}{2}k - n \right) a_k c_{n-k} - c_{n-1} \right]}{(n+3)(n+4) - 6} \quad (2.2.9)$$

$$C_m = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left(\frac{3}{2}i - m\right) Q_i C_{m-i}, \quad C_0 = 1 \quad (2.2.10)$$

Численное исследование коэффициентов a_n показало, что $|a_n/a_{n-1}| < 0,52$ по крайней мере вплоть до $n = 10^3$. Это дает основания полагать, что разложение (2.2.9), (2.2.10) описывает решение уравнения (2.2.6) во всем интервале изменения переменной ξ ($0 \leq \xi \leq 1$), и, следовательно, (2.2.5) является решением уравнения (2.2.2).

Коэффициенты ряда (2.2.8) представлены в таблице I. Функция $\psi(\xi)$, позволяющая при заданном значении X_2 определить $y(x)$, представлена на рис. II. Само число X_2 , вообще говоря, является функцией параметра θ . Для определения зависимости $X_2 = X_2(\theta)$ можно воспользоваться граничным условием (2.2.7 (б)).

Действительно, как следует из (2.2.8)

$$\psi(1) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n = \bar{\alpha}, \quad \psi'(1) = \sum_{n=0}^{\infty} n a_n = \bar{\beta} \quad (2.2.11)$$

Подставляя (2.2.11) в граничное условие (2.2.7 (б)), легко получить алгебраическое уравнение для определения зависимости $X_2(\theta)$:

$$\alpha X_2^6 + \beta \gamma_0 X_2^5 = \theta \quad (2.2.12)$$

где $\beta = (\bar{\beta} + 4\bar{\alpha})/144$, $\alpha = \bar{\alpha}/144$.

Разрешая (2.2.12), находим X_2 , а, следовательно, и $y'(0)$ и $y(0)$, как функции параметра θ , так как очевидно

$$y(0) = \alpha X_2^6, \quad y'(0) = -\beta X_2^5 \quad (2.2.13)$$

Для определения величин α и β , входящих в уравнение (2.2.12), мы провели суммирование рядов (2.2.11) вплоть до $n = 1000$, что позволило получить для них значения

$$\alpha = 2.1747581 \times 10^{-3}; \quad \beta = 5.1303258 \times 10^{-3} \quad (2.2.14)$$

На рис. 12 представлены зависимости $y'(0)$, X_2 и энерги-

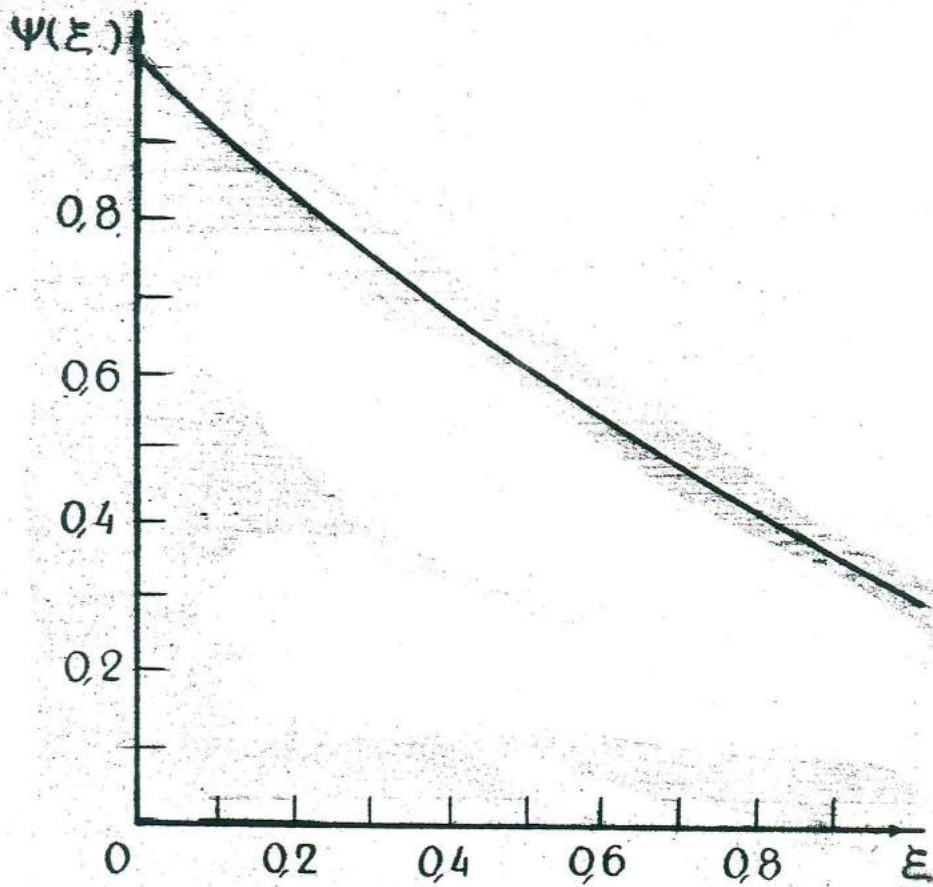


Рис. II.

Таблица I

	a_n	a_n/a_{n-1}
1	-8.5714285714 - 001	0.0000000000 + 000
2	1.6836734694 - 001	1.9642857143 - 001
3	1.4577259475 - 003	8.6580086580 - 003
4	3.4282590587 - 004	2.3517857143 - 001
5	9.5272809929 - 005	2.7790432802 - 001
6	2.9477248000 - 005	3.0939834950 - 001
7	9.8321368779 - 006	3.3355002735 - 001
8	3.4674301040 - 006	3.5266292033 - 001
9	1.2766269336 - 006	3.6817668857 - 001
10	4.8643659670 - 007	3.8103269163 - 001
20	8.7463187763 - 011	4.4497994201 - 001
30	3.6910206020 - 014	4.6928562632 - 001
40	2.2483262353 - 017	4.8221454909 - 001
50	1.6840013806 - 020	4.9025641290 - 001
60	1.4407499737 - 023	4.9574482532 - 001
70	1.3525795162 - 026	4.9973009274 - 001
80	1.3598880973 - 029	5.0275558960 - 001
90	1.4411938419 - 032	5.0513085183 - 001
100	1.5924957251 - 035	5.0704519636 - 001
120	2.1402150921 - 041	5.0994061486 - 001
140	3.1649277238 - 047	5.1202657149 - 001
160	5.0211087103 - 053	5.1360089766 - 001
180	8.4067810891 - 059	5.1483127027 - 001
200	1.4687936903 - 064	5.1581930979 - 001
	2.1747581625 - 003	5.1303258448 - 003

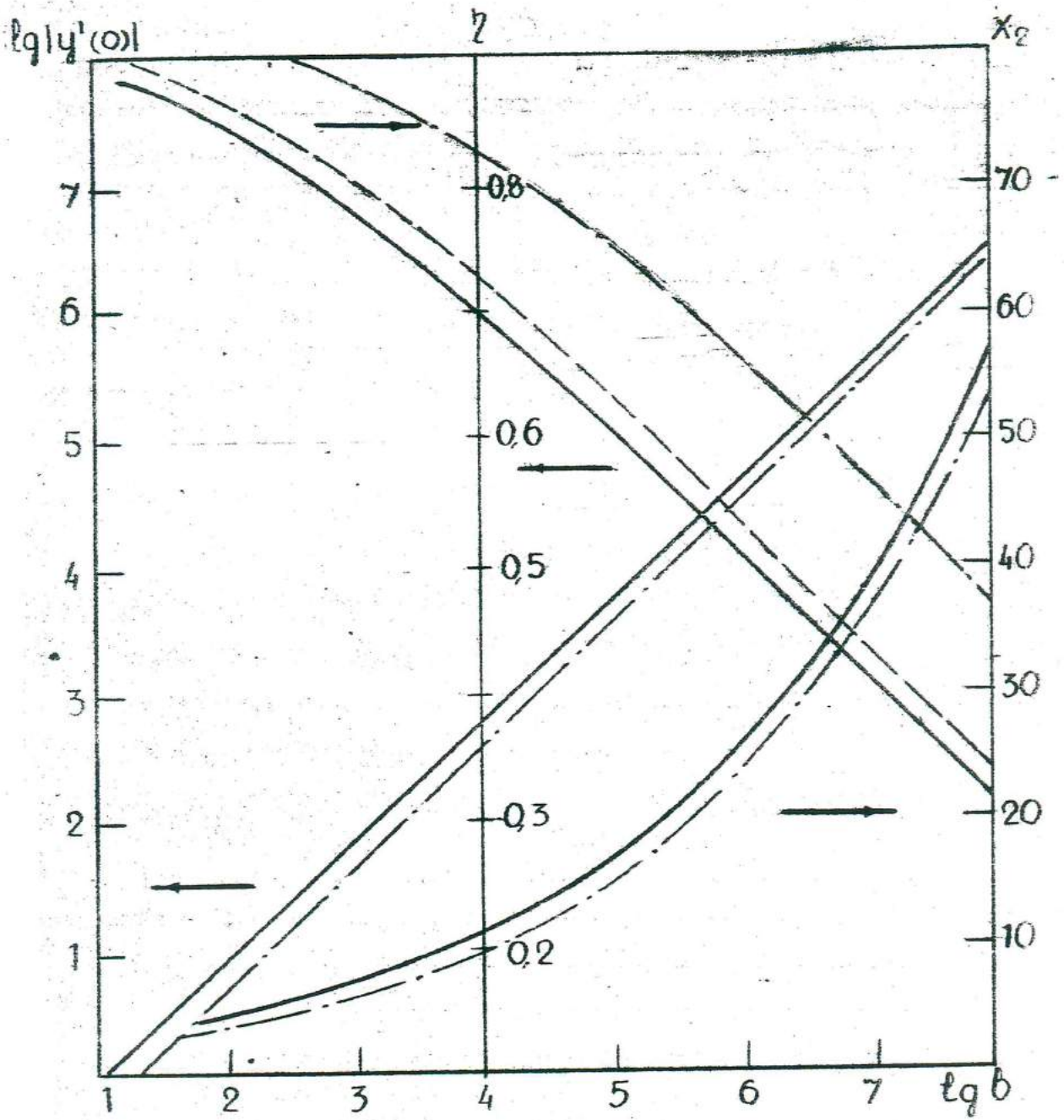


Рис.12. Зависимости $\lg|y'(0)|$, χ_2 и η от $\lg b$.

Сплошные линии - $U_0 = 10$, пунктирно-штриховые - $U_0 = 20$.

ческой эффективности η от параметра f , рассчитанные по формулам (2.2.12)–(2.2.14), (2.28).

В предельных случаях, когда $f \rightarrow 0$ или $f \rightarrow \infty$, из (2.2.13) (2.2.12) легко получить в явном виде зависимость

$$y'(0) \approx \begin{cases} -\frac{f}{v_0} \left[1 - \frac{\alpha}{\beta v_0} \left(\frac{f}{v_0 \beta} \right)^{1/5} \right], & v_0 \gg \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{f}{v_0 \beta} \right)^{1/5} \quad (a) \\ -\beta \left(\frac{f}{\alpha} \right)^{5/6} \left[1 - \frac{v_0 \beta}{\alpha} \left(\frac{\alpha}{f} \right)^{1/6} \right], & \frac{v_0 \beta}{\alpha} \left(\frac{\alpha}{f} \right)^{1/6} \ll 1 \quad (b) \end{cases} \quad (2.2.15)$$

Используя (2.2.15), (2.28) и (2.2.13), можно найти приближенные выражения для $y(0)$, η и χ_2 в пределе больших и малых f :

$$y(0) \approx \begin{cases} \frac{\alpha}{\beta^{4/5}} \left(\frac{f}{v_0} \right)^{4/5} \left[1 - \frac{6}{5} \frac{\alpha}{\beta v_0} \left(\frac{f}{\beta v_0} \right)^{1/5} \right], & v_0 \gg \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{f}{v_0 \beta} \right)^{1/5} \quad (a) \\ f \left[1 - \frac{6}{5} \frac{v_0}{\alpha} \beta \left(\frac{\alpha}{f} \right)^{1/6} \right], & \frac{v_0 \beta}{\alpha} \left(\frac{\alpha}{f} \right)^{1/6} \ll 1 \quad (b) \end{cases} \quad (2.2.16)$$

$$\eta \approx \begin{cases} 1 - \frac{\alpha}{\beta v_0} \left(\frac{f}{v_0 \beta} \right)^{1/5}, & v_0 \gg \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{f}{v_0 \beta} \right)^{1/5} \quad (a) \\ \frac{\beta v_0}{\alpha^{5/6}} f^{-1/6} \left[1 - \frac{v_0 \beta}{\alpha} \left(\frac{\alpha}{f} \right)^{1/6} \right], & \frac{v_0 \beta}{\alpha} \left(\frac{\alpha}{f} \right)^{1/6} \ll 1 \quad (b) \end{cases} \quad (2.2.17)$$

$$\chi_2 \approx \begin{cases} \left(\frac{f}{v_0 \beta} \right)^{1/5} \left[1 - \frac{1}{5} \frac{\alpha}{\beta v_0} \left(\frac{f}{v_0 \beta} \right)^{1/5} \right], & v_0 \gg \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{f}{v_0 \beta} \right)^{1/5} \quad (a) \\ \left(\frac{f}{\alpha} \right)^{1/6} \left[1 - \frac{1}{5} \frac{v_0 \beta}{\alpha} \left(\frac{\alpha}{f} \right)^{1/6} \right], & \frac{v_0 \beta}{\alpha} \left(\frac{\alpha}{f} \right)^{1/6} \ll 1 \quad (b) \end{cases} \quad (2.2.18)$$

Как следует из формул (2.2.15)–(2.2.18) и определения величины y :

$$\lim_{K_0 \rightarrow 0} f(v) = \frac{1}{v} \sqrt{\frac{B_0}{v}}. \quad (2.2.19)$$

что соответствует решению уравнения (2.2.2) в отсутствие стока

частиц за счет химической реакции

$$\lim_{K_0 \rightarrow \infty} \Pi_{\nu_0} = \frac{B_0}{\nu_0} \cdot \lim_{K_0 \rightarrow \infty} f(\nu_0) = 0$$

что соответствует максимальному использованию энергии внешнего источника для осуществления взаимодействия молекул АВ и СД.

Для проверки полученных аналитических зависимостей было выполнено численное решение уравнения (2.2.2) с граничными условиями (2.22)–(2.24). Следует отметить, что численное решение наиболее удобно проводить следующим образом. Задав произвольное значение χ_1 , численно решается уравнение (2.2.2) методом Рунге–Кутты вплоть до $\chi = 0$. Получив, таким образом, $y(0)$ и $y'(0)$, из условия (2.22) находится соответствующее значение ξ . Сравнение показало, что в пределах точности, заданном при численном решении уравнения (2.2.2) (относительная погрешность 10^{-7}) рассчитанные значения $y(0)$ и $y'(0)$ совпадают со значениями, которые следуют из формул (2.2.12)–(2.2.14).

Как было показано в предыдущем параграфе, колебательно-поступательный обмен энергией существенно изменяет картину процесса релаксации ангармонических молекул, реагирующих в возбужденном состоянии, так как дает пороговый характер зависимостям от параметра ξ величин, характеризующих процесс релаксации. К сожалению, в случае, когда $\xi > \xi_n$, получить простые аналитические зависимости для y , $y'(0)$, $y(0)$ и χ_1 с помощью разложения типа (2.2.5), (2.2.8) невозможно, т.к. коэффициенты такого разложения будут являться функциями числа χ_1 . Поэтому необходимо было найти численно решение уравнения (2.2.2) с граничными условиями (2.22)–(2.24) для различных значений параметров ξ , ξ_n .

δ_{V-T} , ν_0 . Соответствующие результаты представлены на рисунках 13–18. Заметим, что, как и в рассмотренном выше случае $\xi_n = 0$,

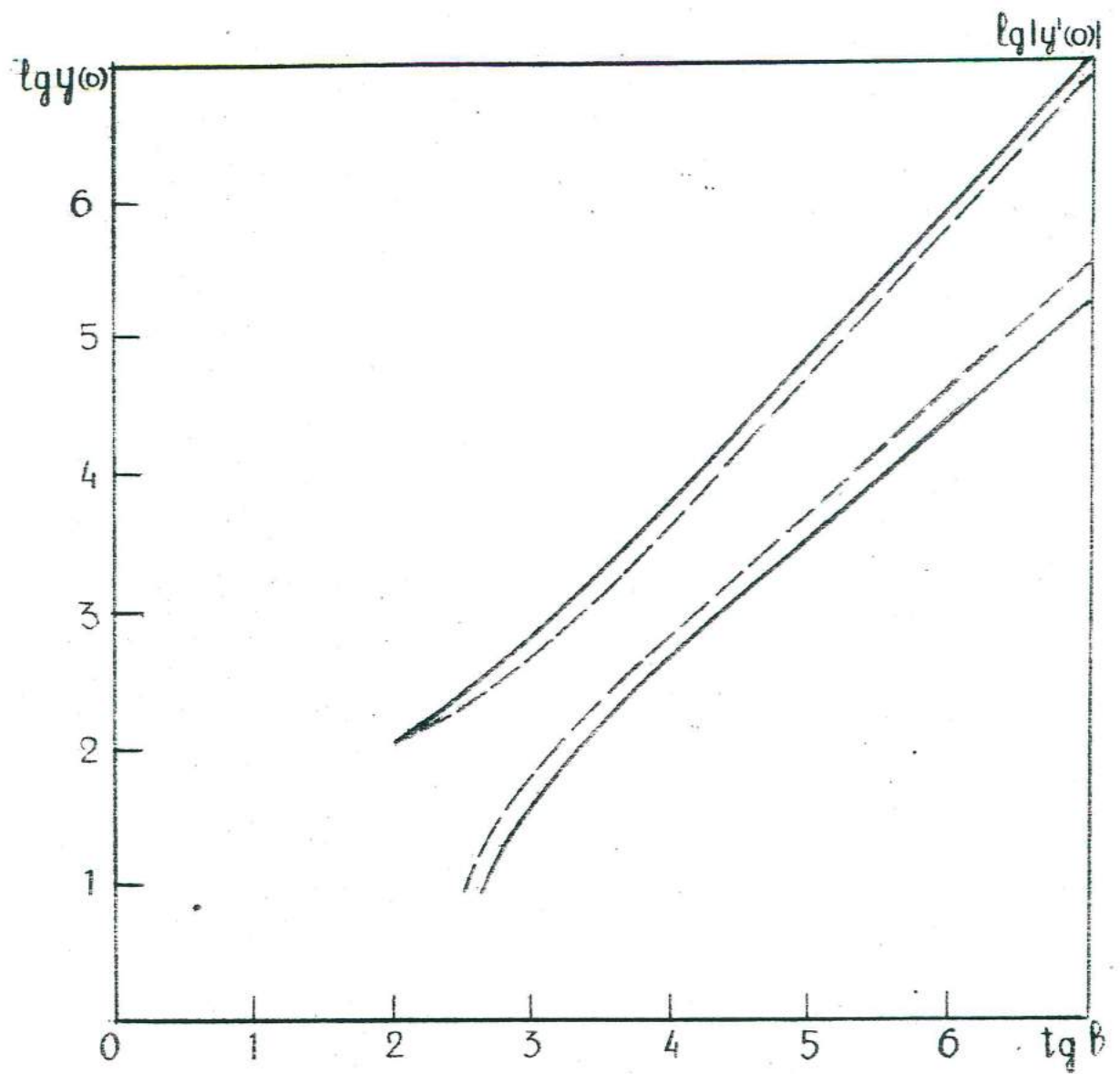


Рис.13. Зависимости $\lg |y'(\omega)|$, $\lg y(\omega)$ от $\lg b$.

Сплошные линии - $\delta_{v-t} = 0,5$, пунктирные - $\delta_{v-t} = 0,25$.

Для всех кривых $b_n = 10^2$, $v_0 = 10$.

уравнение (2.2.2) решалось методом Рунге-Кутты вплоть до $X = 0$, затем из условия (2.22) находилось число θ , соответствующее выбранным значениям X_1 , δ_{V-T} , τ_0 , θ_n . Как видно из рисунка 15, функция $\eta(\theta)$ имеет максимум (как и раньше, в случае, рассматриваемом в предшествующем параграфе). Существование такого экстремума связано с тем обстоятельством, что при высоких значениях параметра θ интенсивный V-V обмен приводит к перекачке энергии на уровень v^{**} , с которого происходит быстрая V-T релаксация. Следует отметить, что, как и раньше, величина $|y'(0)|$ является при этом возрастающей функцией параметра θ .

В случае, когда значения $y(x_0)$ и $y(x_1)$ близки, т.е. когда взаимодействие молекул слабо возмущает функцию распределения $f(v)$, можно найти приближенное решение уравнения (2.2.2).

Действительно, будем искать приближенное решение в виде

$$y(x) = y(x_1) \sum_n a_n \left(\frac{x_1 - x}{x_1} \right)^n, \quad a_0 = 1 \quad (2.2.20)$$

Подставляя (2.2.20) в (2.2.2) нетрудно получить рекуррентную формулу для определения коэффициентов a_n , аналогичную формулам (2.2.9), (2.2.10). Однако, в данном случае коэффициенты a_n зависят от величины X_1 , поэтому не имеет смысла рассчитывать большое количество коэффициентов a_n . Удобнее ограничиться вычислением нескольких первых коэффициентов a_n , сохраняя аналитическую зависимость от X_1 . Первые семь коэффициентов разложения (2.2.20) имеют вид:

$$\begin{aligned} a_0 &= 1, \quad a_1 = 0, \quad a_2 = \frac{1}{2} \Delta, \quad a_3 = -\frac{1}{6} \Delta, \quad a_4 = \frac{1}{48} \Delta^2, \\ a_5 &= -\frac{1}{60} \Delta^2, \quad a_6 = -\frac{1}{48 \cdot 30} \Delta^3 + \frac{1}{360} \Delta^2, \quad a_7 = \frac{1}{30 \cdot 42} \Delta^3 \quad (2.2.21) \\ \Delta &= \frac{X_1^3}{y_1^{3/2}} = X_1^3 \theta_n^{-1/2} \exp(-\delta_{V-T} X_1) \end{aligned}$$

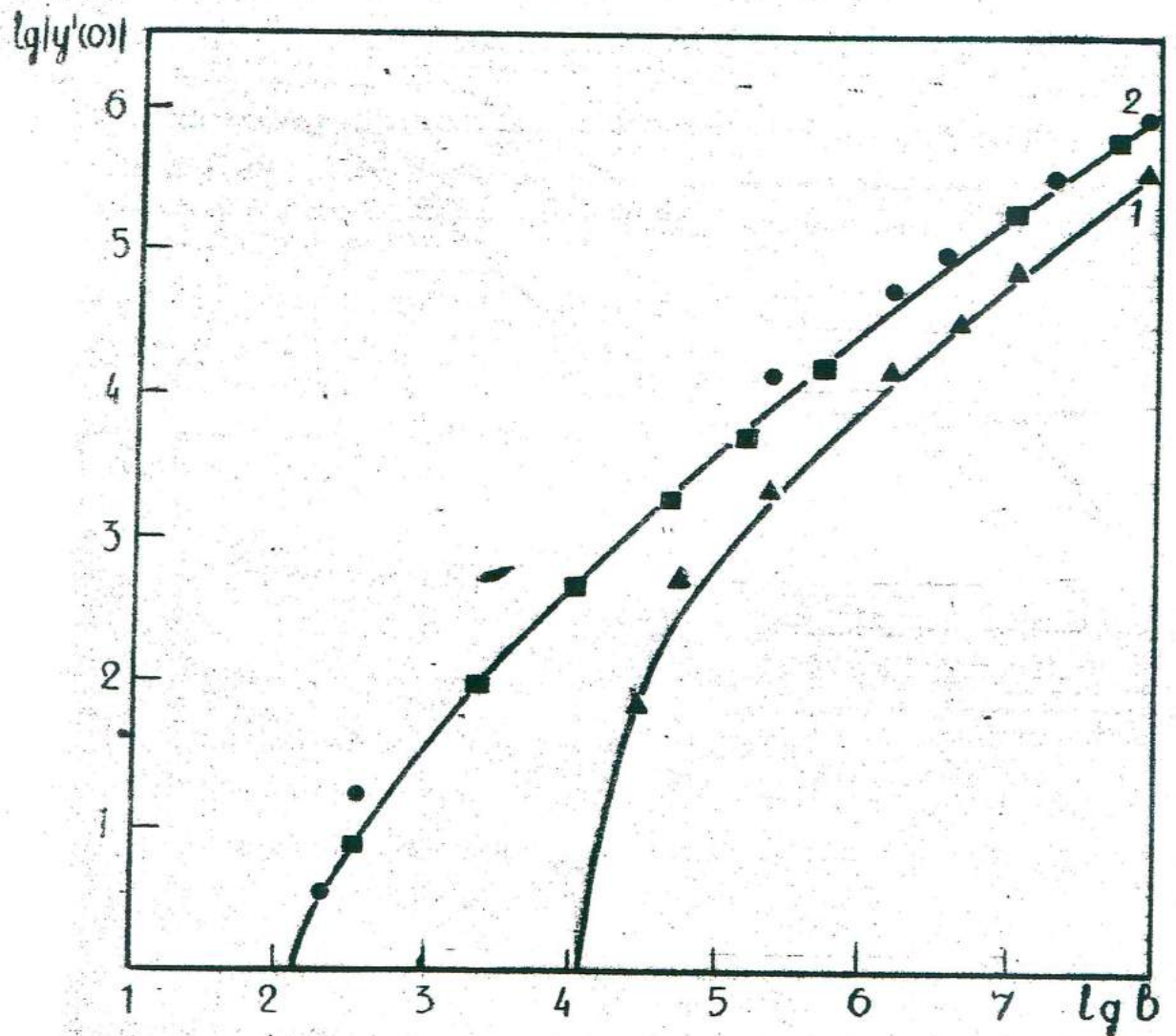


Рис. 14. Зависимость $\psi'(0)(t)$. Кривые 1 - $b_n = 10^4$,
 2 - $b_n = 10^2$, ●, ▲ - результаты расчетов
 по формуле (2.2.25), ■ - результаты расчетов
 по формулам (2.2.22) при $b_n = 10^2$.

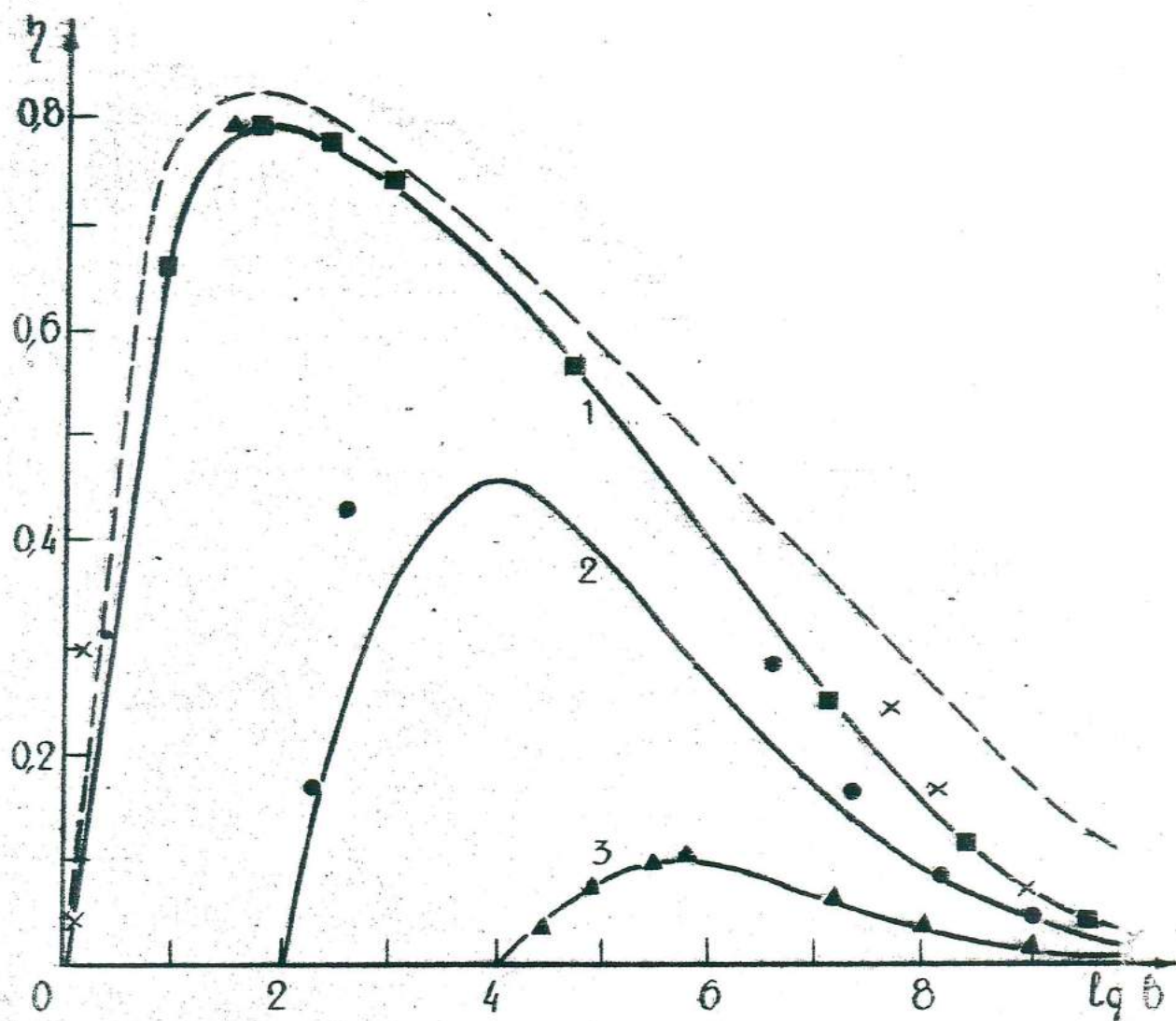


Рис.15. Зависимость $\eta(b)$. Для кривых 1, 2, 3 соответственно $b_n = 10^0; 10^2; 10^4$. Сплошные линии — $\delta_{v-т} = 0,5$; переходные — $\delta_{v-т} = 0,25$; $\times, \bullet, \blacktriangle$ — результаты расчетов по формуле (2.2.27) при $b_n = 10^0; 10^2; 10^4$ соответственно, — результаты расчетов по формуле (2.2.22) при $\blacksquare = 10^0$ для $\delta_{v-т} = 0,5$. Для всех кривых $v_0 = 10$.

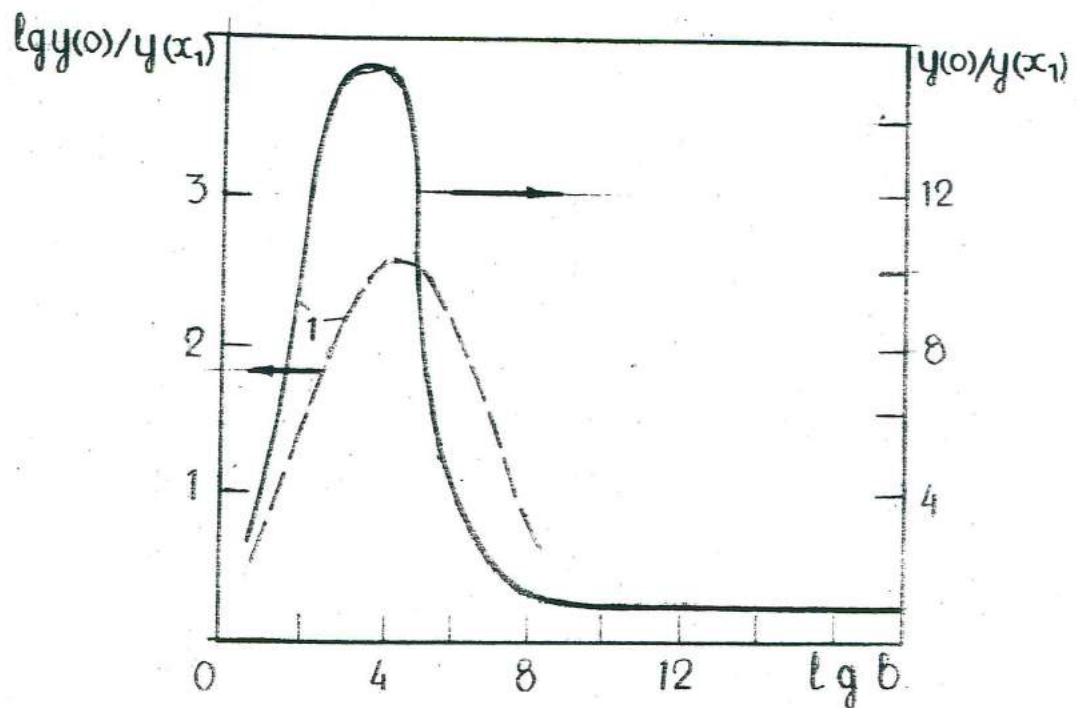


Рис.16. Зависимость $y(0)/y(x_1)(t)$.

Сплошная линия - $\delta_{v-1} = 0,5$;

пунктирная - $\delta_{v-1} = 0,25$.

Для этих кривых $b_n = 10^{-1}$,

$v_0 = 10$.

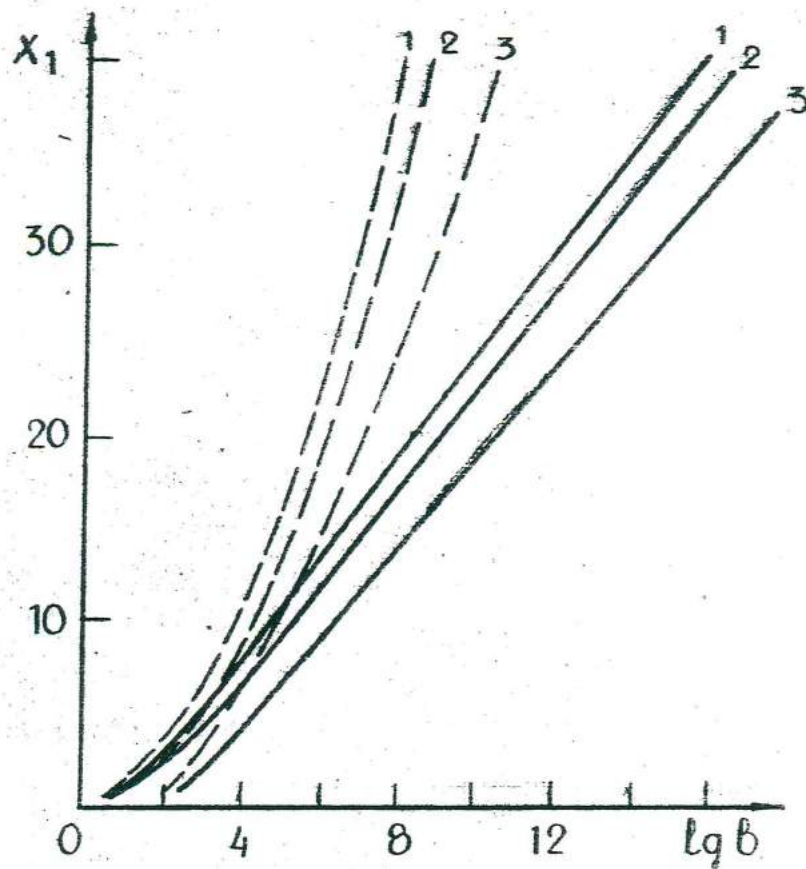


Рис.17. Зависимость $\chi_1(t)$. Сплошные линии - $\delta_{v-1} = 0,5$; пунктирные - $\delta_{v-1} = 0,25$.
Кривые 1 - $b_n = 10^{-1}$, 2 - $b_n = 10^0$.
3 - $b_n = 10^2$. $v_0 = 10$.

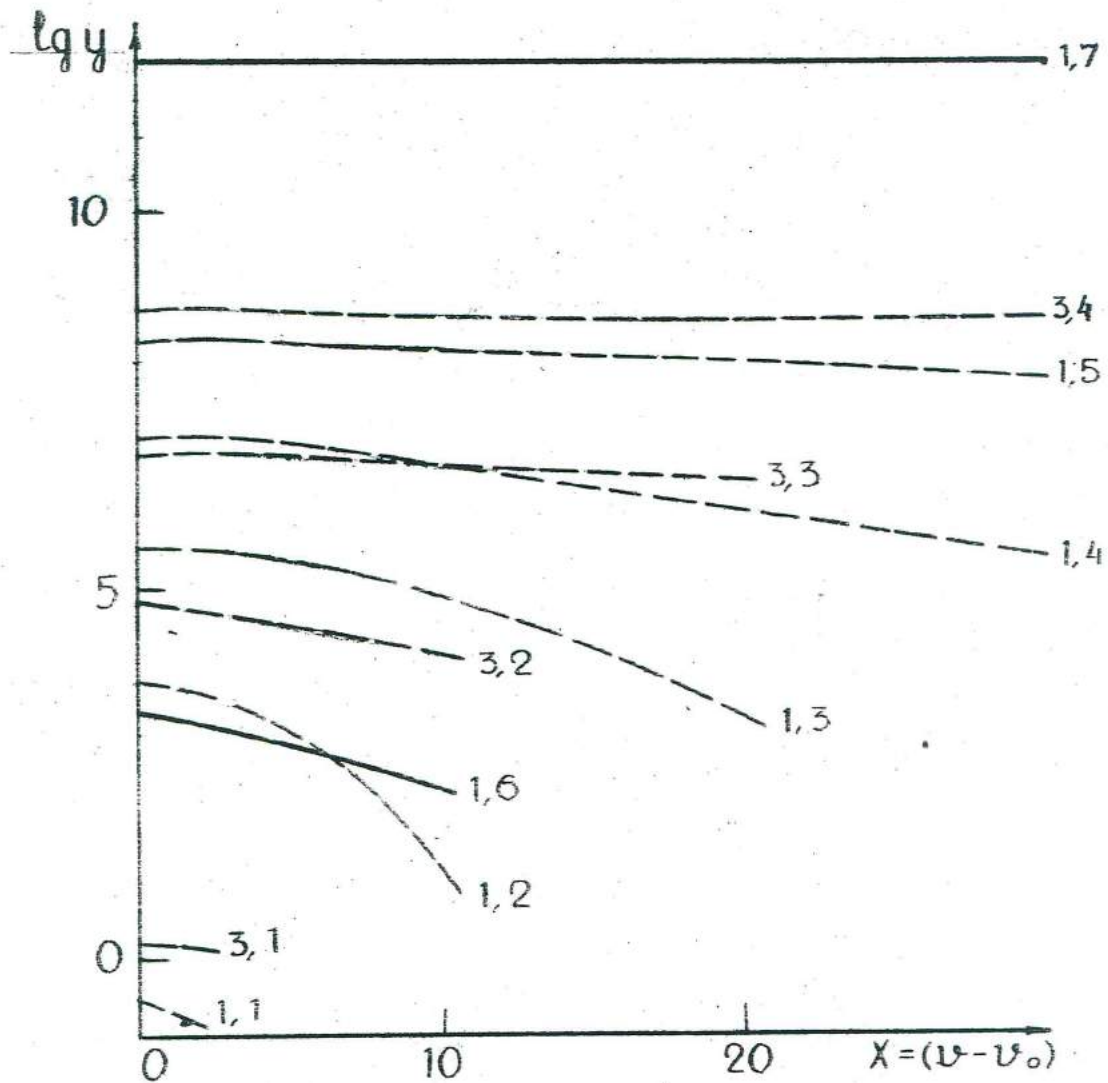


Рис.18. Зависимость $y(v)$. Для кривых (1.1), (1.2), (1.3), (1.4), (1.5) соответственно $\ell = 8,66; 1,55 \times 10^4; 7,75 \times 10^5; 1,45 \times 10^7; 2,98 \times 10^8$. Для кривых (3.1), (3.2), (3.3), (3.4) соответственно $\ell = 2,33 \times 10^2; 1,37 \times 10^5; 1,00 \times 10^7; 5,8 \times 10^8$. Для кривых (1.6), (1.7) соответственно $\ell = 5,98 \times 10^4; 1,08 \times 10^{12}$. Сплошные линии $\delta_{v-\tau} = 0,5$, пунктирные - $\delta_{v-\tau} = 0,25$. Для всех кривых с первым числом равно 1 - $b_n = 10^{-1}$; для кривых с числом 3 - $b_n = 10^2$.

Используя (2.2.21), легко получить

$$y(0) \approx y(x_1) \left[1 + \frac{1}{3} \Delta + \frac{1}{144} \Delta^2 + \frac{1}{180.56} \Delta^3 \right] \quad (2.2.22)$$

$$y'(0) \approx - \frac{y(x_1)}{x_1} \left[\frac{1}{2} \Delta + \frac{1}{60} \Delta^2 + \frac{1}{30.24} \Delta^3 \right]$$

Сравнение значений $y(0)$ и $y'(0)$, вычисленных по формулам (2.2.22), с данными численных расчетов показало, что эти формулы справедливы вплоть до значений $\Delta \approx 4$. При этом ошибка в определении $y'(0)$ не превышает 5%, а ошибка в определении $y(0)$ на порядок меньше. На рисунках 14-15 представлено сравнение кривых, полученных численно и по формулам (2.2.22).

В случае, когда выполняются условия

$$\frac{1}{8\delta_{v-T}^3} b^{-1/2} \ln^3(b/b_m) \ll 3 \quad \frac{\gamma_0 b^{1/2}}{8\delta_{v-T}^2} \ln^2(b/b_m) \ll 1 \quad (2.2.23)$$

из граничных условий (2.22)-(2.24) и (2.2.22) следует

$$y(0) \approx b \cdot y(x_1) \approx b, \quad x_1 \approx \frac{1}{2\delta_{v-T}} \ln(b/b_m) \quad (2.2.24)$$

$$y'(0) \approx - \frac{1}{8\delta_{v-T}^2} b^{1/2} \ln^2(b/b_m) \quad (2.2.25)$$

Заметим, что формулы (2.1.21) и (2.2.25) являются диффузионным аналогом выражения (2.11).

Интересно отметить, что в случае, когда b_m удовлетворяет неравенствам

$$b_m^{1/2} \gg \max \left\{ \frac{2\gamma_0 e^2}{\delta_{v-T}^2}, \frac{\gamma e^{-3}}{\delta_{v-T}^3} \right\} \quad (2.2.26)$$

условие (2.2.23) выполняется при любых значениях параметра b и формулы (2.2.24)-(2.2.25) справедливы во всем диапазоне изменения $b \geq b_m$. При выполнении условий (2.2.23) выражение для

энергетической эффективности реакции (2.1) имеет простой вид

$$\eta = \frac{\sigma_0 \bar{v}^{-1/2}}{8 \delta_{V-T}^2} \bar{v}_n^2 (\bar{v} / \bar{v}_n) \quad (2.2.27)$$

В случае, когда величина $\bar{v}_n$ удовлетворяет неравенствам (2.2.26), формула (2.2.27) является справедливой для всех значений $\bar{v} \geq \bar{v}_n$, что позволяет найти величину $\bar{v}$, соответствующую наиболее выгодному с энергетической точки зрения режиму релаксации:

$$\bar{v} = \bar{v}_n e^4, \quad \eta(\bar{v}) = \frac{2 \sigma_0 e^2 \bar{v}_n^{-1/2}}{\delta_{V-T}^2} \quad (2.2.28)$$

На рисунках 14-15 проводится сравнение результатов численного решения задачи (2.2.2), (2.22)-(2.24) с результатами расчетов по формулам (2.2.24), (2.2.25), (2.2.27). Как видно из рисунков, эти формулы хорошо описывают результаты численных расчетов при больших значениях параметра $\bar{v}_n$.

На рисунке 19 представлены зависимости $\chi'(0)$, η и χ_2 , рассчитанные в соответствии с (2.1.1) и (2.2.1) для случая, когда отсутствует N-T релаксация, и на рисунках 20-21 для случая, когда учитываются V-T потери. Очевидно, существует качественное совпадение между расчетами, соответствующими различным выражениями для константы скорости реакции, однако кривые, полученные с использованием (2.2.1), отражают ситуацию более интенсивного протекания химической реакции. Для значений параметра $\bar{v} \geq \bar{v}_n$ результаты расчетов отличаются мало. Это обусловлено тем, что при таких условиях в реакции участвуют, главным образом, молекулы с колебательными квантовыми числами близкими к $\bar{v}_0$ и обладающими практически линейной зависимостью уровней констант реакции от колебательного квантового числа $\bar{v}$.

Из графиков 19-21 очевидно, что процессы V-T релаксации

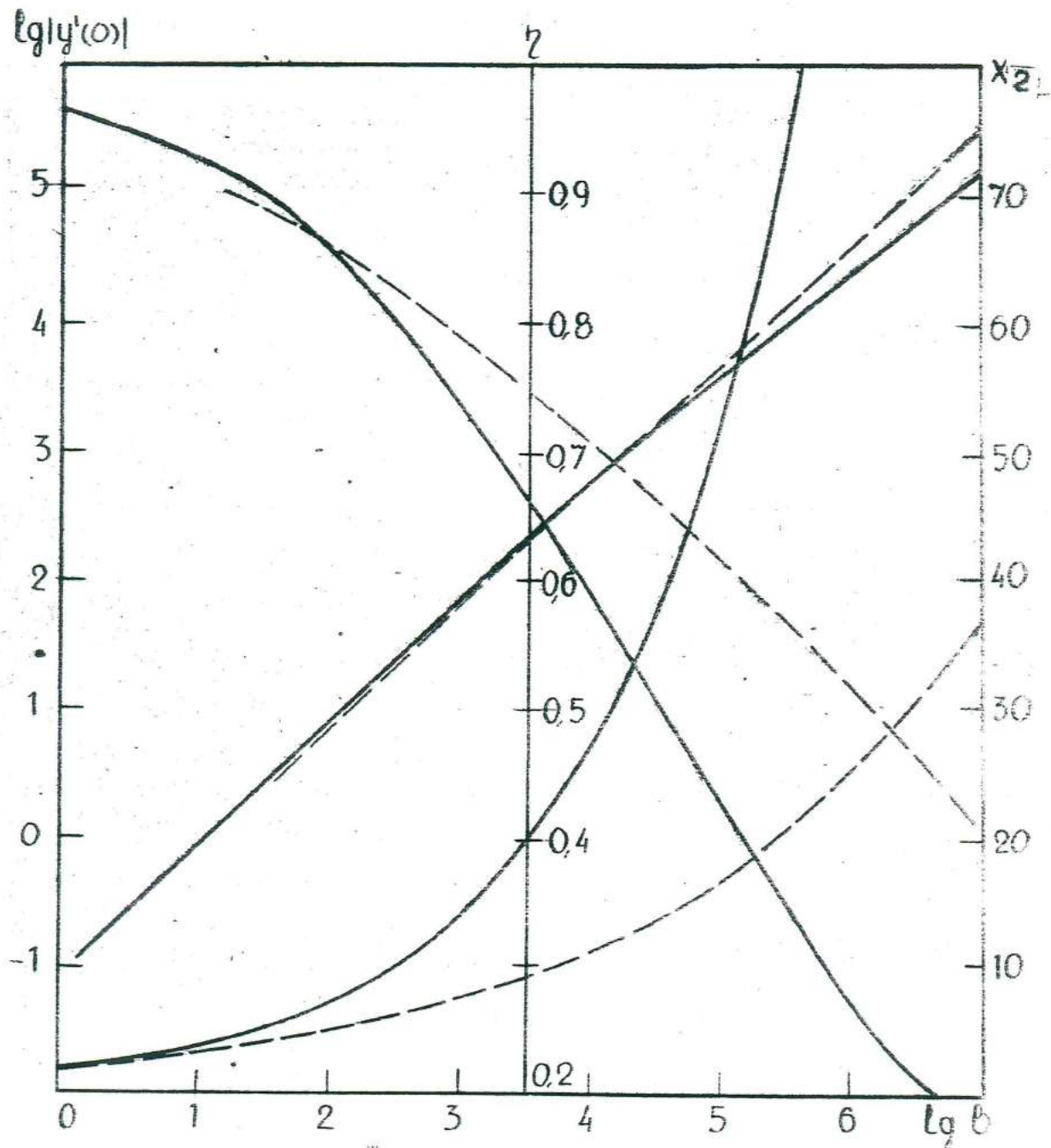


Рис.19. Зависимости $\lg|y'(0)|$, η и x_2 от $\lg b$.

Сплошные линии соответствуют уравнению (2.1.4),
пунктирные соответствуют уравнению (2.2.2). Для
всех кривых $\vartheta_n = 0$, $\vartheta_0 = 10$.

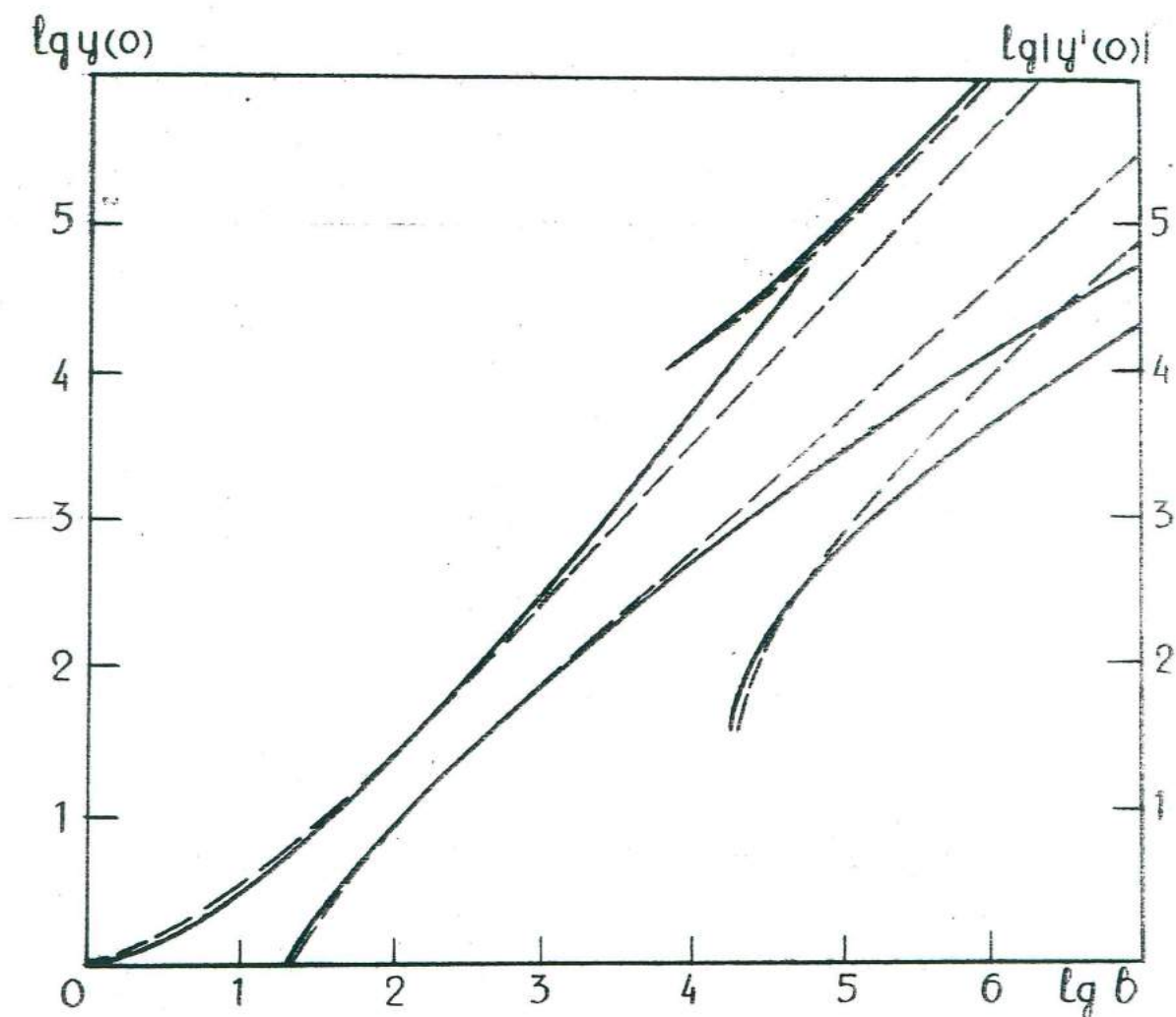


Рис.20. Зависимости $\lg y(0)$, $\lg |y'(0)|$ от $\lg b$.

Сплошные линии соответствуют уравнению (2.1.4),
пунктирные соответствуют уравнению (2.2.2). Для
всех кривых $U_0 = 10$, $\delta_{v-T} = 0,5$.

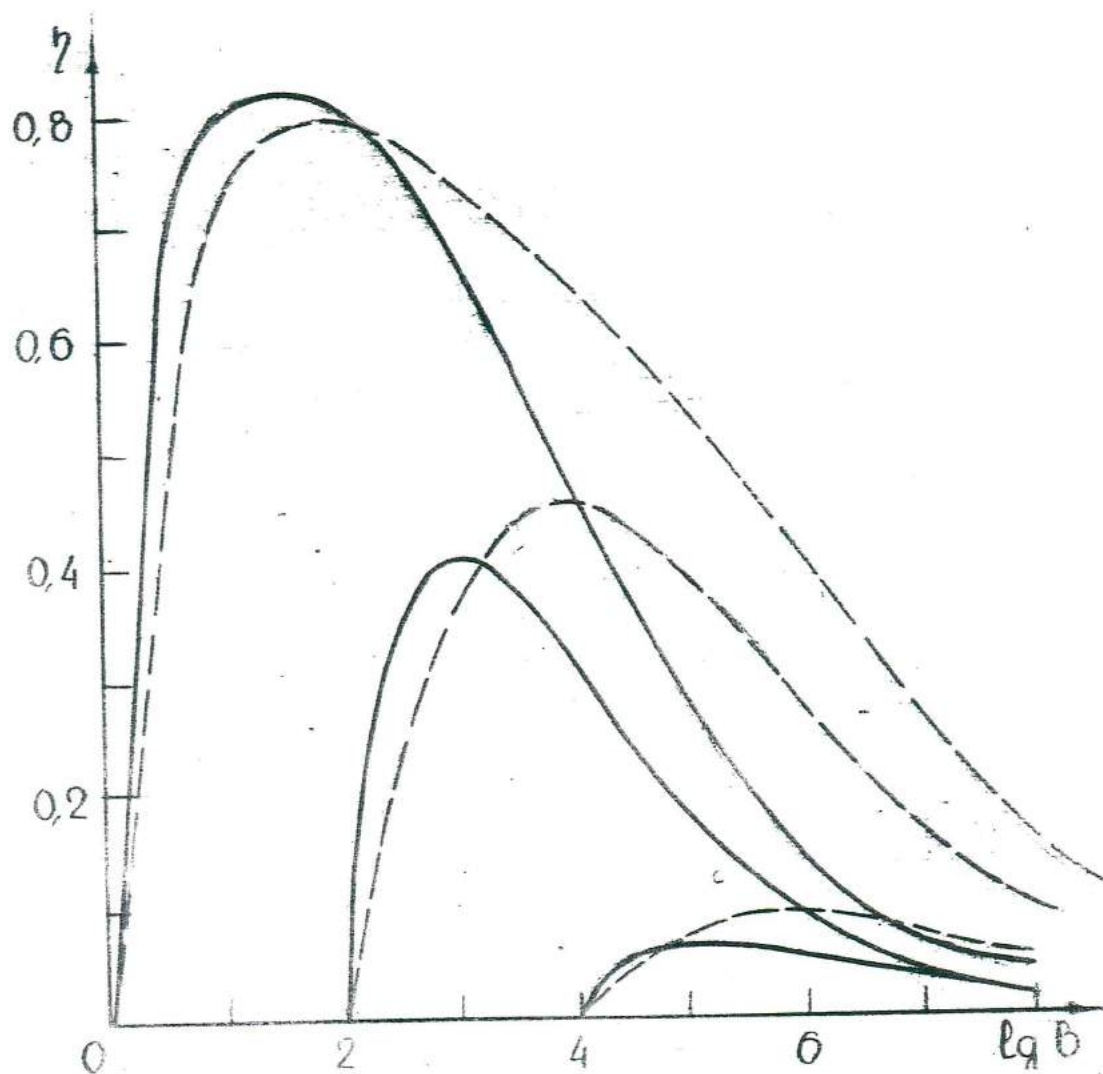


Рис.21. Зависимости $\eta(t)$. Сплошные линии соответствуют уравнению (2.1.4), пунктирные соответствуют уравнению (2.2.2). Для всех кривых $C_0 = 10$, $\delta_{\text{н-т}} = 0,5$.

оказывают значительно большее влияние на К.П.Д. реакции, чем на ее скорость и заселенности колебательных уровней при $t \gg t_n$ для обеих зависимостей (2.1.1) и (2.2.1). Однако, при $t \approx t_n$ становится значительным влияние $V-T$ релаксации и на скорость реакции. Полученное качественное согласие, продемонстрированное на графиках 19-21, дает основания предполагать, что решение задачи колебательной релаксации реагирующих молекул с реальной зависимостью $K(t, T)$ должно сохранять качественные и даже количественные черты решения, полученного с использованием (2.2.1).

Как уже было сказано, рост поступательной температуры обусловлен конкуренцией двух факторов: выделением дефекта энергии при $V-V$ обмене из-за ангармонизма молекул и $V-T$ процессами, однако основную роль в нагреве газа играет $V-T$ релаксация.

Легко оценить скорость нагрева газа из-за $V-T$ релаксации.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{B_0 E_1 [AB] (1-\eta)}{C_p} \quad (2.2.29)$$

где C_p - теплоемкость.

Очевидно, когда химическая реакция протекает эффективно и колебательная энергия расходуется, в основном, через канал химической реакции, поступательная температура возрастает медленно, т.к. η имеет большое значение (особенно при низких t_n , как следует из рис. 19-21); однако, при неэффективном протекании реакции нагрев газа происходит быстро, особенно при больших t ($t > t_n$). Повышение поступательной температуры, в свою очередь, приводит к прекращению реакции, вследствие увеличения t_n , и, поэтому очень важно найти оптимальный режим протекания реакции.

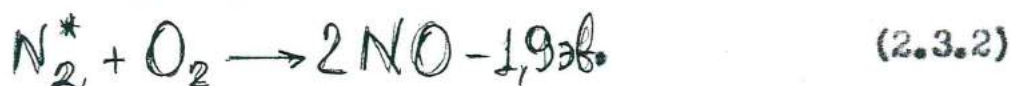
2.3. Колебательная релаксация азота при протекании неравновесной реакции окисления.

Одной из наиболее простых реакций типа (2.1), важных с точки

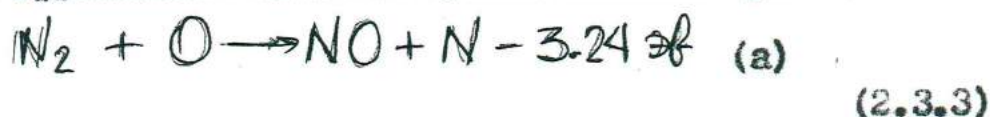
зрения приложений, является реакция окисления молекулярного азота:



имеющая большой практический интерес. Хотя возникновение NO в смеси кислорода с азотом, в принципе, возможно в результате термической бимолекулярной реакции



гораздо более эффективным является цепной механизм реакции:



где лимитирующей стадией является эндоэргическая реакция (2.3.3 (a)), в которой происходит разрыв прочной связи в молекуле азота. В равновесных условиях константа скорости этой реакции имеет очень низкие значения. В таблице 2 приведены некоторые данные равновесной константы скорости реакции (2.3.3 (a)), взятые из работы [76] .

Таблица 2

Температурная зависимость равновесной константы скорости реакции (2.3.3 (a))

T °K	K(T) см ³ /с
500	$1,4 \times 10^{-43}$
1000	$6,5 \times 10^{-27}$
1500	$2,3 \times 10^{-21}$
2000	$1,4 \times 10^{-18}$
2500	$6,5 \times 10^{-17}$
3000	$8,3 \times 10^{-16}$

Несмотря на то, что равновесная константа скорости реакции резко увеличивается с ростом температуры, она не достигает достаточно больших значений по сравнению с обратной ей реакцией и равновесный выход NO очень мал.

Эта картина меняется, когда в реакции (2.3.3 (а)) участвуют возбужденные молекулы азота, поскольку эффективность колебательных степеней свободы в преодолении активационного барьера E_a этой реакции близка к единице [52]. Как уже было сказано, константа скорости реакции экспоненциально растет с ростом колебательного квантового числа v вплоть до $v \approx v_0$ и при $v > v_0$ она характеризуется зависимостью (2.2.1).

При определении К.П.Д. синтеза окиси азота по механизму (2.3.3) надо учитывать, что энергия, выделяющаяся в продуктах экзотермической реакции (2.3.3 (б)), не может использоваться в полезных каналах реакции и превращается в тепло. Следовательно, отношение между К.П.Д. цепного механизма синтеза NO и η будет

$$\text{КПД} = \eta_{\text{хим}} \eta \times 100 \quad (2.3.4)$$

где $\eta_{\text{хим}} \approx 0,5$ [77].

В последние годы появился ряд теоретических [37, 48, 52, 71-74, 77, 80] и экспериментальных [81-86] работ, посвященных исследованию электроионизационного метода окисления азота. Эти работы направлены на улучшение энергетической эффективности процесса окисления азота в плазме газового разряда. Такое улучшение основано на использовании В.Ч. и С.В.Ч. разрядов и несамостоятельного разряда, поддерживаемого высокопоточным релятивистским электронным пучком. Такие методы возбуждения молекул позволяют при электронной температуре $T_e = 1-3$ эв вкладывать в колебательные степени свободы молекул практически всю энергию электронов и,

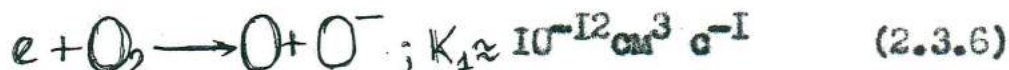
следовательно, они способны создать сильные неравновесные условия.

Процессы V-T релаксации возбужденных молекул азота в электроионизационном методе окисления азота проходят при столкновениях N_2-N_2 , N_2-O_2 , N_2-O , откуда в определении β_n параметр $P_{1,0}$ имеет вид

$$P_{1,0} \approx P_{1,0}^{N_2-N_2} [N_2] + P_{1,0}^{N_2+O_2} [O_2] + P_{1,0}^{N_2-O} [O] \quad (2.3.5)$$

где $P_{1,0}^{N_2-N_2}$, $P_{1,0}^{N_2-O_2}$, $P_{1,0}^{N_2-O}$ - соответствующие скорости V-T релаксации N_2 при столкновениях с N_2 , O_2 , O .

Механизм образования атомарного кислорода зависит от условий, при которых происходит процесс окисления азота. В случае электроионизационного синтеза, атомарный кислород образуется, в основном, при диссоциативном прилипании [79] :



Из процессов, приводящих к гибели атомарного кислорода, пока не происходит значительного накопления NO, основным является процесс образования озона [79] :



Считая, что существует квазистационарный режим между (2.3.6) и (2.3.7), для концентрации атомов кислорода можно получить оценку [77] :

$$[O] = \frac{n_e}{[N_2]} \frac{K_1}{K_2} \quad (2.3.8)$$

Для типичных значений $n_e/[N_2]$ в газовом разряде из (2.3.8) получается $[O] \sim 10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Скорость V-T релаксации N_2 на O превышает скорость релаксации N_2 на N_2 и O_2 , следовательно, при концентраци-

ях атомарного кислорода, полученных из формулы (2.3.8), надо ожидать, что $V-T$ релаксация возбужденных молекул азота происходит на O :

$$P_{1,0} \approx P_{1,0}^{N_2-O} [O] \quad (2.3.9)$$

Из (2.3.9) и определения f_n видно, что f_n не зависит от концентрации атомарного кислорода

$$f_n = \left(\frac{P_{1,0}^{N_2-O} (v_0 + 1)}{K_{v_0+1} \delta_{V-T}} \right)^2 \exp(2 \delta_{V-T} v_0) \quad (2.3.10)$$

В случае возбуждения колебаний молекул в электрическом разряде, поток поступающих квантов в систему B_0 можно представить в виде

$$B_0 = \frac{W \eta_v}{E_1 [N_2]} \quad (2.3.11)$$

где W - мощность, вкладываемая в единицу объема в разряде, η_v - доля энергии, идущая на возбуждение колебаний молекул N_2 . В большинстве экспериментов по окислению азота в электрических разрядах газ движется и поглощает энергию электронов во время прохождения активной зоны. Химическая реакция протекает за счет этой энергии даже в пассивной зоне, пока колебательная температура превышает определенное минимальное значение, при котором поток квантов $V-V$ обмена сравнивается с потоком квантов, обусловленным $V-T$ релаксацией при $v = v_0$.

При сильных отклонениях от равновесия, характерных для этих систем, заселение высоких уровней в случае импульсных возбуждений требует выполнения условия [40-41] :

$$E_0 > \bar{E}_T = \frac{1}{\exp(4,6 \sqrt{\frac{E}{T}}) - 1} \quad (2.3.12)$$

Исходный запас квантов в импульсе можно представить в виде

$$\epsilon_0 = \frac{Q \eta_v}{E_1 [N_2]} \quad (2.3.13)$$

где Q — энергия в импульсе, вкладываемая в единицу объема.

Из (2.3.12) и (2.3.13) легко получить выражение

$$\frac{Q}{P_{N_2}} > \frac{E_1}{KT \eta_v} \frac{1}{\exp(4.6 \sqrt{\frac{\Delta E}{T}}) - 1} \quad (2.3.14)$$

где P_{N_2} — парциальное давление азота, K — постоянная Больцмана.

Из (2.3.14) видно, что соотношение между необходимой вкладываемой энергией для получения больших заселенностей на высоких колебательных уровнях и давлением газа зависит только от температуры и характеристики молекулы. В таблице 3 приводятся численные значения отношения (2.3.14) при разных температурах для азота.

Таблица 3

T	1000	800	500	300	°K
$\frac{E_1}{KT \eta_v} \frac{1}{\exp(4.6 \sqrt{\frac{\Delta E}{T}}) - 1}$	0,39	0,42	0,48	0,53	Дж/см ³ атм

В работе [83] значение параметра $\frac{Q}{P_{N_2}} = 0,1$ Дж/см³ атм, ниже указанных в таблице, что объясняет низкий К.П.Д. и концентрацию NO, полученные в эксперименте.

В работах [82, 84] при разных давлениях молекулярного азота достигается значение $\frac{Q}{P_{N_2}} \approx 0,45$ Дж/см³ атм, начиная с которого эффективно происходит окисление азота, что согласуется с данными таблицы 3.

Хотя окисление азота в условиях импульсной накачки энергии является нестационарным процессом, можно проводить определен-

ное сравнение с нашей стационарной теорией, считая процесс релаксации квазистационарным.

К.П.Д. в импульсных экспериментах определяется как соотношение между энергией, идущей в канал химической реакции, и всей поглощаемой энергией на единицу объема.

$$\text{КПД} = \frac{Q_{\text{реакц.}}}{Q} \times 100 \quad (2.3.15)$$

Из (2.3.4) и (2.28) легко найти

$$\eta_{\text{в}} \eta = \frac{W_{\text{реакц.}}}{W} \times 100, \quad (2.3.16)$$

где $W_{\text{реакц.}}$ — мощность, идущая в канал реакции. Умножая числитель и знаменатель на интервал времени Δt , в течение которого происходила реакция, получаем соотношение между энергиями:

$$\eta_{\text{в}} \eta = \frac{\bar{Q}_{\text{реакц.}}}{Q} \times 100, \quad (2.3.17)$$

Если интервал времени таковой, что $\bar{Q} = Q$, можно ожидать, что $\bar{Q}_{\text{реакц.}} \approx Q_{\text{реакц.}}$, так как количество энергии, релаксирующей за счет $V-T$ процессов при этих условиях зависит только от температуры газа. Тогда

$$\frac{W_{\text{реакц.}}}{W} \Leftrightarrow \frac{\bar{Q}_{\text{реакц.}}}{\bar{Q}} \Leftrightarrow \frac{Q_{\text{реакц.}}}{Q}.$$

и график зависимости $\eta_{\text{в}} \eta$ от $\bar{Q}/Q_{\text{вн}}$ будет близким к графику зависимости К.П.Д. реакции от Q/Q_{min} , где Q_{min} — необходимый энерговклад для начала химической реакции.

В работе [82] изложены результаты экспериментов по окислению азота в объемном тлеющем разряде с релятивистским электронным пучком при давлении 1 атм и показано, что энергозатраты на образование одной молекулы NO падают с ростом вложенной в газ энергии, что согласуется с нашей теорией, которая указывает на увеличение К.П.Д. с ростом мощности накачки. На рисунке 22 пока

зано сравнение данных экспериментов работ [81,83,84] с кривой, полученной из наших расчетов. Сравнение проводится для $\theta_{\text{т}} = 10^2$ и $\theta_{\text{т}} = 3 \times 10^2$, поскольку расчеты по формуле (2.3.10) дают для следующие значения:

Таблица 4

Т (°К)	1000	500	300
	360	202	130
	2,55	2,30	2,11

а в условиях экспериментов ^{84 85}[24,25] согласно оценкам [84,85] $T \approx 700-900$ °К.

Из графика видно хорошее качественное и количественное совпадение теоретической кривой с экспериментальными данными, полученными при разных условиях (в [81] эксперименты проводили в СВЧ разряде с мощностью 0,5-1,5 МВт, при давлениях 400-500 тор, в [83] и [84] эксперименты проводились в тлеющих разрядах с РЭИ при давлении 1 атм, но с разными соотношениями между концентрациями азота и кислорода и с разными энергиями, вкладываемыми в газ.

Условия работы [85] близки к стационарному режиму возбуждения, поскольку газ не прокачивается. На графике 22 представлены данные этой работы и продемонстрировано неплохое согласие с результатами наших расчетов. В этой же работе [85] найдено, что скорость наработки NO равна

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} \approx 0,7 \times 10^{21} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1} \quad (2.3.18)$$

Из выражений (2.26) и определения параметра $y(d)$ легко найти (при выполнении соответствующего условия)

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} \approx 0,8 \times 10^{21} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1} \quad (2.3.19)$$

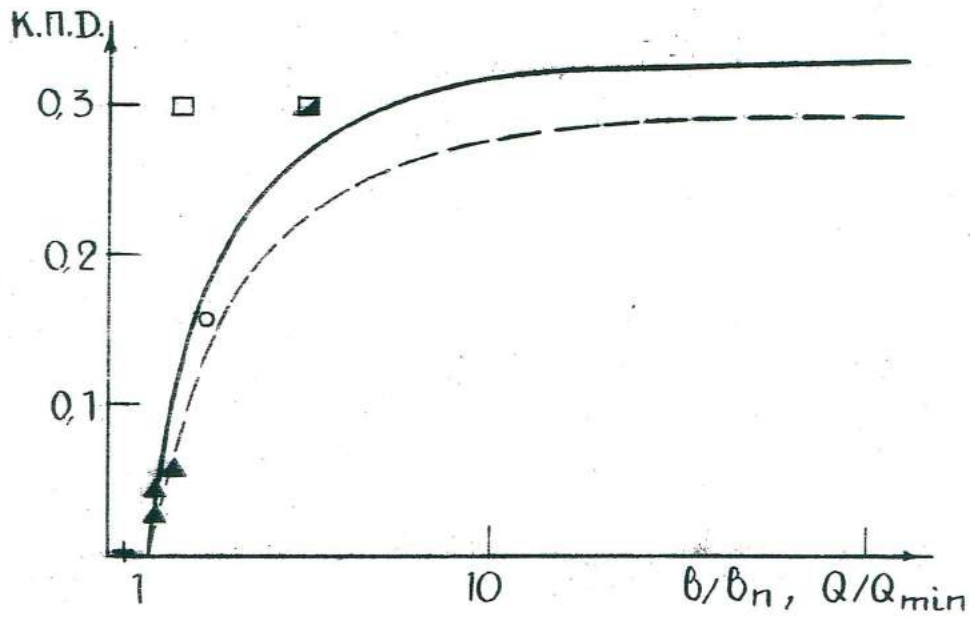


Рис. 22. Зависимость КПД реакции (2.3.3) от соотношения v/v_n (для стационарного возбуждения) и Q/Q_{min} (для экспериментов с импульсной накачкой). Представлены результаты экспериментов работ + - [83] ; ▲ - [84] ; ○ - [81] ; □ , ■ - [85] . Для □ - $v_n = 3,6 \times 10^2$; для ■ - $v_n = 10^2$. Сплошная линия соответствует $v_n = 10^2$, $\delta_{v-1} = 0,1834$; пунктирная - $v_n = 3 \times 10^2$, $\delta_{v-1} = 0,205$.

Значение (2.3.19) хорошо согласуется с (2.3.18). При этом для константы скорости реакции (2.3.3 (а)) из (2.5) получается $k(T \approx 10^3 \text{ } ^\circ\text{K}) \sim 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, которая превышает на несколько порядков равновесную константу скорости реакции (см. таблицу 2).

3. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ АНГАРМОНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ, РЕАГИРУЮЩИХ В ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ, В УСЛОВИЯХ СЛАБОГО КВАЗИСТАЦИОНАРНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ

3.1. Колебательная релаксация реагирующих ангармонических молекул в отсутствие $V-T$ процессов.

Рассмотрим сейчас случай, когда реакция (2.1) происходит при слабых отклонениях от равновесия, т.е. когда колебательная температура лишь незначительно превышает поступательную и выполняется соотношение, обратное (2.1.17). Такие условия создаются, например, в электрических разрядах при малых мощностях накачки. При этих условиях, как мы уже видели, поток населенностей, обусловленный нерезонансным $V-V$ обменом, в диффузионном приближении имеет вид (1.3.7):

$$\Gamma(v,t) = -\bar{v} v e^{-\delta v + v v} f_T(v) \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{f(v,t)}{f_T(v)} \right)$$

Используя (1.3.7) для вычисления потока, обусловленного $V-V$ обменом, в стационарных условиях систему (2.4) можно привести к виду

$$\begin{aligned} \Gamma(v) &= - \left[D(v) f_T(v) \frac{d}{dv} \left(\frac{f(v)}{f_T(v)} \right) + P_{1,0} v e^{\delta v - v v} f(v) \right] = \\ &= - \int_{v_i}^{v_f} K(v,T) [CD] f(v') dv' , \quad v \gg v_i \end{aligned} \quad (3.1.1)$$

где $D(v) = \bar{v} v e^{-\delta v + v v}$ и $K(v,T)$ определяется зависимостью (2.2.1). При выводе (3.1.1) предполагалось, что $v_T \sim v_f$, т.е. что процесс химической реакции целиком происходит в области нерезонансного $V-V$ обмена. Однако, как будет показано ниже, из-за обеднения населенностей верхних уровней в результате химичес-

кой реакции для описания процесса релаксации в рассматриваемых условиях, не является необходимым выполнение условия $\nu_T \sim \nu_F$.

Согласно (2.2.1), при $\nu \leq \nu_0$ поток населенностей, идущий в химическую реакцию, имеет постоянное значение, что позволяет найти решение уравнения (3.1.1) в случае, когда мощность внешнего источника не нарушает триноровскую функцию распределения нижних уровней и можно положить

$$f(\nu_i) = f_T(\nu_i) .$$

При этом решение для области $\nu \leq \nu_0$ имеет вид

$$h(\nu) = \exp - \frac{P_{1,0}}{\delta \nu} (e^{\delta \nu} - e^{\delta \nu_i}) \left[1 - \prod_{\nu_0+1}^{\nu} \times \right. \\ \left. \times \int_{\nu_i}^{\nu'} \frac{\exp \int_{\nu_i}^{\nu''} \frac{P_{1,0} \nu'' e^{\delta \nu''}}{\mathcal{D}(\nu'')} d\nu''}{\mathcal{D}(\nu') f_T(\nu')} d\nu' \right] \quad (3.1.2)$$

где $\prod_{\nu_0+1}^{\nu} = \int_{\nu_0+1}^{\nu} \bar{K}(\nu, \tau) f(\nu) [\mathcal{D}] d\nu$, $h(\nu) = f(\nu)/f_T(\nu)$ и $\delta = \delta_{\nu-\nu} + \delta_{\nu-T}$.

Формула (3.1.2) показывает, что отклонение функции распределения от триноровской происходит из-за одновременного действия ν - T релаксации и химической реакции. Естественно, при выполнении условия

$$\frac{P_{1,0}}{\nu} > \delta (e^{\delta \nu_0} - e^{\delta \nu_i})^{-1}$$

химическая реакция не протекает эффективно из-за сильного обеднения колебательных уровней с номерами $\nu \geq \nu_0$ за счет ν - T процессов. При низких поступательных температурах выполняется условие

$$\frac{P_{1,0}}{\nu} \ll \delta (e^{\delta \nu_0} - e^{\delta \nu_i})^{-1} , \quad (3.1.3)$$

и процессами ν - T релаксации можно пренебречь. Тогда выражение

(3.1.2) примет простой вид:

$$h(v) = 1 - \frac{\prod(v_0+1) I(v_i, v)}{v} \quad v \leq v_0 \quad (3.1.4)$$

где $I(v_i, v) = \int_{v_i}^v \frac{dv'}{v' e^{-\delta v - v' f(v')}} f(v')$

Когда частота скорости химической реакции очень велика в качестве граничного условия для функции распределения можно использовать условие

$$f(v_0+1) = 0 \quad (3.1.5)$$

Нетрудно доказать, что при слабых отклонениях от равновесия, когда выполняется (3.1.4)–(3.1.5) выражение (2.14) для потока населенностей не изменяется:

$$\prod(v_0+1) = \frac{B_0}{v_0+1} \quad (3.1.6)$$

Из (3.1.4)–(3.1.6) нетрудно найти выражение, связывающее колебательную температуру с мощностью накачки внешнего источника.

$$\frac{B_0}{v} = \frac{v_0+1}{I(v_i, v_0+1)} \quad (3.1.7)$$

При этом максимальный выход молекул в реакцию будет определяться выражением:

$$\frac{d[AC]}{dt} \max = \frac{B_0}{(v_0+1)} [AB] \quad (3.1.8)$$

На графике 23 представлена зависимость B_0/v от колебательной температуры при разных поступательных температурах для случая реакции окисления азота. Здесь параметры v_0 , T и T_1 удовлетворяют условию

$$\frac{T}{T_1} \gg \frac{2\Delta E}{E_1} (v_0+1),$$

которое обеспечивает преимущество механизма нерезонансного $V-V$

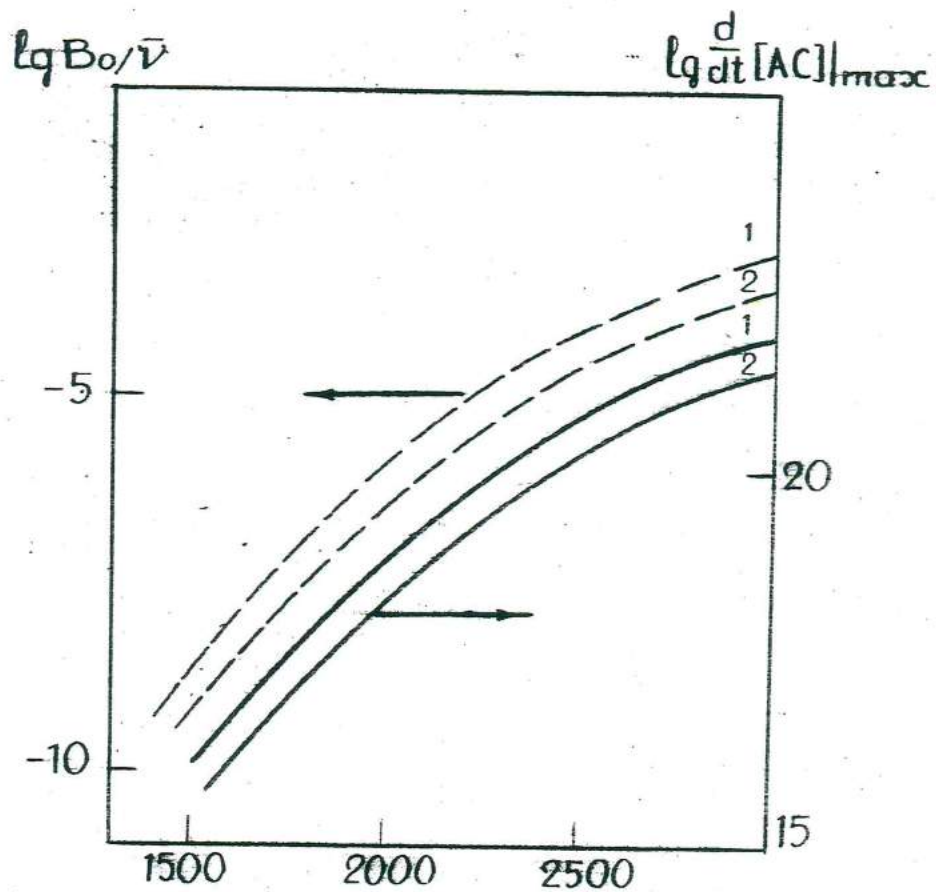


Рис. 23. Зависимости $\lg B_0/\bar{\nu}$ и $\lg \frac{d}{dt}[AC]_{\max}$ от колебательной температуры. Для кривых 1 - $T = 500^\circ\text{K}$, для кривых 2 - $T = 800^\circ\text{K}$.

обмена в области колебательных квантовых чисел вплоть до v_0+1 . Видно, что быстрый рост функции $I(v_i, v)$ с уменьшением колебательной температуры обуславливает падение величины B_0/v . Конечно, как следует из (3.1.8), при этом падает и скорость образования продукта реакции. На графике 23 представлена зависимость максимальной скорости образования продукта реакции окисления азота при разных поступательных температурах для концентрации азота $[N_2] = 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Заметим, что, несмотря на падение величины $\frac{d[NO]}{dt} \Big|_{\max}$, самая низкая частота реакции для случаев, представленных на графике превосходит равновесную частоту реакции на 4 порядка (см. таблицу 2). При относительно высоких колебательных энергиях можно получить и высокие значения скорости накопления продукта реакции, сравнимые со значениями, полученными в режиме сильного отклонения от равновесия. Когда частота химической реакции сравнима с частотой $V-V$ обмена, условие (3.1.5) не справедливо. Функция распределения молекул по колебательным уровням для $v \gg v_0$ отлична от нуля и имеет экспоненциальный вид. При этом в пренебрежении $V-T$ релаксацией уравнение (3.1.1) принимает вид:

$$D(v) f_T(v) \frac{d}{dv} \left(\frac{f(v)}{f_T(v)} \right) = -\bar{K}(v, T) [CO] f(v), \quad v \geq v_0+1 \quad (3.1.9)$$

Решение уравнения (3.1.9) с учетом (3.1.4) имеет вид:

$$f(v) = f_T(v) \left[1 - \frac{\Gamma(v_0+1)}{v} I(v_i, v) \right], \quad v \leq v_0+1 \quad (a)$$

$$\Gamma(v_0+1) = \int_{v_0+1}^{\infty} \bar{K}(v', T) [CO] f(v') dv' \quad (b) \quad (3.1.10)$$

$$f(v) \approx f_T(v) \frac{f(v_0+1)}{f_T(v_0+1)} \exp - \frac{[CO]}{v} \int_{v_0+1}^{\infty} \frac{\bar{K}(v', T)}{v'} e^{\delta v - v_0'} dv', \quad v \geq v_0+1 \quad (в)$$

$$f(v_0+1)/f_T(v_0+1) = \left[1 + \frac{I(v_i, v_0+1)}{v} \int_{v_0+1}^{\infty} \bar{K}(v', T) f_T(v') \exp - \frac{[CO]}{v'} \int_{v_0+1}^{\infty} \frac{\bar{K}(v'', T)}{v''} e^{\delta v - v_0''} dv'' \right]^{-1}$$

Используя для $\bar{K}(v, T)$ зависимость (2.2.1), выражение (3.1.10. (в)) можно привести к виду

$$f(v) \approx f_T(v) \frac{f(v_0+1)}{f_T(v_0+1)} \exp - \left[\frac{K_{v_0+1}[CO]}{\bar{v}(v_0+1)} e^{\delta_{v,v}} H(v) \right], \quad v \gg v_0+1 \quad (3.1.11)$$

где $H(v) = \frac{(v-v_0 - 1/\delta_{v,v})}{\delta_{v,v}} \left[1 + e^{-\delta_{v,v}(v-v_0-1)} \frac{(1-\delta_{v,v})}{(v-v_0 - 1/\delta_{v,v})\delta_{v,v}} \right]$.

Отношение $K_{v_0+1}[CO]/\bar{v}(v_0+1)$, содержащееся в (3.1.11), зависит от сорта сталкивающихся частиц, температуры и соотношения между концентрациями молекул CD и AB. Из (3.1.11) легко видеть, что в случае, когда выполняется неравенство

$$e^{\delta_{v,v}(v_0+2)} H(v_0+2) \gg \frac{\bar{v}(v_0+1)}{K_{v_0+1}[CO]}, \quad (3.1.12)$$

выражение (3.1.11) предсказывает сильное обеднение колебательных уровней $v \gg v_0$ по сравнению с населенностью, соответствующей триноровской функции распределения. При этом уравнение (3.1.9) описывает химическую реакцию даже, когда $v_T \sim (v_0+2)-(v_0+3)$. Надо отметить, что, например, для реакции окисления азота при 10^3 °K условие (3.1.12) выполняется, если $[N_2]/[O] < 10$. Имея в виду (3.1.11), систему (3.1.10) можно представить в виде:

$$f(v) = f_T(v) \left[1 - \frac{\Pi(v_0+1)}{\bar{v}} I(v, v) \right], \quad v \leq v_0+1(a)$$

$$\Pi(v_0+1) = \bar{K}_0 \frac{f(v_0+1)}{f_T(v_0+1)} \int_{v_0+1}^{v_T} v'(v'-v_0) f_T(v') \bar{H}(v') dv', \quad (b) \quad (3.1.13)$$

$$\frac{f(v_0+1)}{f_T(v_0+1)} = \frac{(\bar{v}/\bar{K}_0)}{(\bar{v}/\bar{K}_0) + I(v_0, v_0+1) \int_{v_0+1}^{v_T} v'(v'-v_0) f_T(v') \bar{H}(v') dv'} \quad (в)$$

$$f(v) \approx f_T(v) \frac{f(v_0+1)}{f_T(v_0+1)} \exp - \frac{\bar{K}_0}{\bar{v}} e^{\delta_{v,v}} H(v), \quad v \gg v_0+1 \quad (г)$$

где $\bar{H}(v) = \exp - \frac{K_0}{\bar{v}} e^{\delta_{v \rightarrow 0}} H(v)$, $K_0 = \bar{K}_{v_0+1} (v_0+1)^{-1} [C]$

функция распределения (3.1.13) имеет, как неопределенный параметр, колебательную температуру T_1 . Она является решением задачи колебательной релаксации, когда отсутствует внешний источник возбуждения и релаксация происходит квазистационарно. Тогда начальная колебательная температура определяется из среднего запаса квантов, существовавшего в системе до начала релаксации.

Если неравновесное состояние поддерживается внешним источником, колебательная температура определяется мощностью внешнего источника энергии. В случае стационарного протекания химической реакции можно оценить поток квантов, используя для $v \leq v_0+1$ функцию (3.1.13 (а)-(б)) и для $v > v_0+1$ функцию (3.1.13 (в)-(г)). При этом легко получить выражение

$$\frac{B_0}{\bar{v}} = \frac{(v_0+1) G(v_0+1, T, T_1) + \int_{v_0+1}^{v_r} G(v', T, T_1) dv'}{\left(\frac{\bar{v}}{K_0}\right) + I(v_0, v_0+1) G(v_0+1, T, T_1)} \quad (3.1.14)$$

которое связывает колебательную температуру с мощностью накачки. Здесь $G(v, T, T_1) = \int_v^{v_r} \delta(v'-v_0) f_T(v') \bar{H}(v') dv'$.

С помощью (3.1.1), (3.1.13 (б)-(в)) и (3.1.14), определения скорости образования продукта реакции и энергетической эффективности можно найти выражения для этих параметров:

$$\frac{d[AC]}{dt} = \frac{G(v_0+1, T, T_1)}{G(v_0+1, T, T_1) + \frac{1}{(v_0+1)} \int_{v_0+1}^{v_r} G(v', T, T_1) dv'} \frac{B_0}{(v_0+1)} [AB], \quad (3.1.15)$$

$$\eta = \frac{G(v_0+1, T, T_1)}{G(v_0+1, T, T_1) + \frac{1}{(v_0+1)} \int_{v_0+1}^{v_r} G(v', T, T_1) dv'} \quad (3.1.16)$$

Очевидно, что, определяя колебательную температуру, можно найти зависимость скорости наработки продукта реакции (2.1) и ее энергетическую эффективность от мощности накачки внешнего

источника через (3.1.15) и (3.1.16). На рисунке 24 проводится сравнение функции распределения (3.1.11) с триноровской функцией распределения. Видно, что химическая реакция приводит к сильному обеднению функции распределения, и действие химической реакции на функцию распределения оказывается более сильным по мере увеличения параметра K_0/γ .

В работе [37] были найдены выражения, аналогичные (3.1.13 (а), 3.1.13 (г)), однако, авторы этой работы полагали, что

$f(v_{0+1}) = f_T(v_{0+1})$, а такое предположение не учитывает влияние химической реакции на функцию распределения в области колебательных квантовых чисел, где начинает эффективно протекать реакция. Последнее обстоятельство объясняет существующую разницу между выражениями для потока $\Gamma(v_{0+1})$.

3.2. Предельные случаи колебательной релаксации ангармонических молекул, реагирующих в возбужденном состоянии, в отсутствие V-T процессов.

Когда частота химической реакции высока и условие (3.1.12) выполняется, выражения (3.1.13 (а)-(г)) упрощаются. При этом поток населенностей при $v = v_{0+1}$ можно приблизительно представить в виде:

$$\Gamma(v_{0+1}) \approx \frac{K(v_{0+1}, T)}{\Delta} f(v_{0+1}) [CD] \quad (3.2.1)$$

При этом отношение функции f к триноровской функции распределения при v_{0+1} примет вид:

$$\frac{f(v_{0+1})}{f_T(v_{0+1})} = \left[1 + \frac{I(v_{0+1}, v_{0+1})}{\gamma} \frac{K(v_{0+1}, T)}{\Delta} f_T(v_{0+1}) [CD] \right]^{-1} \quad (3.2.2)$$

(здесь $\Delta = E_{v_{0+1}}/\hbar + \Delta E/T$) и, соответственно, упрощаются выражения для функций распределений (3.1.13 (а), (г)) и скорости образова-

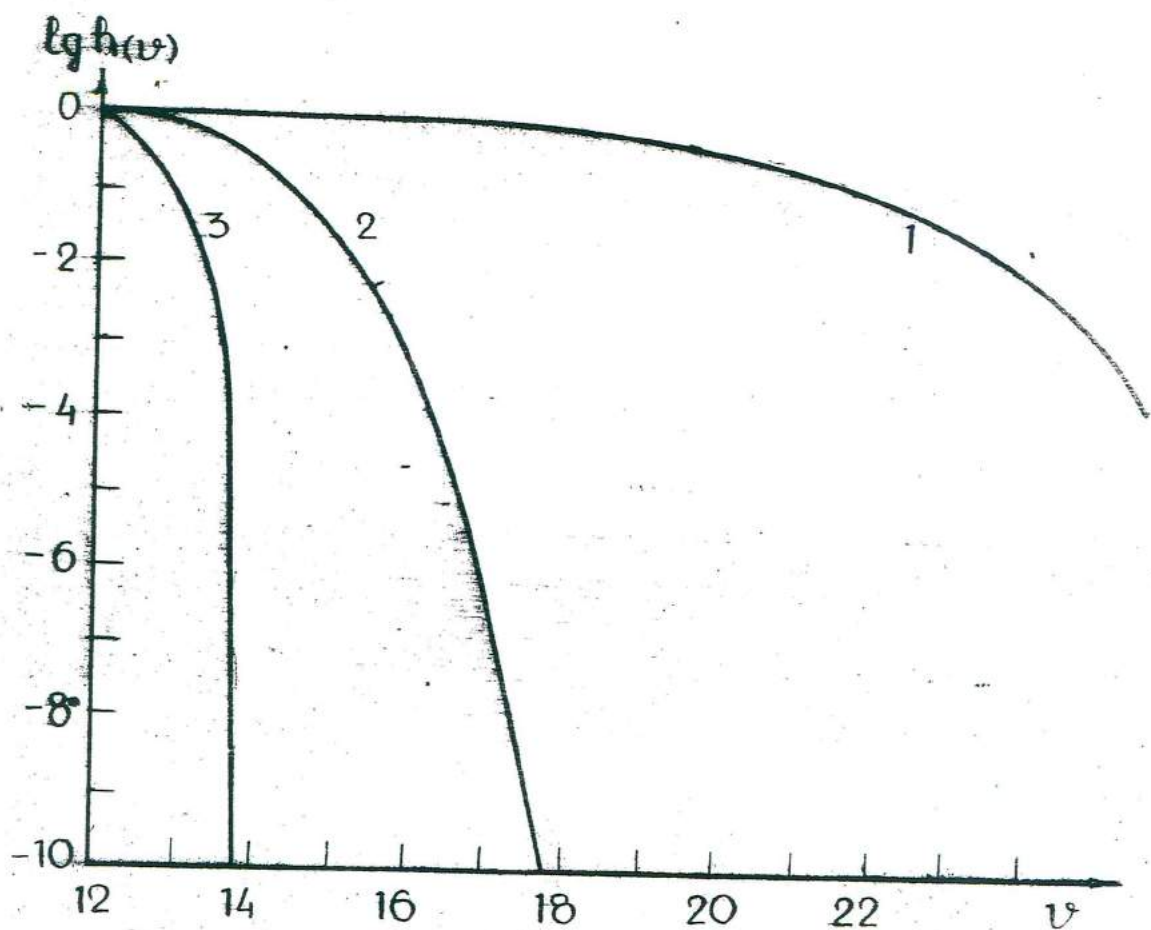


Рис. 24. Зависимости $h(v) = f(v)/f_T(v)$ от v . Для кривых 1, 2, 3 соответственно $\bar{K}_0/\bar{v} = 10^{-4}; 10^{-2}; 1$. Для всех кривых $T = 500^\circ\text{K}$, $T_I = 1500^\circ\text{K}$, $U_0 = 12$.

ния продукта реакции. Естественно, по мере увеличения $\bar{K}(\nu_0+1, T) \times [C\Theta]$, $f(\nu_0+1)$ становится меньше и выражение для скорости образования продукта:

$$\frac{d[AC]}{dt} = \frac{\bar{K}(\nu_0+1)[C\Theta] \Delta^{\frac{1}{2}} f_T(\nu_0+1) [AB]}{1 + \frac{I(\nu_0, \nu_0+1)}{\bar{\nu}} \bar{K}(\nu_0+1, T)[C\Theta] \Delta^{\frac{1}{2}} f_T(\nu_0+1)} \quad (3.2.3)$$

стремится к (3.1.7)-(3.1.8).

Когда частота химической реакции много меньше, чем эффективная частота ν - ν обмена ($\bar{K}(\nu, T)[C\Theta] \ll \bar{\nu}$), функция распределения слабо возмущается химической реакцией, и справедливым является выражение (2.11). Из определения функции $\bar{H}(\nu)$ очевидно, что при этих условиях функция распределения очень близка к триноровской, и поэтому естественно взять в качестве нулевого приближения именно триноровскую функцию распределения. Для приближения первого порядка получаем

$$-\bar{\nu} \frac{d}{d\nu} \left[\nu e^{-\delta\nu + \nu\nu} f_T(\nu) \frac{d}{d\nu} \left(\frac{f^{(1)}(\nu)}{f_T(\nu)} \right) \right] = i_\nu - \bar{K}(\nu, T)[C\Theta] f_T(\nu) \quad (3.2.4)$$

Если при $\nu = \nu_0$, $f(\nu_0) = f_T(\nu_0)$, решение уравнения (3.2.4) примет вид:

$$\begin{aligned} f^{(1)}(\nu) &= f_T(\nu) \left[1 - \frac{\bar{K}(\nu_0+1) I(\nu_0, \nu)}{\bar{\nu}} \right], \quad \nu \leq \nu_0+1 \quad (a) \\ \bar{K}(\nu_0+1) &= \bar{K}_0 \int_{\nu_0+1}^{\nu_F} \nu' (\nu' - \nu_0) f_T(\nu') d\nu' \quad (b) \quad (3.2.5) \\ f^{(1)}(\nu) &= f_T(\nu) \left[\frac{f^{(1)}(\nu_0+1)}{f_T(\nu_0+1)} - \frac{\bar{K}_0}{\bar{\nu}} \int_{\nu_0+1}^{\nu} \frac{\int_{\nu_0+1}^{\nu'} \nu'' (\nu'' - \nu_0) f_T(\nu'') d\nu''}{\nu' e^{-\delta\nu - \nu\nu} f_T(\nu')} d\nu' \right], \quad \nu > \nu_0+1 \quad (b) \end{aligned}$$

где было учтено, что диссоциация отсутствует. Соотношение между колебательной температурой и мощностью накачки можно найти в той же форме, что и в предшествующем параграфе, используя функции

(3.2.5 (а)) и (3.2.5 (в)). Таким же образом можно получить формулу, подобную (3.1.14):

$$B_0 = \bar{K}_0 \int_{v_0+1}^{v_r} \left[(v_0+1)v'(v'-v_0) f_T(v') + \int_{v'}^{v_r} v''(v''-v_0) f_T(v'') \right] dv' \quad (3.2.6)$$

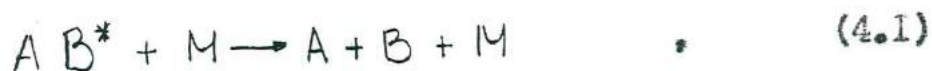
и уже из (3.2.5) и (3.2.6) легко найти скорость наработки продукта реакции и энергетическую эффективность реакции.

В конкретных реагирующих системах и при заданной температуре газа реализация режима высокой или низкой частоты химической реакции зависит от относительной концентрации реагентов.

4. ДИССОЦИАЦИЯ АНГАРМОНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ, РЕАГИРУЮЩИХ В ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ В ОТСУТСТВИЕ ПРО- ЦЕССОВ

Введение

В настоящей главе мы рассмотрим реакцию типа



где M - частица среды.

Процесс термической диссоциации, т.е. диссоциации, происходящей с верхнего колебательного уровня в континуум благодаря тепловому возбуждению, хорошо изучен [88] .

Возможность воздействия на внутримолекулярные степени свободы лазерным излучением [89-91] , электрическими разрядами [47, 62-63] и газодинамическими способами [92] , открыла новый путь к изучению процесса диссоциации. Такие методы стимулирования обуславливали необходимость рассмотрения процесса диссоциации, как движения энергии вдоль оси колебательных квантов вплоть до границы диссоциации. Такой подход требует совместного рассмотрения процессов возбуждения и релаксации через каналы $V-V$, $V-T$, $V-V'$ и диссоциации.

В рамках модели гармонического осциллятора эта задача была рассмотрена в работах [93-97] , однако, в условиях низких газовых температур и больших запасов колебательной энергии, последовательный анализ неравновесной диссоциации под действием внешних источников возможен лишь с использованием ангармонической модели колебаний [98-113] . Решению этой задачи в дискретном приближении посвящен ряд работ [99, 101-108] . В работе [31] исследуется константа скорости диссоциации при условии, когда

средняя колебательная энергия превышает равновесное значение при данной поступательной температуре. Кинетический подход к рассмотрению движения квантов и населенностей вдоль оси колебательных чисел взяли из более ранних работ [114-115]. Для определения скорости диссоциации в них допускается, что процесс диссоциации происходит в области, где доминирующей становится V-T релаксация ($v_T > v^{**}$). При этих условиях функция распределения для квантовых колебательных уровней, близких к v_T , имеет больцмановский вид и приводит к следующему выражению для константы скорости диссоциации [31]:

$$K^d(T, T_1) = K_0^d C \exp \left[v^{**} E_1 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \right] \quad (4.2)$$

где величина K_0^d — константа скорости диссоциации молекул в инертном газе при температуре T.

Из выражения (4.2) видно, что $K^d(T, T_1) \rightarrow K_0^d$ при сближении колебательной и поступательной температур. Такая константа (4.2), зависящая от двух температур T и T_1 , характерна для диссоциации, которая происходит при условиях преобладания V-T релаксации. Это обуславливается тем, что в этом случае функция распределения на верхних колебательных уровнях близка к больцмановской. Колебательная температура T_1 отражает существование перезаселения верхних уровней благодаря отсутствию равновесия между поступательными и колебательными степенями свободы.

В этой же работе предполагается, что полученные результаты пригодны для описания диссоциации многоатомных молекул в случае, когда вероятность релаксации внутри определенного типа колебания для любого уровня v превышает вероятность обмена с другими колебательными модами. В работе [31] делается вывод о невозможности получения высоких значений скорости диссоциации в неравновесных условиях для двухатомных и многоатомных молекул при испол-

зовании типа колебаний, имеющих минимальную (по сравнению с другими типами) энергию диссоциации так как, несмотря на большой запас энергии, из-за $V-T$ процессов, существенных для верхних уровней, относительная заселенность этих уровней определяется газовой температурой и, следовательно, резко падает с ростом номера уровня. Однако, здесь же [31] отмечено, что можно получить большую скорость диссоциации, если в многоатомной молекуле накачивается большой запас колебательной энергии в тип колебания, который имеет энергию диссоциационного предела D , превышающую минимальную энергию диссоциации молекулы $D_{\min}$. В этом случае распад молекул может происходить путем преддиссоциации, т.е. путем перехода молекулы в непрерывный спектр с колебательного уровня, лежащего выше минимальной энергии диссоциации. При этом рассматривается случай малого влияния $V-T$ релаксации.

Возможность эффективного распада молекул через преддиссоциацию обсуждается также в других экспериментальных [62-63] и теоретических [109-112] работах.

В работе [101] на основе кинетической теории [31] и предположения о существовании достаточно резкой границы, разделяющей колебательные уровни на две группы, в каждой из которых преобладают либо процессы обмена квантами, либо процессы обмена энергии между колебательными и поступательными степенями свободы, численно решается задача о диссоциации на временах $t > \tau_{V-T}$. Рассматривается начальная стадия диссоциации при внезапном повышении поступательной температуры газа T , при этом среднее число квантов на молекулу ($\langle \epsilon \rangle$) меньше равновесного $\langle \epsilon^0 \rangle$ при данной температуре газа. В результате, в [101] получена двухтемпературная константа скорости диссоциации типа (4.2).

В работе [99] было проанализировано поведение неравновесной функции распределения и скорость диссоциации при каскадном

и многоквантовом возбуждении молекулярных колебаний до определенного уровня $v_i < v_T$ лазерным излучением в дискретном приближении. Авторы полагают, что $v_T < v^*$, т.е. диссоциация происходит при условиях нерезонансного V-V обмена, и также допускают, что $v_T < v^{**}$, а, следовательно, V-T-процессы не оказывают влияния на вид колебательной функции распределения и могут лишь определять общий запас колебательной энергии в системе.

В статье [99] при многоквантовом возбуждении получена следующая функция распределения:

$$f_v = (-K^d - W_{ko} f_{v_i} + W_{ok} f_0) f_T(v) y_v (\beta Q_{i,0}^{0,1})^{-1} + f_T(v); 0 \leq v \leq v_i \quad (a)$$

(4.3)

$$f_v = -K^d f_T(v) (y_v - y_{v_i}) (\beta Q_{i,0}^{0,1})^{-1} + (f_{v_i} / f_T(v_i)) f_T(v); v_{i+1} \leq v \leq v_T \quad (б)$$

и при каскадном возбуждении

$$f_v = K^d f_T(v) \psi_v \sum_{v'=1}^v [v' f_T(v') \psi(v') (\beta Q_{i,0}^{0,1})^{-1} e^{-(v'-1)\delta_{v-v}} + W_{i,0}]^{-1} + f_T(v) \psi_v; 0 \leq v \leq v_i \quad (a)$$

(4.4)

$$f_v = -K^d f_T(v) (y_v - y_{v_i}) (\beta Q_{i,0}^{0,1})^{-1} + (f_{v_i} / f_T(v_i)) f_T(v); v_{i+1} \leq v \leq v_T \quad (б)$$

где $\beta = \frac{1 - e^{-E_i/T_i}}{[1 - e^{-(v-v_i)E_i/T_i}]^2}$; $y_v = \sum_{v'=1}^v [v' e^{-(v'-1)\delta_{v-v}} f_T(v')]^{-1}$

$$\psi_v = \prod_{v'=1}^v [\beta Q_{i,0}^{0,1} \exp(-\delta_{v-v'}) + W_{i,0} e^{E_i/T_i - v' \Delta E_i/T_i}] [\beta Q_{i,0}^{0,1} e^{-v' \delta_{v-v}} + W_{i,0}]^{-1}$$

здесь v_i - граница действия внешних источников; W_{ok} , W_{ko} - вероятности поглощения лазерного излучения для каскадного и многоступенчатого возбуждения. Для константы скорости диссоциации при многоквантовом и каскадном возбуждениях получены выражения

$$K^d = \beta Q_{i,0}^{0,1} (1 + \frac{W_{ok}}{\beta Q_{i,0}^{0,1}} y_{v_i}) [1 + \frac{W_{ko}}{\beta Q_{i,0}^{0,1}} y_{v_i} f_T(v_i) y_{v_T}]^{-1} \quad (a)$$

$$K^d = \beta Q_{1,0}^{0,1} \psi_{v_i} [y_{v_f} - y_{v_i} + \psi_{v_i} \sum_{v'=1}^{v_i} v' f_T(v_i) \psi_{v'} (e^{-\frac{(v'-1)\delta_{v-v'}}{\beta Q_{1,0}^{0,1}}} + \frac{W_{1,0}}{\beta Q_{1,0}^{0,1}})]^{-1} \quad (4.5)$$

При нахождении (4.5) авторы полагали, что вероятность распада молекул $P_{v_f d} \gg Q_{m, m-1}^{0,1}$.

В работе [98] в диффузионном приближении рассматривается задача о диссоциации молекулярного газа под действием резонансного лазерного излучения, при этом колебания молекулы рассматриваются как в рамках модели гармонического осциллятора, так и в приближении осциллятора Морзе. В случае осциллятора Морзе в этой работе предполагается, что V-T релаксация является преобладающей в формировании потока населенностей при $v = v_f$, и рассматриваются только два участка функции распределения: триноровская и больцмановская.

Существование области плато было рассмотрено в работах [100], [102-107]. В работе [100] находится константа скорости диссоциации при допущении, что $v_f > v^{**}$. При этом распределение близко к больцмановскому с температурой газа T и искажено процессом диссоциации. Далее в работе предполагается, что это искажение такое же, что и при равновесной диссоциации, тогда для K^d справедливо соотношение

$$\frac{K^d}{K_0^d} = \frac{f(v)}{f_0(v)}, \quad v > v^{**} \quad (4.6)$$

Здесь K_0^d и $f_0(v)$ — константа скорости диссоциации и функция распределения в равновесном случае при температуре T. Для нахождения K^d из (4.6) значение неравновесной функции $f(v)$ при $v = v^{**}$ авторы оценили, используя соответствующее выражение для описания функции распределения в области плато (1.2.II). Здесь не было рассмотрено случая $v_f < v^{**}$. В работе [32] уточняется полученное в работе [100] выражение для константы скорости диссоциации.

В последние годы появились некоторые численные работы, посвященные исследованию процесса диссоциации двухатомных молекул [102-106]. В этих работах проводились расчеты для скорости нерезонансного и квазирезонансного V-V обмена, V-T релаксации и накачки. Здесь же проведены расчеты для функции распределения и константы скорости диссоциации для водорода, кислорода, азота и окиси углерода.

Результаты расчетов приводят к следующим выводам:

1. Соотношение между скоростями процессов V-V обмена, V-T релаксации и ϵ -V накачки определяет форму распределения населенностей по колебательным уровням, причем решающую роль в заселении высоких уровней (определяющих константу диссоциации) играет отношение между скоростями V-T релаксации и V-V обмена

2. При низких поступательных температурах можно достичь высоких значений скорости диссоциации, и диссоциация происходит с малым влиянием V-T релаксации, так как $v_T \ll v^{**}$, особенно для молекул, имеющих более низкое сечение V-T релаксации.

3. Изменение любого из параметров $Q_{1,0}^{0,1}$, $P_{1,0}$, θ приводит к существенным изменениям населенностей высоких уровней и, следовательно, значений скорости диссоциации, причем общепринятая SSH-теория дает, согласно этим работам, завышенную оценку скорости V-T релаксации, особенно в области низких поступательных температур. Существование большой области плато и высоких значений константы скорости диссоциации также отмечалось в работе [107] в условиях резкого подъема поступательной температуры газа, обладающего избыточной колебательной энергией. В последние годы особое внимание уделяется разложению углекислого газа, что связано с решением ряда прикладных задач.

В работе [62] был отмечен высокоэффективный процесс разло-

жения CO_2 в неравновесном СВЧ разряде ($\eta_{\text{Д}} = 80\%$). Это значение $\eta_{\text{Д}}$ увеличивалось еще на 10% при понижении поступательной температуры в разряде, который закипает в сверхзвуковом потоке газа [63] .

Анализ, проведенный в [109-112] , показал, что такие большие значения $\eta_{\text{Д}}$ разложения CO_2 объяснимы только в случае, когда основным является механизм разложения с участием молекул, имеющих большую колебательную энергию вследствие возбуждения колебательных уровней основного электронного состояния молекул.

При температурах электронов в разряде $T_e = 1-3$ эв. энергия электронов сосредотачивается в колебаниях CO_2 предпочтительно в антисимметричной моде. Поскольку V-T релаксация этого типа колебаний относительно медленна, то диссоциация CO_2 определяется накачкой этой моды.

В работе [110] в предположении, что скорость преддиссоциации молекул, имеющих энергию выше порога энергии диссоциации молекул, высока, находится константа скорости диссоциации. При этом используется условие, что процесс диссоциации мало влияет на функцию распределения и что степень отклонения от равновесия невелика.

4.1. Диссоциация ангармонических молекул в условиях сильного квазистационарного возбуждения.

Пренебрегая процессами рекомбинации и учитывая только одно-квантовые переходы при столкновениях молекул, процесс диссоциации можно описать системой кинетических уравнений, имеющей вид

$$\frac{1}{[AB]} \frac{dN_v}{dt} = -[\Pi_{v+1} - \Pi_v] + i_v, \quad 0 \leq v \leq v_r - 1 \quad (4.1.1)$$

$$\frac{1}{[AB]} \frac{dN_{v_r}}{dt} = \Pi_{v_r} - K_{v_r}^d f_{v_r} .$$

для населенностей N_v . Здесь $K_{v_r}^d = \sum P_{v_r d}$ — частота процессов диссоциации с уровня v_r , $\sum$ — число кинетических столкновений в секунду, $P_{v_r d}$ — вероятность распада молекул в одном столкновении. Из (4.1.1) легко получить систему уравнений для потока квантов Φ_v :

$$\frac{1}{[AB]} \frac{d v N_v}{dt} = - [\Phi_{v+1} - \Phi_v] + v i_v, \quad 0 \leq v \leq v_r - 1 \quad (4.1.2)$$

$$\frac{1}{[AB]} \frac{d v_r N_{v_r}}{dt} = v_r \Pi_{v_r} - v_r K_{v_r}^d f_{v_r},$$

К этим уравнениям можно добавить уравнение баланса полного числа молекул AB:

$$\frac{d[AB](t)}{dt} = -V + \sum_{v=0}^{v_r} i_v [AB] \quad (4.1.3)$$

где $V = K^d [M][AB] = K_{v_r}^d f_{v_r} [AB]$ — скорость диссоциации, K^d — константа скорости диссоциации, $[M]$ — концентрация частиц которая при условиях однокомпонентной диссоциации совпадает с $[AB]$.

Если внешние источники не меняют общего числа молекул в системе, сумма в правой части (4.1.3) равна нулю. Уравнение (4.1.3) описывает изменение плотности молекул во времени вследствие диссоциации.

Из (4.1.2) легко получить уравнение, описывающее изменение среднего числа квантов на молекулу:

$$\frac{d\bar{\epsilon}}{dt} = B_0 - K_{v_r}^d f_{v_r} (v_r - \bar{\epsilon}) - L_{v_r}^{V-T} \quad (4.1.4)$$

При $K_{v_r}^d = 0$ уравнение (4.1.4) превращается в уравнение (1.1.21).

В дальнейшем мы будем анализировать процесс диссоциации, происходящей при таких условиях, когда можно пренебречь V-T релаксацией. С энергетической точки зрения это значит, что мы буд

требовать выполнения неравенства

$$\Phi_{v_r}^{v-v} = \Phi_{v_r}^d \gg L_{v_r}^{v-r} \quad (4.1.5)$$

где $\Phi_{v_r}^d$ — поток квантов, который выходит из системы вследствие диссоциации.

В диффузионном приближении выражения (4.1.1) и (4.1.2) можно представить в виде:

$$\frac{df(v,t)}{dt} + \frac{f(v,t)}{[AB]} \frac{d[AB]}{dt} = - \frac{\partial \Pi(v,t)}{\partial v} + i(v) \quad , 0 \leq v \leq v_r \quad (a)$$

$$\Pi(v_r, t) = K_{v_r}^d f(v_r, t) \quad (b)$$

$$\frac{d\epsilon v}{dt} + \frac{\epsilon v}{[AB]} \frac{d[AB]}{dt} = - \frac{\partial \Phi(v,t)}{\partial v} + v i_v \quad (a)$$

$$\Phi(v_r, t) = v_r K_{v_r}^d f(v_r, t) - \int_0^{v_r} \Pi(v', t) dv' \quad (b)$$

Здесь (4.1.6 (б)) и (4.1.7 (б)) выражают граничные условия для потоков населенностей и квантов.

В условиях постоянной накачки энергии внешним источником и в пренебрежении уходом молекул из системы, из (4.1.6)–(4.1.7) получаются стационарные уравнения, описывающие процесс диссоциации. Если диссоциация происходит при сильных отклонениях от равновесия, для $\Pi(v)$ и $\Phi(v)$ справедливы выражения (1.1.15), (1.2.9), (1.2.15). При этом уравнения (4.1.6)–(4.1.7) примут вид:

$$v \frac{d^2}{dv^2} v^2 f^2(v) = i_v \quad , \quad v_r < v \leq v_r \quad (a)$$

$$-v \frac{dv^2 f^2}{dv} \Big|_{v_r} = K_{v_r}^d f(v_r) \quad (b)$$

$$\frac{d}{dv} \left[-v v \frac{dv^2 f^2}{dv} + v v^2 f^2 \right] = \int_v^{v_r} i_v \quad , \quad v_r < v \leq v_r \quad (4.1.9)$$

Если предположить, что граница действия внешних источников лежит левее числа Тринора, то уравнения (4.1.8)–(4.1.9) выражают сохранение потоков населенностей и квантов вдоль колебательного спектра вплоть до его предела, где происходит диссоциация. Вводя переменные $\bar{y} = \left(\frac{\nu}{k_{\nu_r}^d}\right)^2 \nu^2 f^2$ и $\bar{b} = \frac{B_0 \nu}{(k_{\nu_r}^d)^2}$, из (4.1.8)–(4.1.9) легко получить

$$\frac{d\bar{y}}{d\nu} = - \frac{\sqrt{\bar{y}(\nu_r)}}{\nu_r} \quad , \quad \nu_i < \nu_r < \nu \leq \nu_r \quad (4.1.10)$$

– для сохранения потока населенностей;

$$\bar{y} - \nu \frac{d\bar{y}}{d\nu} = \bar{b} \quad , \quad \nu_i < \nu_r < \nu \leq \nu_r \quad (4.1.11)$$

– для сохранения потока квантов.

Если условие (4.1.5) не выполняется, т.е. если при $\nu = \nu_r$ сравниваются потоки квантов V-V обмена и V-T релаксации, скорость диссоциации становится экспоненциально малой. При этом должно выполняться условие

$$\Phi_{\nu_r}^{V-V} \simeq L_{\nu_r}^{V-T} \quad , \quad (4.1.12)$$

которое с помощью новых переменных и уравнения (4.1.11) можно представить в виде:

$$\bar{b}_n = \left(\frac{\delta_{V-T}^{-1} P_{1,0}}{k_{\nu_r}^d} \right)^2 e^{2\delta_{V-T} \nu_r} \quad (4.1.13)$$

Из (4.1.11) и (4.1.12) легко получить для условия (4.1.5) более простое выражение

$$\bar{b} > \bar{b}_n \quad (4.1.14)$$

Условия (4.1.13)–(4.1.14) определяют диапазон температур, в котором можно пренебречь V-T релаксацией при определенных значениях параметров $\nu_r, \Delta E, E_1, B_0, \nu(T), P_{1,0}(T), \delta_{V-T}(T), k_{\nu_r}^d$.

Из уравнений (4.1.10)–(4.1.11) легко получить:

$$\bar{y}'(v_r) = -\frac{1}{2v_r} \left[\sqrt{1+4\bar{b}} - 1 \right] \quad (a)$$

$$\Pi(v_r) = \frac{(K_{v_r}^d)^2}{2v_r} \left[\sqrt{1+4\bar{b}} - 1 \right] \quad (б) \quad (4.1.15)$$

$$\sqrt{\bar{y}(v_r)} = \frac{1}{2} \left[\sqrt{1+4\bar{b}} - 1 \right] \quad (в)$$

В пределе высоких значений $K_{v_r}^d$ из (4.1.15 (б)) получаем

$$\lim_{K_{v_r}^d \rightarrow \infty} \Pi(v_r) = \frac{B_0}{v_r} \quad (4.1.16)$$

что соответствует предельно возможной скорости диссоциации молекул, при этом $f(v_r) \rightarrow 0$. Для коэффициента энергетической эффективности η из (4.1.15 (б)) и (4.1.16) легко получить

$$\eta = \frac{\sqrt{1+4\bar{b}} - 1}{2\bar{b}} \quad (4.1.17)$$

На графике 25 представлена зависимость η от параметра $\bar{b}$. Падение η с ростом $\bar{b}$ объясняется тем, что в нашей модели не принимает бесконечно большого значения и, следовательно, с увеличением параметра $\bar{b}$ возрастает запас квантов на молекулу. При низких значениях $\bar{b}_n$ (например, для чистого азота при $T = 500^\circ K$, $\bar{b}_n \sim 10^{-3}$) формула (4.1.17) дает результат близкий к единице.

Из (4.1.15) легко найти выражение для константы скорости диссоциации:

$$K^d[M] = \frac{B_0}{v_r} \frac{1}{2\bar{b}} \left[\sqrt{1+4\bar{b}} - 1 \right] = K_{max}^d[M] \eta \quad (4.1.18)$$

На графике 26 представлена зависимость K^d от температуры для разных значений параметра B_0 (для азота). Видно, что при наших условиях практически не зависит от температуры, между тем, как равновесная термическая Аррениусова константа скорости

диссоциации экспоненциально зависит от температуры. Очевидно, этот результат нашей модели вытекает из малого влияния V-T релаксации. Из графика видно хорошее совпадение с данными работы [104], где учитываются V-T процессы.

Функция распределения $\bar{y}$ в районе $v_T < v \leq v_r$ легко находится из (4.1.10)–(4.1.11), она зависит от параметра $\bar{b}$ и имеет вид:

$$\bar{y}(v) = \bar{b} - \frac{v}{2v_r} \left[\sqrt{1 + 4\bar{b}} - 1 \right] \quad (4.1.19)$$

ее можно также записать в форме

$$v^2 f^2 = \left(\frac{B_0}{v} \right) - \frac{K^d [M]}{v} v \quad (4.1.20)$$

Из (4.1.19)–(4.1.20) видно, что диссоциация приводит к наклонению плато. При малых значениях K^d из (4.1.20) легко получить функцию распределения (1.2.11), соответствующую отсутствию диссоциации.

В пределе высоких значений $K^d_{v_r}$, когда справедливым является выражение (4.1.16), функция распределения имеет вид

$$v f(v) = \sqrt{\frac{B_0}{v}} \left(1 - \frac{v}{v_r} \right)^{1/2} \quad (4.1.21)$$

аналогичный (2.17). В случае, когда V-T релаксация возмущает процесс диссоциации, можно найти стационарное решение, которое включает и V-T процессы. Для этого из (4.1.1) и (4.1.2) в стационарном случае легко получить уравнения:

$$-\frac{d\bar{y}}{dv} - \frac{P_{1,0}}{K^d_{v_r}} \exp(\delta v \tau v) \sqrt{\bar{y}} = \frac{\sqrt{\bar{y}(v_r)}}{v_r}, \quad v^{**} > v_r \geq v \quad (4.1.22)$$

$$\bar{y} - v \frac{d\bar{y}}{dv} - \frac{P_{1,0}}{K^d_{v_r}} (v - \delta v \tau v) \sqrt{\bar{y}} \exp \delta v \tau v = \bar{b}, \quad v^{**} > v_r \geq v \quad (4.1.23)$$

Из (4.1.22) и (4.1.23) нетрудно найти выражения, подобные (4.1.15) и (4.1.18):

$$\sqrt{\bar{y}(v_r)} = \frac{\gamma}{2} \left[\sqrt{1 + \frac{4\bar{b}}{\gamma^2}} - 1 \right] \quad (a)$$

$$\bar{y}'(v_r) = - \frac{\gamma \gamma'}{2 v_r} \left[\sqrt{1 + \frac{4\bar{b}}{\gamma^2}} - 1 \right] \quad (b) \quad (4.1.24)$$

$$[M] K^d = \frac{(K_{v_r}^d)^2 \gamma}{2 v_r \gamma} \left[\sqrt{1 + \frac{4\bar{b}}{\gamma^2}} - 1 \right] \quad (в)$$

где $\gamma = 1 + \frac{P_{1,0}}{K_{v_r}^d} \delta_{v-r}^{-1} \exp \delta_{v-r} v_r$, $\gamma' = 1 + \frac{P_{1,0}}{K_{v_r}^d} v_r \exp \delta_{v-r} v_r$.

Нетрудно убедиться в том, что параметр γ оказывается существенным при температурах $T \sim 10^3$ К. Он отражает факт уменьшения количества диссоциирующих молекул вследствие падения населенностей из-за V-T процессов. Коэффициент энергетической эффективности при этих условиях примет вид

$$\eta = \frac{\gamma \left[\sqrt{1 + \frac{4\bar{b}}{\gamma^2}} - 1 \right]}{2 \bar{b}} \quad (4.1.25)$$

На графике 25 представлена зависимость (4.1.25) для различных значений параметра .

В работе [47] представлены экспериментальные данные по диссоциации N_2 в электрических разрядах. В этой работе диссоциация азота проводится при температуре газа 750°K , электронная температура $T_e = 1$ эв, концентрация молекул азота $[N_2] = 10^{16} \text{ см}^{-3}$. При этих условиях эффективно возбуждаются колебания молекул, но V-T процессы возмущают процесс диссоциации. На графике 27 представлены данные работы [47] , расчеты по формуле (4.1.24 (в)) и максимальная константа скорости диссоциации, рассчитанная по формуле (4.1.18). Видно, что существует неплохое согласие. В пределе малых $\bar{b}$ выражение (4.1.18) совпадает с выражением (9) работы [109] , полученным для случая разложения молекул CO_2 .

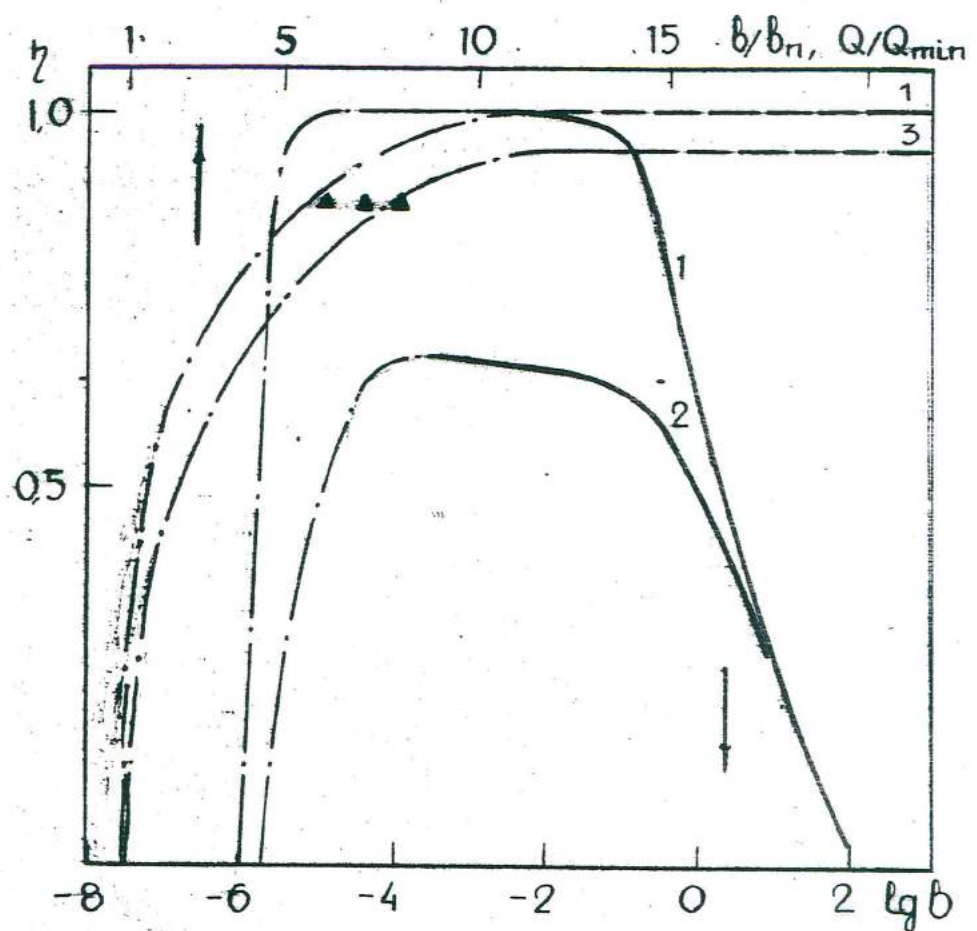


Рис. 25. Сплошные кривые — зависимости η от $\lg b$.
Кривая 1 — $\gamma = 0$, 2 — $\gamma = 1,5$. Пунктирные кривые — зависимости η от b/b_n . Кривая 1 — $\gamma = 0$, 2 — $\gamma = 1,5$. $\blacktriangle$ — результаты экспериментов работы [63].

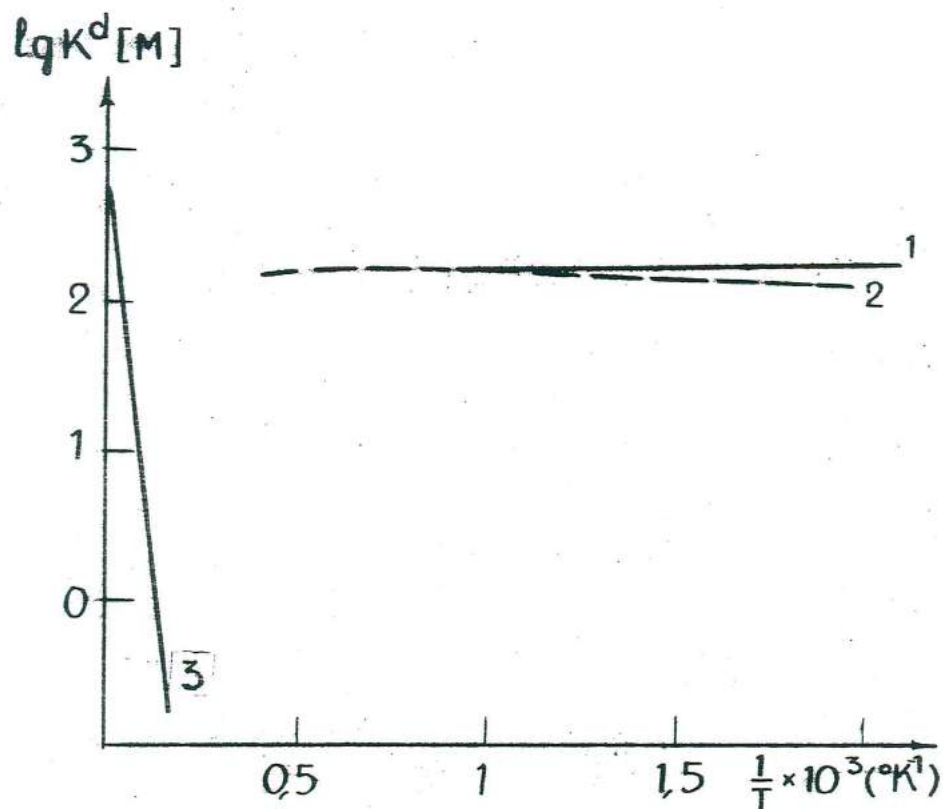


Рис. 26. Зависимость $\lg K^d [M]$ от $\frac{1}{T}$. Для кривой 1 - $\nu_0 = 1,156 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$; $n_e = 10^{12} \text{ см}^{-3}$, кривая 2 соответствует расчетам работы [104]. Кривая 3 - равновесная константа скорости диссоциации. Для всех кривых $[N_2] = 9,65 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

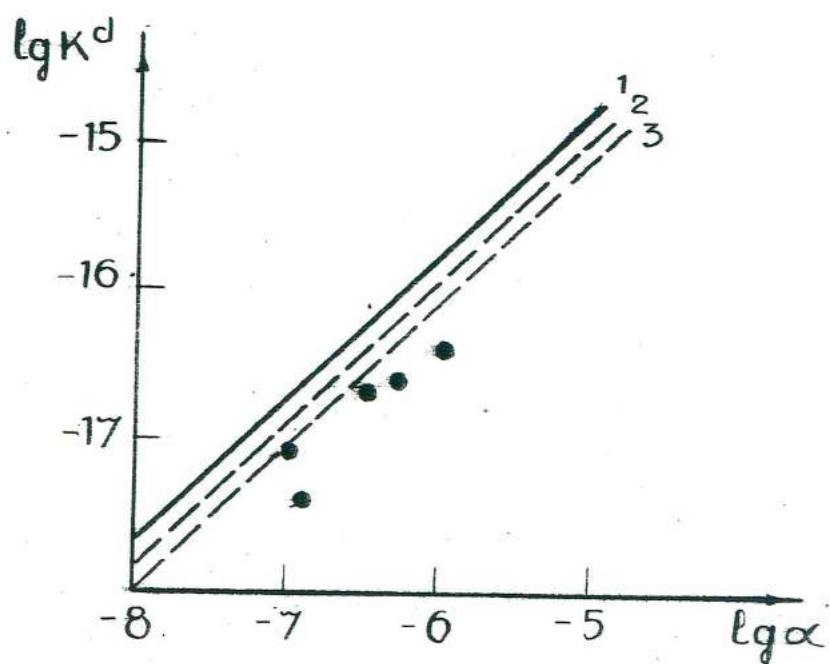


Рис. 27. Зависимость $\lg k^d$ от $\lg \alpha$. Кривая I - максимальное значение константы скорости диссоциации. Для кривых 2 и 3 соответственно $\gamma = 1,5; 1,8$. ● - экспериментальные результаты работы [47].

Анализ разложения CO_2 на CO и O , проводимый в работах [109-112], показывает, что в электрических разрядах при температурах электронов $T_e = 1-3$ эв поглощение энергии молекулами происходит, в основном, через антисимметричную моду колебаний молекул, а диссипация колебательной энергии этой моды происходит из-за $V-T$ релаксации и $V-V'$ обмена с симметричной и деформационной модами. Однако, как было показано в работе [63], в условиях электрических разрядов, организованных в сверхзвуковом потоке газа, уменьшение поступательной температуры газа ($T \sim 100^\circ\text{K}$) приводит к снижению релаксационных потерь, и диссоциация молекул CO_2 через антисимметричную моду близка к диссоциации двухатомной молекулы при малом влиянии $V-T$ релаксации. В работе [63] теоретически и экспериментально найдена зависимость КПД диссоциации от удельного энерговклада, которая имеет значения близкие к единице и почти не зависит от удельного энерговклада после достижения порогового значения, что согласуется с нашими результатами (см. рисунок 25).

4.2. Диссоциация ангармонических реагирующих молекул в условиях сильного квазистационарного возбуждения.

Во второй главе мы анализировали функцию распределения и некоторые важные параметры системы реагирующих ангармонических молекул в возбужденных состояниях без учета диссоциации. В настоящей главе мы рассмотрим случай, когда химическая реакция не приводит к обеднению населенностей самых верхних колебательных уровней молекул, с которых происходит эффективная диссоциация молекул.

Описание влияния диссоциации на химическую реакцию можно осуществить, добавляя в (2.4) и (2.6) соответствующие члены, описывающие процессы диссоциации и рекомбинации. Пренебрегая процес-

сами рекомбинации, что справедливо на начальной стадии диссоциации пока не произошло значительное накопление продуктов диссоциации, легко получить:

$$\frac{\partial f_v}{\partial t} + \frac{f_v}{[AB]} \frac{d[AB]}{dt} = -[\Pi_{v+1} - \Pi_v] + i_v - K(v, T)[C\Phi] f_v, \quad 0 \leq v \leq v_r - 1 \quad (4.2.1)$$

$$\frac{\partial f_{v_r}}{\partial t} + \frac{f_{v_r}}{[AB]} \frac{d[AB]}{dt} = \Pi_{v_r} + i_{v_r} - K_{v_r}^d f_{v_r}$$

— для функции распределения (здесь $K_{v_r}^d$ — частота столкновительной диссоциации) и

$$\frac{\partial \epsilon_v}{\partial t} + \frac{\epsilon_v}{[AB]} \frac{d[AB]}{dt} = -[\Phi_{v+1} - \Phi_v] + v i_v - K(v, T)[C\Phi] \epsilon_v, \quad 0 \leq v \leq v_r - 1 \quad (4.2.2)$$

$$\frac{\partial \epsilon_{v_r}}{\partial t} + \frac{\epsilon_{v_r}}{[AB]} \frac{d[AB]}{dt} = v_r \Pi_{v_r} + v_r i_{v_r} - K_{v_r}^d v_r f_{v_r},$$

для потока колебательных квантов.

Из (4.2.1) и (4.2.2) легко определить степень влияния диссоциации на скорость образования продукта [AC] и на релаксацию среднего запаса колебательных квантов молекулы:

$$\begin{aligned} \frac{d[AB]}{dt} &= - \sum_{v=0}^{v_r} K(v, T) f_v [C\Phi] [AB] - K_{v_r}^d [AB] f_{v_r} \\ &= - K(T) [C\Phi] [AB] - K^d [M] [AB] = - \frac{d[AC]}{dt} - K^d [M] [AB] \end{aligned} \quad (4.2.3)$$

$$\frac{d\langle \epsilon \rangle}{dt} + \frac{\langle \epsilon \rangle}{[AB]} \frac{d[AB]}{dt} = B_0 - L_{v_r}^{v-T} - \sum_{v=1}^{v_r} K(v, T) [C\Phi] \epsilon_v - K_{v_r}^d v_r f_{v_r} \quad (4.2.4)$$

При стационарной накачке энергии от внешних источников выражения (4.2.1)–(4.2.4) упрощаются и принимают вид, подобный выражениям (2.9) и (2.30):

$$\begin{aligned} \Pi_{v+1} - \Pi_v &= i_v - K(v, T)[C\Phi] f_v, \quad 0 \leq v \leq v_r - 1 \\ -\Pi_{v_r} &= i_{v_r} - K_{v_r}^d f_{v_r} \\ \Phi_{v+1} - \Phi_v &= v i_v - K(v, T)[C\Phi] \epsilon_v, \quad 0 \leq v \leq v_r - 1 \end{aligned} \quad (4.2.5)$$

$$v_r \dot{v}_r = v_r \dot{v}_r - K v_r v_r \dot{v}_r$$

Из (4.2.5) очевидно, что если $\dot{v}_r = 0$ и выполняется условие (4.1.5), как и в главе 2, потоки квантов и населенностей сохраняются постоянными вплоть до колебательного уровня с номером v_r , где начинает эффективно протекать химическая реакция. Процесс диссоциации при этом изменяет граничные условия. В диффузионном приближении, при сильных накачках энергии из системы (4.2.5) получаются выражения, подобные (2.21)–(2.24):

$$y'' = \chi(x) \sqrt{y} \theta(x) \quad (a)$$

$$y(0) - v_0 y'(0) = b \quad (b) \quad (4.2.6)$$

$$y'(x_r) = -\alpha \sqrt{y(x_r)} \quad (в)$$

где $\alpha = K v_r / v_r K_0$, $x_r = v_r - v_0$.

Сначала рассмотрим решение (4.2.6) в рамках модели, описанной в параграфе 2.1., когда $\chi \equiv 1$, $K_0 = \frac{K v_0}{v_0}$ [св] и $v_r K_0 = K(v_r)$. Заметим, что из условия (4.2.6 (в)) траектория 2 на графике 28 должна соответствовать полной механической энергии $C_3 \geq C_2$.

Первый интеграл уравнения (4.2.6 (а)) дает

$$\frac{1}{2} (y')^2 - \frac{2}{3} y^{3/2} = \gamma_1 \quad , \quad 0 \leq x \leq x_r \quad (4.2.7)$$

где $\gamma_1 = C_3 - C_2$ – число, которое может быть положительным, отрицательным или нулем.

Из (4.2.7) легко получить

$$\int_{(1/v_0)^{2/3}}^z \frac{dt}{\sqrt{t^{3/2} + 1}} = -\frac{2}{\sqrt{3}} \frac{x}{|\frac{5}{2} \gamma_1|^{1/6}} \quad (4.2.8)$$

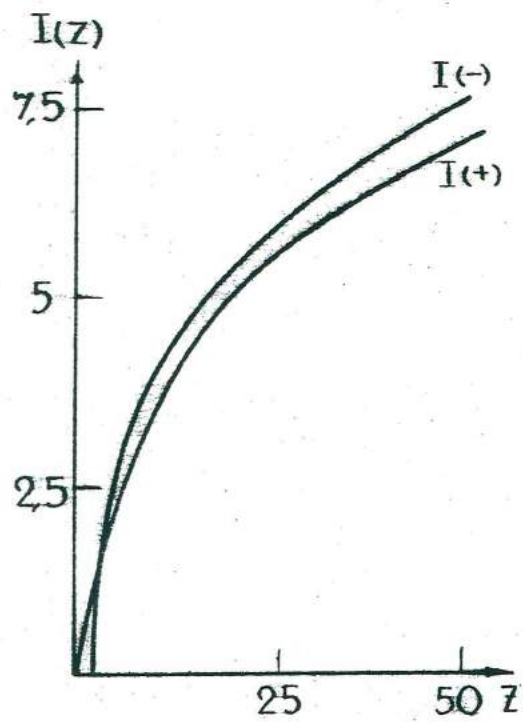


Рис.29.

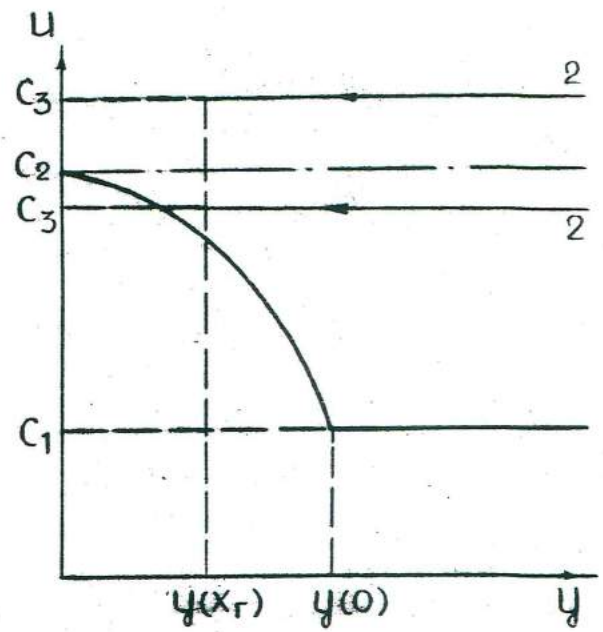


Рис.28.

где $\gamma_0 = 1 - \frac{3}{4} \frac{(y'(0))^2}{y(0)^{3/2}}$, $\gamma_1 = -\frac{2}{3} \gamma_0 y(0)^{3/2}$, $z = \left(\frac{1}{\gamma_0}\right)^{2/3} y/y(0)$.

Выражение (4.2.8) дает зависимость y от x при $x > 0$.
Надо отметить, что знак $(-)$ в интеграле берется, когда $\gamma_1 < 0$,
и знак $(+)$, когда $\gamma_1 > 0$. При $x < 0$ решением (4.2.6 (а)) явля-
ется (2.1.II (а)). Совокупность параметров, описывающих совмест-
ное протекание диссоциации и химической реакции, $y(0)$, $y'(0)$,
 $y'(x_r)$, $y(x_r)$, θ находится из (4.2.8), (4.2.6 (б)-(в)) пу-
тем решения уравнений:

$$y'(x_r) = -\alpha \sqrt{y(x_r)} \quad (a)$$

$$\gamma_1 = \frac{1}{2} (y'(x_r))^2 - \frac{2}{3} y^{3/2}(x_r) \quad (б)$$

$$z y_r = \left(\frac{2}{3} \frac{1}{\gamma_1}\right)^{2/3} y(x_r) \quad (в)$$

$$\int_{z y_r}^{(1/\gamma_0)^{2/3}} \frac{dt}{\sqrt{t^{3/2} \mp 1}} = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{x_r}{\left|\frac{2}{3} \gamma_1\right|^{1/6}} \quad (г) \quad (4.2.9)$$

$$y^{3/2}(0) = -\frac{3}{2} \frac{\gamma_1}{\gamma_0} \quad (д)$$

$$(y'(0))^2 = \frac{4}{3} y^{3/2}(0) (1 - \gamma_0) \quad (е)$$

$$\theta = y(0) - \gamma_0 y'(0) \quad (ж)$$

Для решения системы (4.2.9) предлагается следующая методи-
ка. На рисунке 29 представлены интегралы:

$$I_{(-)}^{(z)} = \int_1^z \frac{dt}{\sqrt{t^{3/2} - 1}} \quad (a)$$

$$I_+(z) = \int_0^z \frac{dt}{\sqrt{t^{3/2} + 1}} \quad (4.2.10) \quad (6)$$

Сначала задаем произвольное значение $y(x_r)$, из (4.2.9 (а)), находим $y'(x_r)$, с помощью (4.2.9 (б)) находим γ_1 , затем, используя (4.2.9 (в)), находим z_{v_r} . Таким образом, в (4.2.9 (г)) оканчивается неизвестным только число γ_0 . Согласно знаку числа γ_1 , на графике 29 $I_{(-)}(z)$ или $I_{(+)}(z)$ найдем соответствующее значение γ_0 . Используя γ_0 , можно найти $y(0)$ из (4.2.9 (д)) и $y'(0)$ из (4.2.9 (е)), наконец, параметр b находим из (4.2.9 (ж)). На рисунке 30, 31 представлены зависимости $\lg y(0)$, $\lg |y'|$, $\lg y(x_r)$, $\lg |y'(x_r)|$ от $\lg b$ при разных значениях параметра α .

Из системы (4.2.9) видно, что процесс диссоциации имеет пороговый характер. Действительно, при $(y'_n(0))^2 = \frac{4}{3} y_n^{3/2}(0)$, $\gamma_0 = 0$ и это обуславливает $\gamma_1 = 0$ и, следовательно, $y(x_r) = y'(x_r) = 0$. Соотношение между $y'(0)$ и $y(0)$ соответствует выражению (2.1.7) полученному во 2-й главе.

Используя (2.1.7) и (2.1.11), легко найти пороговые значения всех параметров:

$$y_n(0) = \frac{1}{144} x_r^4 \quad (a)$$

$$y'_n(0) = -\frac{1}{36} x_r^3 \quad (6) \quad (4.2.11)$$

$$b_n = \frac{1}{144} x_r^4 + \frac{\gamma_0}{36} x_r^3 \quad (в)$$

Интересно отметить, что при значениях температур, при которых выполняются (4.2.6), пороговые значения параметров, характеризующих диссоциацию, зависят только от чисел, определяющих гра-

нии реагирующей области колебательного спектра. Зависимость константы скорости диссоциации от параметра θ определяется из соотношения

$$[M]K^d = \frac{K_0^2}{\nu} y'(x_r) \quad (4.2.12)$$

а зависимость потока квантов, идущего непосредственно на диссоциацию, имеет вид

$$\Phi^d = -\nu_r \frac{K_0^2}{\nu} y'(x_r) \quad (4.2.13)$$

Естественно, при этих условиях количество диссоциирующих молекул велико только при очень больших значениях параметра вследствие слабого обеднения верхних колебательных уровней в результате химической реакции. Из графиков $\overline{30}$ и $\overline{31}$ видно, что $y(x_r)$ и $y'(x_r)$ имеют заметные значения только при $\theta > \theta_n$, причем увеличение этих параметров происходит быстрее всего в области $\theta \approx \theta_n$. При этих значениях параметра θ отношение величин $y(x_r)$, $y'(x_r)$, соответствующих $\alpha = 0,1$ и $\alpha = 10$, составляют 1,5-2 порядка. Для $\theta \gg \theta_n$ отношение величины $y(x_r)$ для $\alpha = 0,1$ и $\alpha = 10$ уменьшается, между тем, как соответствующие отношения величины $y'(x_r)$ почти не меняются с увеличением параметра θ . Надо отметить, что увеличение параметра θ на два порядка ($\alpha = 0,1$, $\alpha = 10$) почти не влияет на значения величин $y(0)$ и $y'(0)$.

Из выражения (4.2.3) и (4.2.5) легко получить формулу, определяющую влияние диссоциации на скорость химической реакции:

$$\frac{d[AC]}{dt} = -\frac{K_0^2}{\nu} [y'(0) - y'(x_r)] \quad (4.2.14)$$

Отсюда, согласно определению коэффициента энергетической эффективности реакции (2.1), легко получить выражение для η :

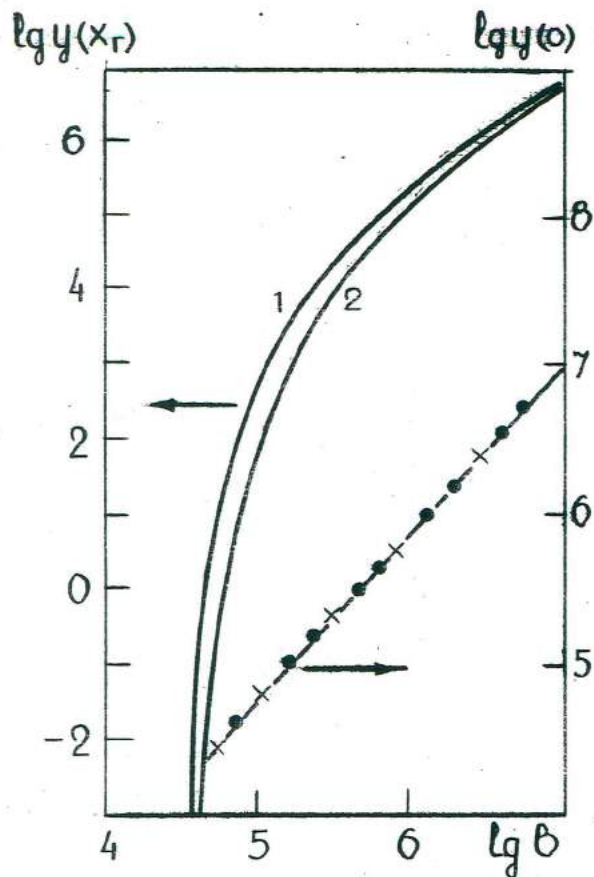


Рис.30. Зависимости $\lg y(x_r)$, $\lg y(0)$ от $\lg t$.
Кривая 1 - $\alpha = 0,1$;
2 - $\alpha = 1,0$, x - результаты расчетов для $\alpha = 1,0$, • - результаты расчетов для $\alpha = 0,1$. Для всех кривых $X_r = 40$.

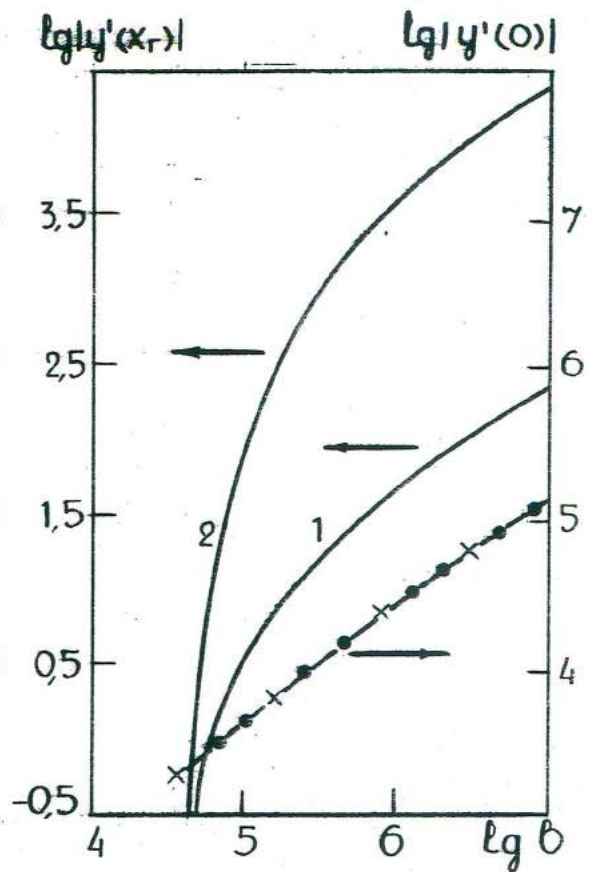


Рис.31. Зависимости $\lg |y'(x_r)|$, $\lg |y'(0)|$ от $\lg t$.
Кривая 1 - $\alpha = 0,1$;
2 - $\alpha = 1,0$, x - результаты расчетов $\lg |y'(0)|$ для $\alpha = 1,0$, • - результаты расчетов $\lg |y'(0)|$ для $\alpha = 0,1$. Для всех кривых $X_r = 40$.

$$\eta = -v_0 \frac{y'(0) - y'(x_r)}{\theta} \quad (4.2.15)$$

Из графика 31 видно, что диссоциация может значительно влиять на скорость накопления продукта АС и на энергетическую эффективность реакции только при больших значениях параметров α и θ , когда значения $y'(x_r)$ становятся сравнимыми со значениями величины $y'(0)$.

Перейдем сейчас к приближению, рассмотренному в параграфе 2.2:

$$\begin{aligned} \chi(x) &= x \\ K_0 &= K_{v_0+1} [C\theta] (v_0+1)^{-1} \end{aligned} \quad (4.2.16)$$

Система (4.2.6) с такими определениями $\chi(x)$ и K_0 была решена численно для значений α , равных 0.1, 1, 10, $v_0 = 10, 15, 20$ и $v_r = 50$. Результаты расчетов представлены на рисунках 32 и 33. Из этих рисунков видно, что в этом случае качественное поведение величин $y(0)$, $y'(0)$, $y'(x_r)$, $y(x_r)$ не меняется. Наблюдается существование порогового значения параметра θ , зависящего только от v_0 и v_r , однако сейчас оно превышает на три порядка значения (4.2.11 (в)), а рост величин $y(x_r)$ и $y'(x_r)$ происходит быстрее, чем это наблюдалось в системе (4.2.9). Величины $y(0)$, $y'(0)$, $y(x_r)$ как функции параметра θ меняются мало с изменением параметра α , но величина $y'(x_r)$ заметно возрастает с ростом α . Количественное отношение величин $y'(0)$ и $y(0)$, соответствующих разным моделям, не превышает одного порядка и для $y(0)$ достаточно мало. Количественное отличие рассмотренных моделей объясняется тем, что выражение (4.2.16) описывает химическую реакцию, протекающую более интенсивно, чем в случае $\chi(x) \equiv 1$, $K_0 = \frac{K_{v_0}}{v_0} [C\theta]$. Поэтому происходит более сильное обеднение верхних колебательных уровней, что приводит к более

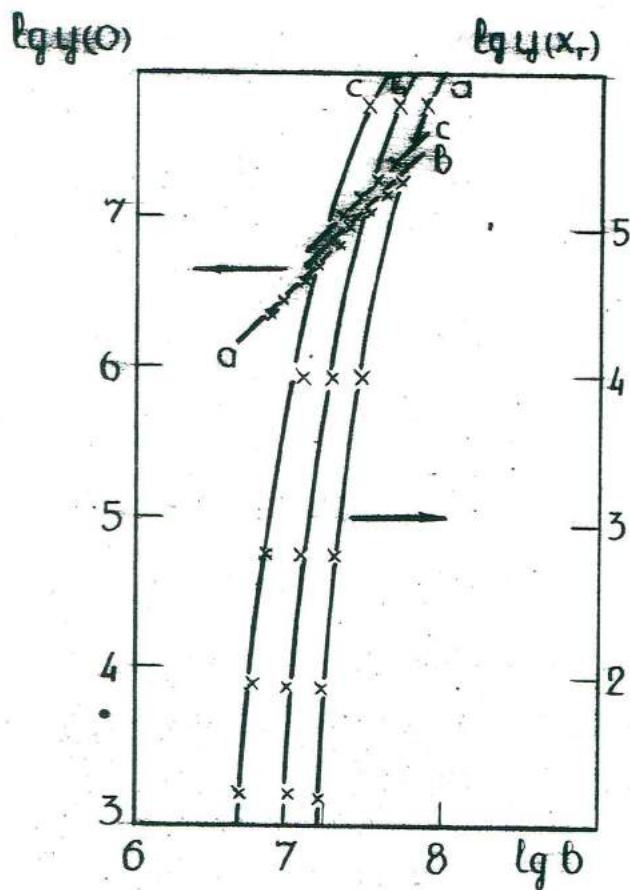


Рис. 32. Зависимости $\lg y(0)$, $\lg y(x_r)$ от $\lg b$. Для кривых (a), (b), (c) соответственно $\chi_r = 40, 35, 30$. Сплошные линии $\alpha = 0, 1$, x - результаты для $\alpha = 10$.

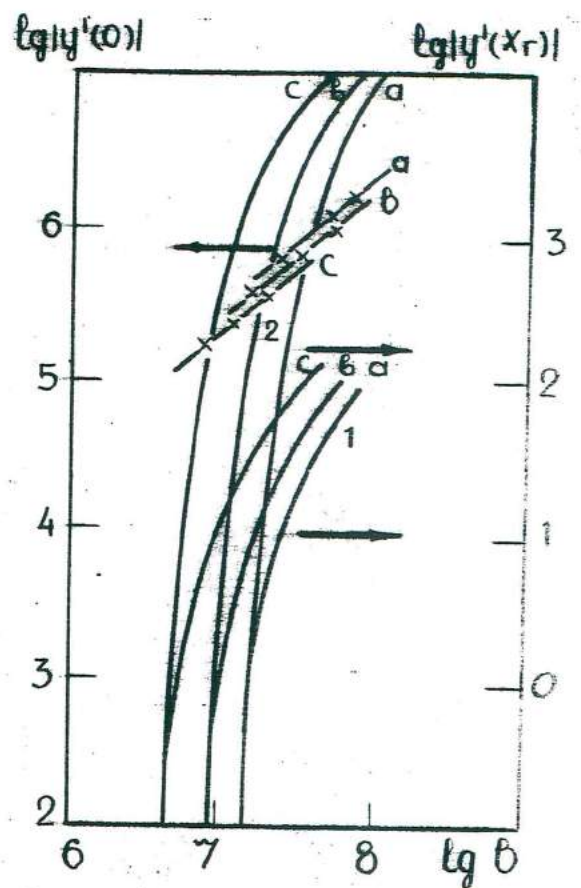


Рис. 33. Зависимости $\lg |y'(0)|$, $\lg |y'(x_r)|$ от $\lg b$. Для кривых (a), (b), (c) соответственно $\chi_r = 40, 35, 30$. Кривые 1 - $\alpha = 0, 1$, кривые 2 - $\alpha = 10$. Для зависимости $\lg |y'(0)|$ от $\lg b$ x - результаты расчетов для $\alpha = 10$.

высоким пороговым значениям параметра θ и к более низким значениям $y(x_T)$ и $y'(x_T)$ для $\theta \sim 10^7 - 10^8$. В модели, проанализированной численно, подтверждается вывод о том, что только при высоких значениях параметров θ и α может происходить заметное влияние диссоциации на химическую реакцию. Этот результат хорошо проиллюстрирован на графике 34, где представлена зависимость функции распределения от $\lg \theta$. Только при высоких значениях параметра θ величина $y(x_T)$ имеет высокое значение.

Из результатов, полученных в данном параграфе, можно сделать вывод о том, что существование любой эндоэргической химической реакции, протекающей одновременно с диссоциацией, приводит к существенному уменьшению скорости диссоциации или к ее исчезновению.

4.3. Диссоциация ангармонических молекул в условиях слабого квазистационарного возбуждения.

Рассмотрим сейчас процесс диссоциации, происходящей при слабых отклонениях от равновесия. При этом уравнение (4.1.6) в стационарном случае примет вид

$$-\bar{v} \frac{d}{dv} \left[v e^{-\delta v - v^2} f_T(v) \frac{d}{dv} \left(\frac{f(v)}{f_T(v)} \right) \right] = i_v, \quad 0 \leq v \leq v_T \quad (a)$$

(4.3.1)

$$\Pi(v_T) = K v_T^\alpha f(v_T) \quad (b)$$

Здесь, как и в первом параграфе, мы пренебрегали процессами $V-T$ релаксации.

Решение уравнения (4.3.1 (a)) для $v > v_i$ было найдено в главе 3. Оно имеет вид

$$f(v) = f_T(v) \left[1 - \frac{\Pi(v_T)}{v} I(v_i, v) \right], \quad v_i \leq v \leq v_T \quad (a)$$

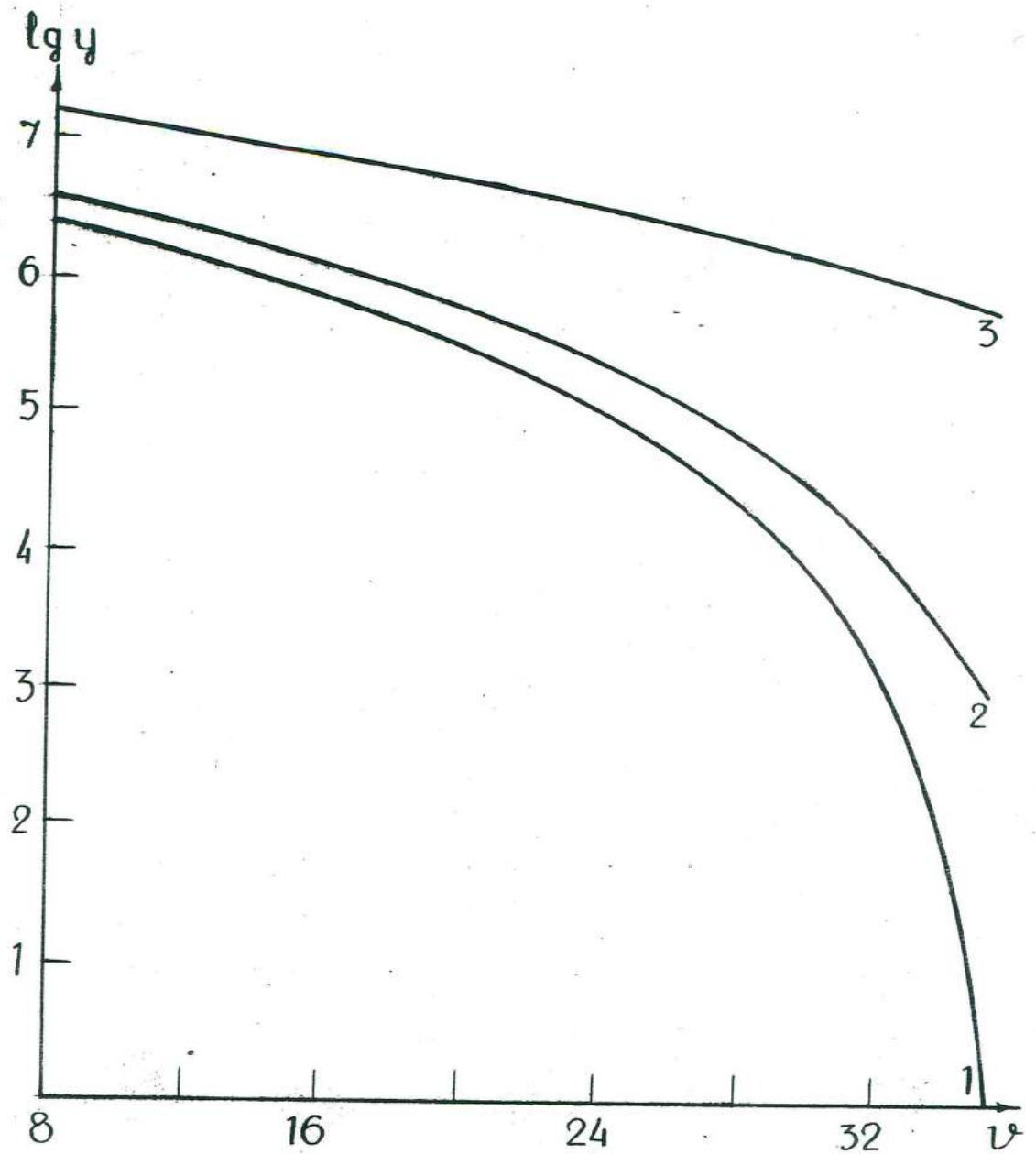


Рис. 34. Зависимости $\zeta(v)$ от колебательного квантового числа v . Для кривых 1, 2, 3 соответственно $\zeta = 8,16699 \times 10^6$; $1,1638 \times 10^7$; $4,3129 \times 10^7$. Для всех случаев $v_0 = 15$, $\chi_r = 35$, $\alpha = 1$.

(4.3.2)

$$\bar{\Gamma}(v_r) = K_{v_r}^d f(v_r) = K^d [M] \quad (6)$$

Здесь было учтено, что источник энергии не нарушает или мало изменяет триноровскую функцию распределения на нижних уровнях и $f(v_i) = f_T(v_i)$. Решение (4.3.2) является диффузионным аналогом решения (4.3 (6)), (4.4 (6)) работы [99]. Очевидно, что при $K_{v_r}^d \rightarrow 0$, $f(v) \rightarrow f_T(v)$, как и следовало ожидать. Учесть V-T релаксацию здесь не трудно, просто надо добавить к уравнению (4.3.1 (a)) член, описывающий V-T релаксацию:

$$-P_{1,0} v e^{\delta_{V-T} v} f(v) \quad (4.3.3)$$

Решением (4.3.1) с (4.3.3) является выражение

$$f(v) = f_T(v) \exp - \frac{P_{1,0}}{\bar{v}} \left(\frac{e^{\delta v} - e^{\delta v_i}}{\delta} \right) \left\{ 1 - \frac{\bar{\Gamma}(v_r)}{\bar{v}} \int_{v_i}^v \frac{\exp \left[\frac{P_{1,0}}{\bar{v}} \frac{e^{\delta v'} - e^{\delta v_i}}{\delta} \right]}{v' e^{-\delta v - v} v' f_T(v')} dv' \right\},$$

которое предсказывает сильное обеднение верхних уровней по сравнению с триноровской функцией распределения, если не удовлетворяется условие

$$\frac{P_{1,0}}{\bar{v} \delta} (e^{\delta v_r} - e^{\delta v_i}) \ll 1 \quad (4.3.4)$$

Здесь $\delta = \delta_{V-V} + \delta_{V-T}$.

Если происходит сильное обеднение верхних уровней вследствие V-T процессов, константа скорости диссоциации имеет очень низкое значение. Если условие (4.3.4) имеет место, выражение (4.3.2) — справедливо, и можно, используя его, получить константу скорости диссоциации:

$$[M] K^d = \frac{\bar{v} f_T(v_r)}{\left(\frac{\bar{v}}{K_{v_r}^d} \right) + f_T(v_r) I(v_i, v_r)} \quad (4.3.5)$$

Выражение (4.3.5) является диффузионным аналогом формулы (4.5 (б)) работы [99]. Существующая разница заключается в том, что мы не учитываем влияние внешнего источника на функцию распределения при $U = U_i$.

Константа диссоциации (4.3.5) зависит от двух температур, так как функция распределения Тринора, входящая в эти выражения зависит от колебательной и поступательной температур, и нетрудно представить ее в следующей форме:

$$f_T(v_r) = f_0 \exp \left[-\frac{D}{T} + v_r E_1 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \right] \quad (4.3.6)$$

Из (4.3.5), (4.3.6) легко получить выражение

$$K^d = \left(Z \exp -\frac{D}{T} \right) f_0 \frac{\exp v_r E_1 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right)}{1 + \frac{Z}{V} f_T(v_r) I(v_i, v_r)} \quad (4.3.7)$$

где было учтено, как обычно делается, что $P_{v_r, d} \approx I$. Здесь Z — число газокинетических столкновений в единицу времени.

Равновесная константа скорости диссоциации пропорциональна первому члену в (4.3.7), откуда видно, что (4.3.5) дает константу скорости, превышающую равновесное значение. Такой результат является следствием увеличения населенностей на уровне v_r по сравнению с бoльцмановской функцией распределения.

Максимальный выход продиссоциированных молекул получается тогда, когда $K_{v_r}^d \rightarrow \infty$ и $f v_r \rightarrow 0$, при этом из (4.3.2) можно получить максимальное значение константы скорости диссоциации:

$$[M] K_{\max}^d = \frac{\bar{v}}{I(v_i, v_r)} \quad (4.3.8)$$

Очевидно, при таких условиях константа скорости диссоциации определяется эффективной скоростью нерезонансного $V-V$ обмена, однако зависимость K^d от колебательной температуры не

теряется, поскольку функция $I(v_i, v_r)$ зависит от T_I .

Когда (4.3.2), (4.3.5) описывают процесс диссоциации в условиях квазистационарной релаксации, начальная колебательная температура определяется начальными условиями, но в случае действующего внешнего источника энергии колебательная температура определяется мощностью этого источника.

Из (4.1.4) и (4.3.2) при отсутствии V-T релаксации легко получить в стационарном случае выражение

$$B_0 = \frac{(v_r - \epsilon) K_{v_r}^d f_T(v_r)}{1 + \frac{K_{v_r}^d f_T(v_r)}{V} I(v_i, v_r)} \quad (a) \quad (4.3.9)$$

$$K^d [M] = \frac{B_0}{v_r - \epsilon} \quad (б)$$

где $\epsilon = \int_0^{v_r} v^1 f(v^1) dv^1$ — среднее число квантов на молекулу, при этом всегда выполняется неравенство $\epsilon < v_r$. Формула (4.3.9 (а)) дает соотношение между B_0 и колебательной температурой. Когда $\epsilon \ll v_r$ (в частности, это условие выполняется, когда частота диссоциации очень велика), поступательная температура при наших условиях не влияет на значение константы скорости диссоциации, которая определяется мощностью накачивающего источника. Такая картина объясняется тем, что в рассматриваемой модели пренебрегалось V-T релаксацией и выход колебательной энергии из системы обусловлен только диссоциацией.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Найдено аналитическое выражение для времени установления функции распределения Тринора. Показано, что оно превышает соответствующее время релаксации гармонического осциллятора и сильно зависит от отношения поступательной температуры к колебательной, причем время увеличивается с ростом этого соотношения (§ 1.2).

2. Построена аналитическая теория стационарных эндозергиче-ских реакций колебательно-возбужденных ангармонических молекул при сильных отклонениях от равновесия. Найдена безразмерная формулировка задачи, позволяющая найти основные характеристики системы как функции нескольких параметров релаксации. Показано что уточнение константы скорости химической реакции приводит к количественным изменениям результатов, но не меняет качественную картину процесса.

3. Показано, что зависимость энергетической эффективности реакции от мощности источника имеет максимум, определяющийся мощностью внешнего источника и релаксационными параметрами системы. Найдено, что пороговый эффект зависимости скорости реакции от мощности внешнего источника объясняется действием релаксации. Показано, что при увеличении мощности внешнего источника энергии (для значений $\ell > \tilde{\ell}$, где $\tilde{\ell}$ соответствует максимуму энергетической эффективности) увеличивается скорость наработки продукта реакции, но уменьшается ее энергетическая эффективность.

4. Проанализирован процесс окисления молекулярного азота в неравновесных условиях. Объясняется обнаруженное экспериментально пороговое значение энерговклада. Показано, что пороговое

значение параметра β не зависит от концентрации атомарного кислорода и построена кривая энергетической эффективности реакции, которая хорошо согласуется с экспериментальными данными.

5. Аналитически исследована колебательная релаксация при слабых отклонениях от равновесия. Показано, что решения использованного "диффузионного" уравнения хорошо согласуются с решениями, полученными другими методами, описанными в литературе. Однако, используемая процедура позволяет учитывать влияние химической реакции на функцию распределения в области колебательных чисел $v < v_0$ и, следовательно, проводить более точный анализ.

6. Построена теория столкновительной диссоциации колебательно-возбужденных молекул при малом влиянии $V-T$ релаксации. Найдены условия, при которых система характеризуется высоким значением константы скорости диссоциации. Найдены зависимости константы скорости диссоциации и колебательной температуры газа от мощности возбуждающего источника.

7. Аналитически исследованы режимы релаксации, характеризующиеся совместным протеканием химической реакции и диссоциации. Показано, что химическая реакция приводит к появлению порогового эффекта в зависимости скорости диссоциации от мощности источника и найдены условия, при которых существенно возрастает скорость диссоциации реагирующих молекул.

В заключение автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю Р.И.Солоухину за постоянный интерес и помощь в работе. Автор считает своим долгом выразить искреннюю признательность Р.И.Солоухину за усилия и действенную помощь в подготовке научных кадров для моей Родины.

Автору приятно выразить благодарность С.А.Жданку, совмест-

но с которым были получены основные результаты диссертации, и С.К.Погребне, оказавшему неоценимую помощь при проведении численных расчетов. Автор благодарит сотрудников лаборатории термодинамики и Международного центра ИТМО АН БССР, кафедры теплотехники БГУ им.В.И.Ленина и других советских товарищей за атмосферу гостеприимства и доброжелательности, в которой осуществлялась работа над диссертацией.

102. Capitelli M., Dilonardo M., A theoretical calculation of dissociation rates of molecular hydrogen in electrical discharges. - Chem.Phys., 1977, v. 20, No 3, p. 417-429
103. Capitelli M., Dilonardo M. Non-equilibrium vibrational populations of diatomic species in electrical discharges: effects on the dissociation rates. - Chem.Phys., 1977, v. 24, No 3, p. 417-427
104. Capitelli M., Dilonardo M. Non-equilibrium dissociation of nitrogen. - Revue de Physique Appliqui, 1978, v. 13, No 3, p. 115-123
105. Capitelli M., Dilonardo M. Non-equilibrium vibrational populations and dissociation rates of oxygen in electrical discharges. - Chem.Phys., 1978, v.30, No 1, p. 95-107
106. Schmaitzl U., Capitelli M. Non-equilibrium dissociation of CO induced by electron-vibration and IR-laser pumping. - Chem.Phys., 1979, v. 41, No 1, p. 143-151
107. Шмелев В.М., Марголин А.Д. Неравновесная диссоциация молекул водорода в условиях теплового удара. - Химия высоких энергий, 1979, т. 12, № 6, с. 533-537
108. Левицкий А.А., Полак Л.С., Рытова Н.М., Словецкий Д.И. Моделирование кинетики разложения CO_2 в неравновесных электрических разрядах. - Химия высоких энергий, 1981, т. 15, № 3, с. 276-278
109. Русанов В.Д., Фридман А.А. О разложении CO_2 в неравновесной плазме повышенного давления. - Письма в ЖТФ, 1978, т. 4, вып. I, с. 28-31
110. Русанов В.Д., Фридман А.А., Шолин Г.В. Диссоциация CO_2 в неравновесной плазме. - ЖТФ, 1979, т. 49, № 10, с. 2169-2175
111. Животов В.К., Русанов В.Д., Фридман А.А. Диссоциация угле-

- Разделение изотопов в лазерно-стимулированных химических реакциях. - Письма в ЭТФ, 1974, т. 20, вып. 9, с. 607-608
60. Polayani J.C. Some concepts in reaction dynamics.- Accounts Chem.Rev., 1972, v. 5, p. 161-168
61. Басов Н.Г., Беленов Э.М., Гаврилина Л.К., Исаков В.А., Маркин Е.П., Ораевский А.Н., Романенко В.И., Ферапонтов Н.Б. Разделение изотопов в химических реакциях, протекающих в термодинамически неравновесных условиях. - Письма в ЭТФ, 1974, т. 19, вып. 6, с. 336-338
62. Легасов В.А., Мивотов В.К., Крашенинников Е.Г., Кротов М.Ф., Патрушев Б.И., Русанов В.Д., Рыкунов Г.В., Спектор А.М., Фридман А.А., Шолин Г.В. Неравновесный плазмохимический процесс разложения CO_2 в ВЧ и СВЧ разрядах. - Докл. АН СССР, 1978, т. 238, № 1, с. 66-69
63. Азизов Р.И., Вакар А.К., Мивотов М.Ф., Зиновьев О.А., Потанин Б.В., Русанов А.А., Русанов В.Д., Фридман А.А. Неравновесный плазмохимический процесс разложения CO_2 в сверхзвуковом СВЧ разряде. - Докл. АН СССР, 1983, т. 271, № 1, с. 94-98
64. Левицкий А.А. Исследование реакции методом классических траекторий. - В кн.: Новые аспекты нестехиометрического синтеза. М.: Изд.ИХС АН СССР, 1978, с. 102-108
65. Левицкий А.А., Полак Л.С. Влияние колебательного возбуждения реагентов на константы скорости некоторых обменных реакций. Расчеты методом Монте-Карло. - Химия высоких энергий, 1980, т. 14, № 1, с. 3-7
66. Дмитриева И.К., Зеневич В.А. Расчет уровней констант скорости реакции окисления колебательно-возбужденного молекулярного азота атомарным кислородом. Теоретико-информационное приближение. Препринт № 10. - Минск: ИТМО, 1983. - 26 с.
67. Басов Н.Г., Беленов Э.М., Маркин Е.П., Ораевский А.Н., Пан-

кислого газа в неравновесной плазме. - Химия плазмы, 1982, вып. 9, с. 206-236

- II2. Потапкин Б.В., Русанов В.Д., Самарин А.Е., Фридман А.А., Шолин Г.В. Диссоциация колебательно-возбужденных молекул CO_2 в плазме в условиях равновесия колебательных мод. - ЖТФ, 1980, т. 14, № 6, с. 547-553
- II3. Елецкий А.В., Саренский Н.П. Диссоциация при столкновениях колебательно-возбужденных двухатомных молекул. - ЖТФ, 1981, т. 51, № 10, с. 2014-2021
- II4. Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетика нерезонансного колебательного обмена и молекулярные лазеры. - ЖТФ, 1971, т. 60, вып. 1, с. 102-113
- II5. Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетика колебательного обмена в молекулах. Усиление излучения в галогеноводородах при электрической и химической накачках. - ЖТФ, 1970, т. 59, вып. 2 (8), с. 615-628

ЛИТЕРАТУРА

1. Herzfeld K.F., Rice F.O. Dispersion and Absorption of high-frequency sound waves.- Phys. Rev., 1928, v. 31, p. 691-695
2. Ландау Л.Д., Теллером Е. К теории дисперсии звука. - В кн.: Л.Д. Ландау. Собрание трудов. М.: Наука, 1969, с. 181-188
3. Millikan R.C., White D.R. Systematics of vibrational relaxation. - The J. of Chem. Phys., 1963, v. 39, No 12, p. 3209-3213
4. Rubin R.J., Shuler K.E. Relaxation of vibrational non-equilibrium distributions. I. Collisional relaxation of a system of harmonic oscillators.- The J. of Chem. Phys., 1956, v. 25, No 1, p. 59-67
5. Montroll E.W., Shuler K.E. Studies in non-equilibrium rate process. I. The relaxation of a system of harmonic oscillators. - The J. of Chem. Phys., 1957, v. 26, No 3, p. 434-464
6. Осипов А.И. О релаксации колебательного движения в изолированной системе гармонических осцилляторов. - Докл. АН СССР, 1960, т. 130, № 3, с. 523-525
7. Rubin R.J., Shuler K.E. Relaxation of vibrational non-equilibrium distributions. II. The effect of the collisional transition probabilities on the relaxation behavior.- The J. of Chem. Phys., 1956, v. 25, No 1, p. 68-74
8. Hurle I.R., Russo A.L., Hall J.G. Spectroscopic studies of vibrational non-equilibrium in supersonic nozzle flows.- The J. of Chem. Phys., 1964, v. 40, No 8, p. 2076-2078
9. Hurle I.R., Russo A.L. Spectrum-line reversal measurements of free-electron and coupled N₂ vibrational temperatures in expansion flows.- The J. of Chem. Phys., 1965, v. 43, No 12, p. 4434-4443
10. Mc.Laren T.I., Appleton J.P. Vibrational relaxation measurements of carbon monoxide in a shock-tube expansion wave.- The J. of Chem. Phys., 1970, v. 53, No 7, p. 2850-2857
11. Bazley N.W., Montroll E.W., Rubin R.J., Shuler K.E. Studies in non-equilibrium rate processes. III. The vibrational relaxation of a system of anharmonic oscillators.- The J. of Chem. Phys., 1958, v. 28, No 4, p. 700-704

12. Сарарян М.Н., Пручкина Н.М. К колебательной релаксации ангармонических осцилляторов. = Теоретическая и экспериментальная химия, 1970, т. 6, вып. 3, с. 306-310
13. Treanor C.E., Rich J.W., Rehm R.G. Vibrational relaxation of anharmonic oscillators with exchange-dominated collisions. The J. of Chem. Phys., 1968, v. 48, No 4, p. 1798-1807
14. Brau C.A. Classical theory of vibrational relaxation of anharmonic oscillators.- Physica, 1972, v. 58, No 4, p. 533-553
15. Гордиец Б.Ф., Мамедов Ш.С. Функция распределения и скорость релаксации колебательной энергии в системе ангармонических осцилляторов. - ИЖТО, 1974, № 3, с. 13-22
16. Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Ступоченко Е.В., Шелепин Л.А. Колебательная релаксация в газах и молекулярные лазеры. - УФН 1972, т. 108, вып. 4, с. 655-699
17. Никтин Е.Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. - М.: Химия, 1970. - 456 с.
Herman R.C., Shuler K.E., Intensities of vibration-rotation
18. bands.- J.Chem.Phys., 1953, v. 21, No 2, p. 373-374
19. Schwartz R.N., Herzfeld K.F. Vibrational relaxation times in gases (three-dimensional treatment).- J.Chem.Phys., 1954, v. 22, No 5, p. 767-773
20. Keck J., Carrier G. Diffusion theory of non-equilibrium dissociation and recombination.-J.Chem.Phys., 1965, V. 43, No 5, p. 2284-2298
21. Rockwood S.D., Brau J.E., Proctor W.A., Canavan G.H. TA-9- Time-dependent calculations of carbon monoxide laser kinetics - IEEE J. of Quantum Electronics, 1973, v. QE-9, No 1, p.12
22. Сучков А.Ф., Шебеко Ю.Н. Кинетика колебательного обмена в равновесном азоте. Сравнение теории и эксперимента. - Химия высоких энергий, 1981, т. 15, № 3, с. 279-283

кратов А.В. Стимулирование химических реакций лазерным излучением. - ИЭТО, 1973, т. 64, вып. 2, с. 485-497

68. Letokhov V.S., Makarov A.A. Selectivity of chemical reactions simulated by infrared laser radiation in molecular gas mixtures.-J.of Photochem., 1974, v. 3, No 4, p. 249-265
69. Беленов Э.М., Исаков В.А., Романенко В.И. О скоростях химических реакций, стимулируемых лазерным излучением. - Квантовая электроника, 1975, т.2, № 8, с. 1633-1637
70. Русанов В.Д., Фридман А.А., Шолин Г.В. Влияние небольшого заселенности колебательно-возбужденных состояний на процесс восстановления углерода в неравновесной плазме. - Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 6, с. 1338-1341
71. Крашенинников С.И. Кинетика окисления азота в пучковоплазменном разряде. - Химия высоких энергий, 1980, т. 14, № 5, с. 466-470
72. Крашенинников С.И., Никифоров В.А. Физико-химические процессы в стационарном плазменно-пучковом разряде. - В кн.: Химия плазмы / Под ред. Смирнова Б.М. - М.: Атомиздат, 1982, с. 179-206
73. Адаюк С.А., Солоухин Р.И. Окисление азота в адиабатически расширяющемся потоке воздуха. - Письма в ИТО, 1982, т. 8, вып. 5, с. 295-299
74. Бородин В.И., Адаюк С.А., Чернухо А.П. Кинетика окисления азота в условиях неравновесных сверхзвуковых течений. - В кн.: Тепло- и массообмен в химически реагирующих системах. Материалы Международной школы-семинара. Минск: ИТМО, 1983, с. 69-80
75. Корн Р., Корн Т. Справочник по математике. - М.: Наука, 1974, - 720 с.
76. Дмитриева И.К., Зеневич В.А. Взаимодействие колебательно-возбужденного азота с атомарным кислородом. Критический обзор

- теоретических и экспериментальных данных. Препринт № 9. - Минск: ИТМО, 1982, - 30 с.
77. Мачерет С.О., Русанов В.Д., Фридман А.А., Шолин Г.В. Неравновесный плазмохимический процесс синтеза окислов азота. - ЖТФ 1980, т. 50, № 4, с. 705-715
78. Русанов В.Д., Фридман А.А., Шолин Г.В. Синтез окислов азота в неравновесных плазмохимических системах. - В кн.: Химия плазмы /Под ред. Смирнова Б.М. - М.: Атомиздат, 1978, вып. 5, с. 222-241
79. Русанов В.Д., Фридман А.А. О реакциях колебательно-возбужденных молекул азота в неравновесных плазмохимических системах. - Докл. АН СССР, 1976, т. 231, № 5, с. 1109-1112
80. Мачерет С.О., Русанов В.Д., Фридман А.А., Шолин Г.В. О синтезе окислов азота в неравновесной плазме. - Письма в ЖТФ, 1978, 4, вып. 6, с. 346-351
81. Теоретическая и прикладная плазмохимия. Полак Л.С., Овсянников А.А., Словецкий Д.И., Вурзель Ф.Б. - М.: Наука, 1975, - 304 с.
82. Басов Н.Г., Данильчев В.А., Пантелеев В.И., Поповичев В.И., Рагульский В.В., Сучков А.Ф., Файзуллов Ф.С., Шебеко Ю.Н., Алексеев А.М., Горожанский Э.В. и др. Электроионизационный синтез азотосодержащих соединений. - Докл. АН СССР, 1977, т. 233, № 5, с. 839-841
83. Фоминский Л.П. Два эффекта в несамостоятельном разряде. - ЖТФ, 1978, т. 48, вып. 5, с. 936-944
84. Басов Н.Г., Данильчев В.А., Пантелеев В.И., Поповичев В.И., Рагульский В.В., Сучков А.Ф., Файзуллов Ф.С., Шебеко Ю.Н., Горожанский Э.В., Куренков В.В. Электроионизационный синтез окислов азота. - Химия высоких энергий, 1978, т. 12, № 3, с. 266-271

23. Parker J.G. Comparison of experimental and theoretical vibrational relaxation times for diatomic gases.- J.Chem.Phys., 1964, v. 41, No 6, p. 1600-1609
24. Bray K.N.C. Vibrational relaxation of anharmonic oscillator molecules I. Relaxation under isothermal conditions. - J.Phys. B., 1968, v. 1, p. 705-717
25. Powell H.T. Vibrational relaxation of carbon monoxide using a pulse discharge. II $T = 100, 300, 500^{\circ}\text{K}$. - J.Chem.Phys., 1975, v. 63, No 6, p. 387-393
26. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. - М.: Наука, 1980. - 512 с.
27. Полак Л.С., Сергеев П.А., Словецкий Д.И. Расчет стационарного распределения заселенностей состояний молекул по колебательным уровням в тлеющем разряде. - Химия высоких энергий, 1973, т. 7, № 5, с. 387-393
28. Мачарет С.О., Русанов В.Д., Фридман А.А., Шолин Г.В. Диффузионная теория заселения колебательно-возбужденных состояний молекул в неравновесной плазме. - В кн.: III Всесоюзный симпозиум по плазмохимии. Ч. I. М.: Атомиздат, 1979, с. 101-105
29. Дикальтер А.А., Найдис Г.В. Колебательные распределения в сильновозбужденных молекулярных газах. - В кн.: Химия плазмы /Под ред. Смирнова Б.М. - М.: Атомиздат, 1981, вып. 8, с. 156-189
30. Лосев С.А., Шаталов О.П., Яловик М.С. О влиянии аангармоничности на время релаксации при адиабатическом возбуждении и дезактивации колебаний молекул. - Докл. АН СССР, 1970, т. 195, № 3, с. 585-588
31. Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Процессы неравновесной диссоциации и молекулярные лазеры. - ИЭТО, 1971, т. 61, вып. 2 (8), с. 562-574

32. Велезняк М.Б., Найдис Г.В. Распределение по колебательным уровням, скорости колебательной релаксации и диссоциации двухатомных молекул в неравновесных условиях. - ПМТФ, 1976, № 1, с. 4-9
33. Еданок С.А. Теория сильнонеравновесных распределений двухатомных молекул по колебательным уровням. - Дис. ... канд. физ.-мат. наук. - М., 1979. - с.
34. Велезняк М.Б., Ликалтер А.А., Найдис Г.В. Колебательная релаксация сильновозбужденных молекул. - ПМТФ, 1976, № 6, с. 11-16
35. Еданок С.А., Кочетов И.В., Напартович А.П., Новобранцев И.В., Певгов В.Г., Старостин А.Н. Исследование параметрических зависимостей для стационарного СО-лазера. - Докл. АН СССР, 1977, т. 241, № 1, с. 76-79
36. Likalter A.A., Naidis G.V. On the vibrational relaxation of diatomic molecules at intermediate excitation. - Chem. Phys. Lett., 1978, v. 59, No 2, p. 365-368
37. Русанов В.Д., Фридман А.А., Полин Г.В. Заселение в неравновесной плазме колебательно-возбужденных состояний двухатомных молекул в диффузионном приближении. - ИТФ, 1979, т. 49, вып. 3, с. 554-562
38. Еданок С.А. Газодинамическое стимулирование плазмохимических процессов. - В кн.: Тепло- и массообмен в плазмохимических процессах, материалы Международной школы-семинара. Ч. I. Минск: ИТМО, 1982, с. 52-73
39. Fisher E.R., Kummier R.H. Relaxation by vibration-vibration exchange processes. Part I. Pure base case. - J. of Chem. Phys. 1968, v. 49, No 3, p. 1075-1093
40. Еданок С.А., Напартович А.П., Старостин А.Н. Установление распределения двухатомных молекул по колебательным уровням. -

85. Азизов Р.И., Зивотов В.А., Кротов М.Ф., Русанов В.Д., Тарасов Ю.В., Фридман А.А., Шолин Г.В. Синтез окислов азота в неравновесном СВЧ-разряде в условиях электронно-циклотронного резонанса. - Химия высоких энергий, 1980, т. 14, № 4, с. 366-368
86. Mutel B., Dessaux O., Goudmand P. Energy cost improvement of the nitrogen oxides synthesis in a low pressure plasma.- Rev. Phys.Appl., 1984, v. 19, p.461-464
87. Мак-Ивен М., Филлипс Л. Химия атмосферы. - М.: Мир, 1978. - 369 с.
88. Кузнецов Н.М. Кинетика мономолекулярных реакций. - М.: Наука, 1982. - 224 с.
89. Карлов Н.В., Карпов Н.А., Петров Ю.Н., Прохоров А.М., Стельмах О.М. Возбуждение взрывной волны при инициировании цепной реакции в смесях газов излучением CO_2 -лазера. - Письма в ЖЭТФ, 1971, т. 14, с. 214-217
90. Ambartzumian R.V., Letokhov V.S. Selective two-step (STS) photoionisation of atoms and photodissociation of molecules by laser radiation.-Appl.Optica, 1972, v. 11, No 2, p. 354-358
91. Летохов В.С., Макаров А.А. Кинетика возбуждения колебаний молекул инфракрасным лазерным излучением. - ЖЭТФ, 1972, вып. 6 (12), с. 2064-2075
92. Аданок С.А., Солоухин Р.И. Особенности колебательной релаксации двухатомных газов при адиабатическом расширении в сверхзвуковом сопле. - Письма в ЖТФ, 1981, т. 7, вып. 10, с. 577-579
93. Афанасьев Ю.В., Беленов Э.М., Маркин Е.П., Полуэктов И.А. Неравновесная диссоциация молекулярного газа под действием резонансного лазерного излучения с учетом колебательно-колебательных столкновений. - Письма в ЖЭТФ, 1971, т. 13, с. 462-464

94. Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Панченко В.Я. Кинетика неравновесной диссоциации молекул при каскадном возбуждении колебаний лазерным излучением. - ЖЭТФ, 1973, т. 65, вып. 3 (9), с. 894-906
95. Басов Н.Г., Ораевский А.Н., Степанов А.А., Шеглов В.А. Неравновесная колебательная кинетика молекул в присутствии поля резонансного лазерного излучения. - ЖЭТФ, 1973, т. 65, № 5 (11), с. 1835-1856
96. Сафарян М.Н. Кинетика распада обрезанного гармонического осциллятора под действием интенсивного инфракрасного излучения. - Теоретическая и экспериментальная химия, 1972, т. 8, вып. с. 445-453
97. Лузнецов Н.М., Самусенко А.М. Роль многоквантовых переходов в кинетике диссоциации однокомпонентного газа. - Физическая химия, 1980, т. 250, № 5, с. 1181-1184
98. Афанасьев Ю.В., Беленов Э.М., Полуэктов И.А. Неравновесная диссоциация молекулярного газа под действием резонансного излучения лазеров инфракрасного диапазона. - Квантовая электроника, 1973, № 2 (14), с. 46-51
99. Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Панченко В.Я. Диссоциация ангармонических молекул мощным инфракрасным излучением. - ПМТФ, 1974, № 4, с. 3-13
100. Гордиец Б.Ф., Мамедов Ш.С., Шелепин Л.А. Колебательная кинетика ангармонических осцилляторов в существенно неравновесных условиях. - ЖЭТФ, 1974, т. 67, вып. 4 (10), с. 1287-1299
101. Железняк М.Б., Инацаканян А.Х. Уравнение числа квантов и скорость диссоциации в газе двухатомных молекул. - ПМТФ, 1975, № 3, с. 3-8

ЖЭТО, 1979, т. 76, вып. I, с. 130-139

41. Демьянов А.В., Еданок С.А., Кочетов И.В., Напартович А.П., Певгов В.Г., Старостин А.Н. Влияние уровня накачки на динамику установления распределения двухатомных молекул по колебательным уровням. - ПМТФ, 1981, № 3, с. 5-10
42. Bray K.N.C., Vibrational relaxation of anharmonic oscillator molecules.II. Non-isothermal conditions. - J.Phys.B., 1970, v. B.1, No 4, p.1515-1538
43. Center R.E., Caledonia G.E. Anharmonic effects in the vibrational relaxation of diatomic molecules in expanding flows. - Applied Optics, 1971, v. 10, No 8, p. 1795-1802
44. Hsu C.T., McMillen L.D. Time dependent solutions for excitation rates of anharmonic oscillators.- J.of Chem.Phys., 1972, v.56, No 11, p. 5327-5334
45. Nan bu K. Vibrational relaxation of a system of anharmonic oscillators in isothermal heat-baths. - Journal of Physical Society of Japan, 1976, v. 40, No 6, p. 1555-1558
46. Rich J.W. Kinetics modeling of the high-power carbon monoxide laser.- J.of Applied Physics, 1971, v. 42, No 7, p. 2719-2730
47. Сергеев П.А., Словецкий Д.И., Колебательное возбуждение и диссоциация молекул , , в неравновесной плазме. - В кн.: III Всесоюзный симпозиум по плазмохимии. Ч. I. М.:Атомиздат, 1979, с. 132-136
48. Ораевский А.Н., Сучков А.Ф., Шебеко Ю.П. Возможность получения химически активного азота в процессах обмена в неравновесной среде колебательно-возбужденных молекул. - Химия высоких энергий, 1978, т. 12, № 2, с. 160-166
49. Гордиец Б.Ф., Мамедов Ш.С. Аналитическая модель газоразрядного СО-лазера. - ЖТФ, 1977, т. 47, вып. 4, с. 831-838
50. Конев Ю.Б., Кочетов И.В., Певгов В.Г. Анализ характеристик

- стационарного электроразрядного СО-лазера. - ЖТО, 1978, т. 4, вып. 5, с. 977-982
51. Гершензон Ю.М., Никитян Е.Е., Розенштейн В.Б., Уманский С.Я. Взаимодействие колебательно-возбужденных молекул с химически активными атомами. - В кн.: Химия плазмы / Под ред. Смирнова Б.М.. - М.: Атомиздат, 1978, вып. 5, с. 3-65
52. Русанов В.Д., Фридман А.А., Шалин Г.В. Физика химически активной плазмы с неравновесным колебательным возбуждением молекул. - УФН, 1981, т. 134, вып. 2, с. 185-235
53. Выгодская Е.М., Полак Л.С. Исследование реакции методом классических траекторий. Влияние колебательного возбуждения молекулы. - Химия высоких энергий, 1981, т. 15, № 6, с. 483-485
54. Семенов Н.Н., Шилов А.Е. О роли возбужденных частиц в разветвленных цепных реакциях. - Кинетика и катализ, 1965, т. 6, № 1, с. 3-16
55. Карлов Н.В., Петров Ю.Н., Прохоров А.М., Стельмах О.М. Диссоциация молекул трихлорида бора излучением СО₂-лазера. - Письма в ЖЭТФ, 1970, т. 11, с. 220-222
56. Басов Н.Г., Маркин Е.П., Ораевский А.Н., Панкратов А.В. Фотохимическое действие инфракрасного излучения. - Докл. АН СССР, 1971, т. 198, № 5, с. 1043-1045
57. Басов Н.Г., Маркин Е.П., Ораевский А.Н., Панкратов А.В., Скиков А.Н. Стимулирование химических процессов инфракрасным лазерным излучением. - Письма в ЖЭТФ, 1971, т. 14, с. 251-253
58. Грицан В.И., Красноперов Л.Н., Панфилов В.Н. Влияние излучения СО-лазера на кинетику распада газообразной двуокиси хлора. - Докл. АН СССР, 1973, т. 212, № 6, с. 1368-1371
59. Басов Н.Г., Беленов Э.М., Гаврилина Л.К., Исаков В.А., Маркин Е.П., Ораевский А.Н., Романенко В.И., Ферапонтов Н.Б.