

ОБОБЩЕННЫЕ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ И ВРАЩАТЕЛЬНОЙ КИНЕТИКИ МОЛЕКУЛ В ПОТОКАХ ГАЗОВ

Г. И. Сухинин
(Новосибирск)

Для описания неравновесных релаксационных процессов в молекулярных газах обычно используется система кинетических уравнений для функции распределения частиц газа по квантовым состояниям (по вращательным и колебательным уровням молекул) [1]. В данной работе рассматривается релаксация примеси молекулярного газа в потоке одноатомного газа, когда столкновениями молекул между собой можно пренебречь и известны распределения газодинамических параметров.

Уравнения кинетики в этом случае имеют вид

$$(1) \quad \frac{dN_i}{dt} = n_g \sum_j (K_{ij}N_j - K_{ji}N_i),$$

где N_i — заселенности i -го квантового уровня молекулы с энергией E_i , удовлетворяющие условию нормировки $\sum_i N_i = 1$; $K_{ij}(T)$ — константы скоростей переходов молекул из состояния j в состояние i при столкновениях с атомами газового потока, имеющего температуру T и плотность n_g , удовлетворяющие правилу детального баланса $K_{ij}N_j^* = K_{ji}N_i^*$; N_i^* — равновесные бoльцмановские распределения молекул по квантовым состояниям: $N_i^* = g_i \exp(-E_i/kT)/S$; g_i — статистический вес состояния; S — статистическая сумма для рассматриваемой системы уровней: $S = \sum_i g_i \exp(-E_i/kT)$.

При известных зависимостях K_{ij} от квантовых чисел и температуры, а также при известном распределении газодинамических параметров одноатомного газа уравнения (1) могут быть решены численно. Однако численные решения уравнения кинетики не всегда удобны, требуется большой объем вычислений, особенно если необходимо принимать во внимание большое число квантовых уровней.

Кроме того, вид констант $K_{ij}(T)$, как правило, неизвестен, отсутствие надежных констант приводит к необходимости при решении уравнений кинетики пользоваться полуэмпирическими зависимостями с подгоночными параметрами, подбираемыми из сравнения с экспериментом. Это также увеличивает объем вычислений и ставит непростую задачу выбора адекватного набора констант скоростей, описывающего экспериментальные данные. Дело в том, что константы скоростей с различными зависимостями от квантовых чисел и температуры могут приводить к близким распределениям по заселенностям квантовых уровней молекул.

В настоящей работе предлагается представить заселенности N_i в виде разложения по подходящим ортогональным функциям. В результате система уравнений кинетики (1) переходит в эквивалентную ей систему моментных уравнений, характеризующуюся некоторым набором времен релаксации ω_{km}^{-1} , которые в ряде случаев проще определить в эксперименте, чем константы скоростей $K_{ij}(T)$. Предложенный метод позволяет выявить широкий класс точно решаемых задач кинетики, получить необходимое условие релаксации произвольной молекулярной системы через последовательность бoльцмановских состояний, выявить условие применимости диффузионного приближения. Кроме того, для случаев не слишком сильного отклонения от равновесия в разложении заселенностей можно ограничиться несколькими первыми членами, что существенно сокращает и упрощает описание неравновесных молекулярных систем.

Разложение заселенностей по ортогональным полиномам. Систему ортогональных функций будем искать, исходя из вида энергетического

спектра молекул E_i и соответствующих этому спектру равновесных заселенностей N_i^* . Из всей молекулярной системы выделим независимые модификации, т. е. группы молекул с энергетическими уровнями, между которыми возможны переходы при столкновениях с атомами газа, т. е. молекулы, для которых $K_{ij} \neq 0$. Например, для гомоядерных молекул имеется почти строгий запрет на переходы между орто- и парамодификациями, т. е. на переходы из четных в нечетные вращательные состояния и наоборот. Ряд почти точных правил отбора существует также у симметричных и асимметричных волчков [2, 3], что приводит к существованию независимых модификаций относительно колебательных или вращательных переходов.

Представим заселенности молекул для рассматриваемой модификации в виде разложения

$$(2) \quad N_i = N_i^* \sum_{k=0} \eta_k(\beta) \Psi_k(\varepsilon_i),$$

где $\varepsilon_i = E_i/\Theta$; $\beta = \Theta/T$; Θ — характеристическая температура, пропорциональная вращательной или колебательной постоянной молекулы; $\Psi_k(\varepsilon_i) \equiv \Psi_k(i)$ — набор функций, удовлетворяющих условию ортогональности

$$(3) \quad \langle \Psi_m \Psi_k \rangle = \sum_i N_i^* \Psi_m(i) \Psi_k(i) = \delta_{mk}.$$

Здесь суммирование происходит по всем энергетическим уровням рассматриваемой модификации; скобки $\langle \rangle$ означают осреднение функции $\varphi(\varepsilon_i)$ по равновесному распределению молекул по квантовым уровням: $\langle \varphi \rangle = \sum_i N_i^* \varphi(\varepsilon_i)$. Осреднение же по неравновесной функции распределения обозначим чертой: $\bar{\varphi} = \sum_i N_i \varphi(\varepsilon_i)$.

Выберем функции $\bar{\Psi}_k(\varepsilon_i)$ в виде полиномов степени k : $\bar{\Psi}_k(\varepsilon_i) = \sum_{l=0}^k p_{kl}(\beta) (\varepsilon_i \beta)^k$, $k = 0, 1, 2, \dots$, где коэффициенты p_{kl} могут зависеть от температуры. Полиномы $\Psi_k(\varepsilon_i)$ для произвольного спектра ε_i — неклассические ортогональные полиномы, введенные еще в [4], однако свойства их не были изучены.

Коэффициенты разложения p_{kl} , как показано в [5], могут быть найдены из решения системы уравнений $p_{mm} \sum_{n=0}^m p_{mn} Z_{n+k} = \delta_{mk}$, $k \leq m$, $p_{00} \equiv 1$. Здесь Z_n определяются через статистическую сумму S :

$$(4) \quad Z_n = \beta^n \langle \varepsilon_i^n \rangle = \beta^n \sum_i N_i^* \varepsilon_i^n = (-1)^n \frac{\beta^n}{S} \frac{\partial^n S}{\partial \beta^n}.$$

Полиномы $\bar{\Psi}_k(\varepsilon_i)$ и коэффициенты p_{kl} удовлетворяют рекуррентным соотношениям

$$(5) \quad \Psi_k(\varepsilon_i) = p_{kk} \left[(\varepsilon_i \beta)^k - \sum_{n=0}^{k-1} \Psi_n(\varepsilon_i) \sum_{l=0}^n p_{nl} Z_{k+l} \right] =$$

$$= \left[\varepsilon_i^k - \sum_{n=0}^{k-1} \langle \varepsilon^k \Psi_n \rangle \Psi_n(\varepsilon_i) \right] \sqrt{\langle \varepsilon^{2k} \rangle - \sum_{n=0}^{k-1} \langle \varepsilon^k \Psi_n \rangle^2};$$

$$(6) \quad p_{kk} = (-1)^k \left[Z_{2k} - \sum_{m=0}^{k-1} \left(\sum_{n=0}^m p_{mn} Z_{k+n} \right) \right]^{-1/2},$$

$$p_{kl} = -p_{kk} \sum_{m=l}^{k-1} p_{ml} \sum_{n=0}^m p_{mn} Z_{k+n} \quad (l < k),$$

$$p_{kl} = -p_{ll} \sum_{m=l+1}^k p_{km} \sum_{n=0}^l p_{ln} Z_{k+m} \quad (l < k).$$

$$\bar{\Psi}_{k+1}(\varepsilon_i) = \frac{p_{k+1,k+1}}{p_{kk}} \left\{ \Psi_k(\varepsilon_i) \left[\varepsilon_i \beta + \left(\frac{p_{k+1,k}}{p_{k+1,k+1}} - \frac{p_{k,k-1}}{p_{kk}} \right) \right] - \frac{p_{k-1,k-1}}{p_{kk}} \Psi_{k-1}(\varepsilon_i) \right\}.$$

Используя условия ортогональности, получим (см. [5]) соотношение, применяемое ниже при выводе обобщенных релаксационных уравнений:

(7)

$$\left\langle \Psi_k \frac{d\Psi_m}{d\beta} \right\rangle = \sum_i N_i^* \Psi_k(\varepsilon_i) \frac{d\Psi_m(\varepsilon_i)}{d\beta} = \left(\frac{1}{p_{mm}} \frac{dp_{mm}}{d\beta} + \frac{m}{\beta} \right) \delta_{km} + \frac{p_{m-1,m-1}}{\beta p_{mm}} \delta_{k,m-1}.$$

Умножив разложения (2) на $\Psi_m(\varepsilon_i)$ и просуммировав по всем i , с учетом соотношения ортогональности (3), находим выражение

$$(8) \quad \eta_m = \sum_i N_i \Psi_m(\varepsilon_i) = \sum_{n=0}^m p_{mn} \beta^n \bar{\varepsilon}^n,$$

являющееся обратным преобразованием по отношению к разложению (2). Вторая часть равенства (8) означает, что коэффициенты разложения представляют собой некоторые моменты внутренней энергии, вычисленные по неравновесной функции распределения. В частности, имеем

$$(9) \quad \eta_1 = \frac{\langle \varepsilon \rangle - \bar{\varepsilon}}{\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle - \langle \varepsilon \rangle^2}} = (Z_1 - \beta \bar{\varepsilon}) / \sqrt{Z_2 - Z_1^2}.$$

Выражения (2) и (8) можно также представить в виде

$$N_i / \sqrt{N_i^*} = \sum_k \sqrt{N_i^*} \Psi_k(\varepsilon_i) \eta_k = \sum_k C_{ik} \eta_k, \\ \eta_k = \sum_j \sqrt{N_j^*} \Psi_k(\varepsilon_j) N_j / \sqrt{N_j^*} = \sum_j C_{kj}^{-1} N_j / \sqrt{N_j^*},$$

где введена унитарная матрица C_{ik} с элементами: $C_{ik} = C_{ki}^{-1} = \sqrt{N_i^*} \times \Psi_k(\varepsilon_i)$. Унитарность C_{ik} определяет еще одно соотношение ортогональности для полиномов

$$(10) \quad \sqrt{N_i^* N_j^*} \sum_k \Psi_k(\varepsilon_i) \Psi_k(\varepsilon_j) = \sum_k C_{ik} C_{kj}^{-1} = \delta_{ij}$$

и равенство норм в представлении заселенностей (для $N_i / \sqrt{N_i^*}$) и в моментном представлении (для η_k) $\sum_i N_i^2 / N_i^* = \sum_{k=0}^m \eta_k^2$, которое является условием полноты для разложения (2).

Обобщенные релаксационные уравнения. Умножим правую и левую часть кинетического уравнения (1) на полином $\Psi_m(\varepsilon_i)$ и просуммируем по всем i , заменив заселенности N_i их разложением (2). Используя условия ортогональности (3) и соотношение (7), а также учитывая, что полиномы Ψ_m зависят от времени через их параметрическую зависимость от температуры, получим систему моментных уравнений

(11)

$$d\eta_m/dt = -n_g \sum_{k=1}^m \omega_{mk} \eta_k + \left[\left(\frac{\beta}{p_{mm}} \frac{dp_{mm}}{d\beta} + m \right) \eta_m - \frac{p_{m-1,m-1}}{p_{mm}} \eta_{m-1} \right] \frac{1}{\beta} \frac{d\beta}{dt},$$

где элементы симметричной матрицы $\omega_{mk} = \omega_{km}$ определяются через константы скоростей

$$(12) \quad \omega_{mk} = \sum_i \Psi_m(i) \sum_j K_{ij} N_j^* (\Psi_k(i) - \Psi_k(j)) = \\ = \sum_{i=0}^m \sum_{j>i} K_{ij} N_j^* (\Psi_m(i) - \Psi_m(j)) (\Psi_k(i) - \Psi_k(j))$$

и равны нулю, если $k = 0$ или $m = 0$. Уравнения (11) эквивалентны (1), точнее говоря, являются системой кинетических уравнений, записанных в другом базисе, поскольку заселенности N_i связаны с моментами η_k линейным унитарным преобразованием (2).

Рассмотрим (11) для первого момента η_1 . Учитывая выражение (9), после элементарных преобразований получим

$$(13) \quad \frac{d\bar{\epsilon}}{dt} = -n_g \omega_{11} (\bar{\epsilon} - \langle \epsilon \rangle) - n_g \omega_{12} \eta_2 / \beta p_{11} - \dots$$

Отсюда видно, что если все элементы матрицы ω_{mk} при $m = 1, k > 1$ равны нулю, то (13) представляет собой обычное релаксационное уравнение для средней энергии внутренних степеней свободы, а $(n_g \omega_{11})^{-1}$ есть время релаксации энергии:

$$\begin{aligned} \tau_1^{-1} &= \omega_{11} = n_g \sum_{i=0}^1 \sum_{j < i} K_{ij} N_j^* (\Psi_1(i) - \Psi_1(j))^2 = \\ &= n_g (\langle \epsilon^2 \rangle - \langle \epsilon \rangle^2)^{-1} \sum_{i=0}^1 \sum_{j < i} K_{ij} N_j^* (\epsilon_i - \epsilon_j)^2. \end{aligned}$$

Поэтому всю систему (11) будем называть обобщенными релаксационными уравнениями или релаксационным представлением (1), а матрицу ω_{mk} — релаксационной.

Полученная система обобщенных релаксационных уравнений наиболее удобна для использования в условиях незначительного отклонения от равновесия, когда моменты η_k удовлетворяют системе неравенств $1 \gg \eta_1 \gg \eta_2 > \dots$. Это условие позволяет оборвать систему (11) и ограничиться решением нескольких первых уравнений, в то время как для (1) необходимо решать систему уравнений значительно большей размерности. В ряде случаев релаксационная матрица ω_{mk} имеет диагональный вид, что позволяет сразу же получать решение системы (11) в произвольных условиях (система (1) всегда имеет недиагональную структуру даже для одноквантовых переходов). Диагональные элементы ω_{mm} всегда положительны, что следует из определения (12). Недиагональные элементы ω_{mk} , ввиду того что в выражении (12) полиномы $\Psi_m(\epsilon_i)$ и $\Psi_k(\epsilon_i)$ «осциллируют» не в фазе, быстро затухают с ростом разницы $|k - m|$. Это позволяет эффективно применять методы теории возмущения. Обобщенные релаксационные уравнения могут быть использованы и для решения обратной задачи, т. е. для определения элементов релаксационной матрицы ω_{mk} и в первую очередь времени релаксации $\tau_1 = (n_g \omega_{11})^{-1}$.

Знание релаксационной матрицы позволяет определить константы скоростей переходов K_{ij} . Действительно, умножив ω_{mk} в выражении (12) на $(N_q^* N_p^* \Psi_m(p) \Psi_k(q))$ и просуммировав по m и k , с учетом соотношения ортогональности (10) находим $N_q^* N_p^* \sum_k \sum_m \omega_{mk} \Psi_m(p) \Psi_k(q) = \sum_j K_{pj} N_j^* \delta_{pq} - K_{pq} N_q^*$, откуда,

$$(14) \quad \begin{aligned} K_{pq} &= -N_p^* \sum_{k=1}^2 \sum_{m=1}^2 \omega_{mk} \Psi_m(p) \Psi_k(q), \quad p \neq q, \\ \sum_{j \neq p} K_{pj} N_j^* &= N_p^{*2} \sum_{k=1}^2 \sum_{m=1}^2 \omega_{mk} \Psi_m(p) \Psi_k(p). \end{aligned}$$

Последнее равенство следует и непосредственно из (14). Соотношение (14) позволяет выявить широкий класс констант, приводящих к расщеплению обобщенных релаксационных уравнений (11). В наиболее простом случае, когда $\omega_{mk} = \omega_{11} \delta_{mk}$, из (10) и (14) сразу же получаем $K_{pq} = N_p^* \omega_{11}$ для всех $p \neq q$.

Выражения (12) и (14) позволяют уяснить причину трудностей, связанных с определением K_{ij} в релаксационных процессах при умеренных отклонениях от равновесия. Заселенности N_j в этих условиях хорошо описываются первыми несколькими членами в разложении (2). Эволюция η_k для малых k определяется низшими элементами ω_{mk} . Эти значения ω_{mk} , найденные по экспериментальным данным с использованием системы (11), с заданной точностью могут быть представлены с помощью выражения (12) различными наборами K_{ij} . Однако если имеются априорные теоретические соображения о зависимости констант $K_{ij}(T)$ от квантовых

чисел и температуры, то найденные значения ω_{mk} могут служить для уточнения параметров выбранной модели.

С другой стороны, знание ограниченного числа ω_{mk} , как это видно из (14), не определяет однозначно K_{ij} . Однако «разумное» предположение о зависимости ω_{mk} от индексов m и k и температуры позволяет найти набор модельных констант, правильно описывающих релаксацию низших моментов η_k .

В качестве иллюстрации применения обобщенных релаксационных уравнений рассмотрим ряд задач для конкретных энергетических спектров ϵ_i и модельных видов K_{ij} , в частности для гармонического осциллятора и жесткого ротатора.

Гармонический осциллятор. Исследуем релаксацию системы гармонических осцилляторов. Эта задача ввиду ее относительной простоты и большой важности достаточно хорошо изучена (см. [1, 6]) и поэтому может служить прекрасным тестом для предложенного в работе метода. Гармонический осциллятор имеет эквидистантный энергетический спектр $\epsilon_i = E_i/\hbar\omega_e = i$ (будем опускать постоянный для всех уровней сдвиг энергий на $\hbar\omega_e/2$). Статистическая сумма для гармонического осциллятора равна $S = (1 - e^{-\beta})^{-1}$ ($\beta = \hbar\omega_e/kT$, ω_e — колебательный квант осциллятора).

После громоздких преобразований, используя выражения (4)–(6), получим

$$(15) \quad \Psi_k(i) = e^{-k\beta/2} \sum_{v=0}^i (1 - e^{-\beta})^v C_k^v C_i^v,$$

где $C_k^v = k!/[k!(k-v)!v!]$. Выражение (15) с точностью до нормировки совпадает с определением полиномов Готлиба $l_k(i)$ [6]: $\Psi_k(i) = \exp(k\beta/2)l_k(i)$.

Элементы ω_{mk} для гармонического осциллятора легко определяются в одноквантовом приближении, когда для переходов из состояния i отличны от нуля константы скоростей $K_{i-1,i} = iK_{01}$, $K_{i+1,i} = (i+1)K_{01}e^{-\beta}$, подставляя которые в (12), используя определение полиномов $\Psi_m(i)$ для гармонического осциллятора $\Psi_m(i) = \sum_{n=0}^m p_{mn}\beta^n i^n$, находим

$$(16) \quad \omega_{mk} = K_{01}(1 - e^{-\beta})m\delta_{mk} = m\omega_{11}\delta_{mk}.$$

Таким образом, релаксационная матрица ω_{mk} для гармонического осциллятора имеет диагональный вид, уравнения (11) при этом расцепляются и решение находится легко. Особенно прост результат для случая тепловой бани ($\beta = \text{const}$). Тогда (11) сводится к $d\eta_m/dt = -m\eta_m/\tau_1$, где введено время релаксации энергии τ_1 для гармонического осциллятора: $\tau_1 = (n_g\omega_{11})^{-1} = [n_g K_{01}(1 - e^{-\beta})]^{-1}$. Видно, что каждый момент η_m релаксирует со временем $\tau_m = \tau_1/m$. Решение системы (11) принимает вид $\eta_m = \eta_m^0 \exp(-mt/\tau_1)$, $\eta_k^0 = \sum_i N_i(t=0) \Psi_k(i)$, $N_i(t) = \sum_k \eta_k^0 \Psi_k(i) N_i^* \times \exp(-kt/\tau_1)$, что с точностью до обозначений совпадает с результатами [6] (см. также [1], с. 80).

Высокотемпературное приближение для ротатора. Рассмотрим модель жесткого ротатора, описывающую вращение двухатомных или линейных многоатомных молекул. Энергетический спектр ротатора имеет вид $\epsilon_i = E_i/k\Theta = i(i+1)$, $k\Theta = \hbar^2/2I$ (I — момент инерции ротатора). Статистический вес для ротатора равен $g_i = 2i+1$. Практически для всех молекул $\Theta \leq 10$ К (исключение составляют лишь водородосодержащие молекулы, например H_2 , D_2 , HD , HF , OH , для которых характеристические вращательные температуры $\Theta = 85,6; 43; 64; 30$ и 25 К соответственно). Поэтому разумно ограничиться высокотемпературным пределом, т. е. $T \geq 2\Theta$ или $\beta \ll 1$, когда при вычислении суммы по энергетическим состояниям рассматриваемой модификации можно перейти к интегриро-

ванию (непрерывное приближение)

$$(17) \quad \sum_i g_i f_i \approx \frac{1}{\alpha} \int df(\epsilon),$$

где $\alpha = 1$ и 2 для гетероядерных и гомоядерных молекул.

В высокотемпературном приближении статистическая сумма ротатора пропорциональна температуре: $S \sim T/\Theta = \beta^{-1}$ (коэффициент пропорциональности может быть отличен от единицы для гомоядерных молекул). Из (4) следует $\langle \epsilon^n \rangle = n! \beta^{-n}$ или $Z_n = n!$. Используя (6), легко показать, что

$$(18) \quad p_{kl} = (-1)^l \frac{k!}{(k-l)! l!},$$

т. е. полиномы $\Psi_k(\epsilon_i)$ совпадают в высокотемпературном приближении с полиномами Лагерра:

$$(19) \quad \Psi_k(\epsilon_i) = \sum_{l=0}^k (-1)^l \frac{k!}{(k-l)! l!} (\epsilon_i \beta)^l = L_k(\epsilon_i \beta).$$

С учетом (19) обобщенное релаксационное уравнение принимает вид

$$(20) \quad \frac{d\eta_m}{dt} = m(\eta_m - \eta_{m-1}) \frac{1}{\beta} \frac{d\beta}{dt} - n_g \sum_{k=1}^{\infty} \omega_{mk} \eta_k,$$

а релаксационная матрица в непрерывном приближении путем замены суммирования на интегрирование по правилу (17) приводится к форме

$$(21) \quad \omega_{mk} = \frac{1}{\alpha \beta} \int_0^{\infty} dx e^{-x} \int_{\delta(x)}^{\infty} dz P(x, z) e^{-z} \times \\ \times (L_m(x+z) - L_m(x))(L_k(x+z) - L_k(x)),$$

где вместо констант скоростей дезактивации K_{ij} ($j > i$) введены вероятности энергетических переходов $P(x, z) = P(\beta \epsilon_i, \beta \epsilon_j - \beta \epsilon_i) = g_i^{-1} K_{ij}$ при $x = \beta \epsilon_i$ и $z = \beta(\epsilon_j - \epsilon_i)$. Нижний предел интегрирования по z при $\beta \ll 1$ равен $\delta(x) = \beta(\epsilon_{i+\alpha} - \epsilon_i) \approx 2\alpha \sqrt{\beta x}$, и, как правило, $\delta(x)$ можно заменить нулем. Погрешность, вносимая такой заменой, легко оценивается в каждом конкретном случае.

Учитывая, что $\Psi_m(x)$ — полином степени m и отличны от нуля лишь производные $\partial^n \Psi_m / \partial x^n$ при $n \leq m$, выражение (21) запишем как

$$(22) \quad \omega_{mk} = \frac{1}{\alpha \beta} \int_0^{\infty} dx e^{-x} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n! l!} \frac{\partial^l L_k(x)}{\partial x^l} \frac{\partial^n L_m(x)}{\partial x^n} \int_{\delta(x)}^{\infty} dz e^{-z} P(x, z)^{n+l}.$$

Вычислим ω_{mk} для ряда модельных констант K_{ij} . Поскольку в настоящее время в теории вращательных переходов не существует столь простой модели, как модель гармонического осциллятора в теории колебательной релаксации, то испытаем наиболее распространенные полуэмпирические зависимости для констант скоростей [7].

Прежде всего рассмотрим случай, когда вероятность перехода $P(x, z)$ зависит только от разности энергий, т. е. $P(x, z) = P^{(0)}(z)$. Именно к такому виду сводятся наиболее распространенные полуэмпирические зависимости констант скоростей — степенная и экспоненциальная [7].

Для $P^{(0)}(z) = Bz^{-1}$ из (21) или (22) с учетом свойств полиномов Лагерра легко получить [5]

$$(23) \quad \omega_{mk} = \frac{B(\beta)}{\beta} \sum_{l=1}^k \frac{1}{l} \delta_{mk}.$$

Таким образом, константы скоростей переходов

$$(24) \quad K_{ij} = \frac{\bar{B}(\bar{\beta})}{\bar{\beta}} \frac{\bar{\varepsilon}_i}{|\varepsilon_j - \varepsilon_i|} \quad (P(x, z) = B(\beta) z^{-1})$$

в высокотемпературном приближении приводят к диагональной релаксационной матрице ω_{mk} и, следовательно, к расщеплению обобщенных релаксационных уравнений (20). Однако необходимо подчеркнуть, что этот результат является приближением, в отличие от результатов для гармонического осциллятора, так как мы с помощью (17) перешли от дискретного к непрерывному описанию.

В более общем случае для степеней зависимости констант от разности энергий

$$(25) \quad K_{ij} = \frac{B(\beta)}{\beta^\gamma} \frac{g_i}{|\varepsilon_j - \varepsilon_i|^\gamma} \quad (j > i), \quad P(x, z) = Bz^{-\gamma}$$

при $\gamma \neq 1$, но $\gamma < 2$ также можно провести интегрирование в выражениях (21), (22) для релаксационной матрицы

$$\omega_{mk} = \frac{B}{\beta \Gamma(\gamma - 1)^2} \sum_{l=0}^{k-1} \sum_{p=0}^{k-1} \frac{\Gamma(\gamma - 1 + m - l - p) \Gamma(\gamma - 1 + k - l - p) \Gamma(1 - \gamma - p)}{(m - l - p)! (k - l - p)! p!}$$

Сравнение констант (25) с рассчитанными по методу сильной связи и относительно малочисленными экспериментальными данными для ряда молекул [7] показывает, что параметр γ обычно лежит в окрестности единицы ($0,75 \leq \gamma \leq 1,4$). Тогда при $\gamma \approx 1$ с точностью до членов $O(\gamma - 1)$ имеем

$$\omega_{mk} \approx \frac{B}{\beta} \frac{(\gamma - 1)}{|m - k|} \sum_{n=1}^k \frac{1}{|m - k| + n}, \quad m \neq k, \quad \omega_{mk} \approx \frac{B}{\beta} \sum_{n=1}^k [n^{-1} - (\gamma - 1)n^{-2}].$$

Отсюда видно, что при $\gamma \neq 1$ у релаксационной матрицы возникают недиагональные элементы, малые при $|\gamma - 1| \ll 1$, так что возможно решение системы обобщенных релаксационных уравнений методами теории возмущений.

В общем случае для вероятностей переходов, зависящих только от разности энергий ($P(x, z) = P^{(0)}(z)$), из выражения (22) получим $\omega_{mk} = \sum_{n=1}^m \sum_{l=1}^k \frac{a_{mk}^{nl}}{n!l!} D_l^{(0)}$, где введены функции $D_q^{(0)}$, связанные с коэффициентами диффузии в пространстве энергий:

$$D_q^{(0)} = \int_0^\infty dz e^{-z} P^{(0)}(z) z^q,$$

$$a_{mk}^{nl} = \int_0^\infty dx e^{-x} \frac{\partial^m L_m}{\partial x^m} \frac{\partial^l L_k}{\partial x^l} = \frac{(-1)^{l+n}}{(n-1)!(l-1)!} \sum_{p=0}^m \frac{(m-1-p)!(k-1-p)!}{(m-n-p)!(k-l-p)!}$$

В частности, для экспоненциальных вероятностей $P(z) = B e^{-\lambda z}$

$$(26) \quad \omega_{mk} = \frac{\bar{B}}{\bar{\alpha} \bar{\beta}} \sum_{l=1}^k \sum_{n=1}^m \frac{\bar{\varepsilon}_{mk}^{nl}}{n!l!} (1 + \lambda)^{-(n+l+1)},$$

откуда следует, что при $\lambda \gg 1$, т. е. когда вероятности переходов быстро убывают с ростом $\Delta \varepsilon_{ij}$, основной вклад в релаксационную матрицу дают члены с $n = l = 1$.

Диффузионное приближение. Рассмотрим связь обобщенных релаксационных уравнений с кинетическими в диффузионном приближении [1, 8, 9]. Уравнение диффузии в пространстве энергетических уровней

при $\beta = \text{const}$ представим в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} (e^{-\beta \epsilon} \eta(\epsilon)) = \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left[e^{-\beta \epsilon} D(\epsilon) \frac{\partial \eta(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right].$$

Здесь $D(\epsilon) = \beta^{-2} \int_0^{\infty} dz P(x, z) \exp(-z) z^2$ — коэффициент диффузии; $x = \beta \epsilon$; $\eta(\epsilon) = N(\epsilon)/N^*(\epsilon)$ — заселенность энергетического состояния ϵ , нормированная на равновесное значение.

Разложим $\eta(\epsilon)$ в ряд по полиномам Лагерра $L_k(\epsilon\beta)$: $\eta(\epsilon) = \sum_k \eta_k L_k(\beta\epsilon)$. Тогда для коэффициентов η_k в диффузионном приближении при $\beta = \text{const}$ получаем $d\eta_m/dt = -n_g \sum_{k=1}^{\infty} \omega_{mk}^{(g)} \eta_k$, где $\omega_{mk}^{(g)} = \beta^{-1} \int_0^{\infty} dx e^{-x} \frac{\partial L_k}{\partial x} \frac{\partial L_m}{\partial x} \int_0^{\infty} dz e^{-z} P(x, z) z^2$.

Из сравнения с релаксационной матрицей (22) видно, что в диффузионном случае суммирование по l и n ограничивается одним членом с $n = l = 1$. В общем случае строго совпадают лишь элементы матриц ω_{11} и $\omega_{11}^{(g)}$, т. е. совпадают времена релаксации энергии. Все остальные элементы матриц ω_{mk} и $\omega_{mk}^{(g)}$ могут значительно различаться, особенно для многоквантовых переходов. Например, для вероятностей (24) $\omega_{mk}^{(g)} = (B/\beta) \min(m, k)$, что существенно отличается от точной матрицы (23). С другой стороны, для $P(\epsilon_i, \epsilon_j)$, быстро спадающих с ростом $\Delta \epsilon_{ij}$, релаксационная матрица практически совпадает с диффузионной (например, при $\lambda \gg 1$ в выражении (26)).

Таким образом, диффузионное приближение описывает релаксационный процесс только при слабом отклонении от равновесия, когда $\eta_1 \gg \eta_2 > \eta_3, \dots$, и при отсутствии у системы многоквантовых переходов, когда в выражении (22) можно пренебречь членами с n и l больше единицы.

Релаксация через последовательность больцмановских состояний. Хорошо известно [1], что гармонический осциллятор может релаксировать через последовательность больцмановских состояний, если начальное распределение имело больцмановский вид. Это свойство называется канонической инвариантностью. Возникает вопрос, возможна ли релаксация через больцмановское состояние для других систем энергетических уровней.

Рассмотрим релаксацию молекулярной системы в тепловой бане при $\beta = \text{const}$. Пусть внутренние степени свободы имеют больцмановское распределение с $T_r = \beta_r^{-1}$, коэффициенты разложения которого, согласно (8),

$$(27) \quad \eta_k = \sum_{l=0}^k p_{kl}^{(t)} \beta_l^l \langle \epsilon^l \rangle_r.$$

Здесь моменты энергии $\langle \epsilon^l \rangle_r$ соответствуют T_r , а все остальные величины определены при T_t . Обобщенное релаксационное уравнение в этом случае принимает вид

$$(28) \quad \frac{d}{dt} \left[\sum_{n=0}^m p_{mn}^{(t)} \beta_n^n \langle \epsilon^n \rangle_r \right] = -n_g \sum_{k=1}^{\infty} \omega_{mk} \sum_{l=0}^k p_{kl}^{(t)} \beta_l^l \langle \epsilon^l \rangle_r.$$

Воспользуемся разложением момента $\langle \epsilon^n \rangle_r$, определенного в точке $\beta = \beta_r$, в ряд Тейлора по степени $\Delta\beta = \beta_r - \beta$: $\langle \epsilon^n \rangle_r = \langle \epsilon^n \rangle_t + \frac{\partial \langle \epsilon^n \rangle_t}{\partial \beta} \times \Delta\beta + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \langle \epsilon^n \rangle_t}{\partial \beta^2} (\Delta\beta)^2 + \dots$. Тогда с учетом (6) и соотношения $\partial \langle \epsilon^n \rangle / \partial \beta = \langle \epsilon^n \rangle \langle \epsilon \rangle - \langle \epsilon^{n+1} \rangle$, следующего из (4), приравняв в выражении

(28) члены при одинаковых степенях $\Delta\beta$, получим в низшем неисчезающем порядке

$$(29) \quad \omega_{mk} = m\omega_{11}\delta_{mk}.$$

Это соотношение — необходимое условие для релаксации через последовательность больцмановских состояний и совпадает с выражением (16), полученным для гармонического осциллятора.

Условие (29) особенно легко доказать в высокотемпературном приближении ($\beta \ll 1$), когда справедливо (18) и $\langle \varepsilon^n \rangle_r = n! \beta_r^{-n}$. При этом коэффициенты разложения (27) равны

$$(30) \quad \eta_k = \sum_{l=0}^k \frac{(-1)^{l+k} l!}{(k-l)! l!} \frac{\beta_l^l}{\beta_r^l} = \left(1 - \frac{\beta_l}{\beta_r}\right)^k = \left(1 - \frac{T_r}{T_l}\right)^k$$

и выражение (28) принимает вид $m \left(1 - \frac{T_r}{T_l}\right)^{m-1} \frac{d}{dt} \left(\frac{T_r}{T_l}\right) - n_g \sum_{k=1}^{\infty} \omega_{mk} \times \left(1 - \frac{T_r}{T_l}\right)^k$, откуда сразу же следует (29).

Рассмотрим условие канонической инвариантности для диффузионного приближения. В [8] показано, что для $P(x, z) = xP^{(1)}(z)$ система ротаторов будет релаксировать через последовательность больцмановских состояний. Диффузионная матрица в этом случае

$$\begin{aligned} \omega_{mk}^{(g)} &= \beta^{-1} \int_0^{\infty} dx e^{-x} \frac{\partial L_n(x)}{\partial x} \frac{\partial L_m(x)}{\partial x} x \int_0^{\infty} dz e^{-z} P^{(1)}(z) z^2 = m \delta_{mk} D_2^{(1)} = \\ &= m \omega_{11}^{(g)} \delta_{mk}, \quad D_2^{(1)} = \beta^{-1} \int_0^{\infty} dz e^{-z} P^{(1)}(z) z^2, \end{aligned}$$

т. е. совпадает с условием (29).

Условие (29) обычно является и достаточным условием для релаксации системы уровней через последовательность больцмановских состояний, если начальное состояние было больцмановским. Для гармонического осциллятора доказательство этого факта приведено в [6], для диффузионного приближения с $P(x, z) = xP^{(1)}(z)$ — в [8]. Легко получить доказательство для системы ротаторов при $\beta \ll 1$ в случае тепловой бани. Если выполнено условие (29), то уравнения (11) при $\beta = \beta_l = \text{const}$ имеют решения

$$(31) \quad \eta_m(t) = \eta_m^0 \exp(-mt/\tau_1), \quad \tau_1 = (n_g \omega_{11})^{-1}.$$

Поскольку начальное состояние имело больцмановский вид при температуре внутренних степеней свободы $T_r(t=0) = T_0$, то, как и в (30),

$\eta_m^0 = \sum_{l=0}^m p_{ml} \beta_l^l \langle \varepsilon \rangle_0 = \left(1 - \frac{T_0}{T_l}\right)^m$. Следовательно, решение (31) сохраняет больцмановский вид и в любой момент времени $t > 0$ $\eta_m(t) = [(1 - T_0/T_l) \exp(-t/\tau_1)]^m = (1 - T_r/T_l)^m$. Здесь введена температура внутренних степеней свободы $T_r = T_l + (T_0 - T_l) \exp(-t/\tau_1)$.

Отметим, что если ω_{mk} диагональна, но условие канонической инвариантности (29) не выполнено, то релаксация не будет протекать через последовательность больцмановских состояний, хотя для средней энергии и других моментов по-прежнему справедливы релаксационные уравнения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гордиец Б. Ф., Осипов Л. И., Шеленин Л. И. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. — М.: Наука, 1980.
2. Ока Т. Collision-induced transitions between rotational levels // *Advances in Atomic and Molecular Physics*/Ed. D. R. Bates.— N. Y.; L.: Acad. Press, 1973.— V. 9.

3. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул.— М.: ИЛ, 1949.
4. Waldmann L. von, Trübenbacher E. Formale kinetische Theorie von Gasgemischen aus anregbaren Molekülen // Zeitschrift für Naturforschung.— 1962.— Bd 17a, N 5.
5. Сухинин Г. И. Релаксационное представление уравнений кинетики.— Новосибирск, 1986.— (Препринт/ИТФ СО АН СССР; № 144).
6. Montroll E. W., Shuler K. E. Studies in nonequilibrium rate processes. 1. The relaxation of a system of harmonic oscillators // J. Chem. Phys.— 1957.— V. 26, N 3.
7. Brunner T. A., Pritchard D. Fitting laws for rotationally inelastic collisions // Dynamics of the Excited State/Ed. K. P. Lawley.— N. Y.: John Wiley, 1982.
8. Осипов А. И. Вращательная релаксация в газах // ИФЖ.— 1985.— Т. 49, № 1.
9. Дубровский Г. В. Упрощенные кинетические подходы к динамике структурного релаксирующего газа // ЖТФ.— 1982.— Т. 52, вып. 10.

Поступила 31/X 1986 г.

УДК 533.9.082.76

АСИМПТОТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ИМПЕДАНСА ПРИКАТОДНОГО СЛОЯ В ПЛАЗМЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГАЗОВ

М. С. Бенилов, Э. Г. Камалов

(Москва)

Континуальный расчет вольт-амперной характеристики пограничного слоя слабоионизированной плазмы молекулярных газов на неэмитирующем катоде с учетом зависимости переносных и кинетических коэффициентов плазмы от напряженности электрического поля выполнен в [1]. Данная работа посвящена расчету импеданса такого пограничного слоя.

Ранее задача расчета импеданса столкновительной приэлектродной области с учетом нестационарных эффектов в дебаевском слое рассматривалась в [2—5] для химически замороженного дебаевского слоя и в [6] для дебаевского слоя с ионизацией внешним источником. Для получения приближенного аналитического решения использовалось априорное разделение области возмущения на дебаевский слой и квазинейтральную область с некоторыми также априорными условиями сшивки на (нестационарной) внешней границе дебаевского слоя. В данной работе для решения как нелинейной стационарной задачи, так и линейной задачи для возмущений используется метод сращиваемых асимптотических разложений.

1. Постановка задачи. Рассмотрим газодинамический пограничный слой слабоионизированной плазмы на плоской электропроводящей поверхности. Плазма содержит нейтральные частицы, однозарядные положительные ионы и электроны. Для распределений мольных долей x_i , x_e и плотностей диффузионных потоков J_i , J_e ионов и электронов, напряженности электрического поля будем использовать гидродинамическую систему уравнений, которую по аналогии с [7] запишем в виде

$$J_i = -nD_i \left(\frac{\partial x_i}{\partial y} - x_i \frac{eE^0}{kT} \right), \quad J_e = -nD_e \frac{\partial x_e}{\partial y} - nx_e \mu_e^0 E^0,$$

$$n \frac{\partial x_i}{\partial t^0} + \frac{\partial J_i}{\partial y} = f_{i1} - k_{r1} n_i n_e + k_{i2} n_e,$$

$$j^0 = c(J_i - J_e) + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial E^0}{\partial t^0}, \quad \frac{\partial j^0}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial E^0}{\partial y} = 4\pi en(x_i - x_e).$$

Здесь t_0 — время; ось y направлена по нормали от стенки; n — полная концентрация частиц плазмы; $n_i = nx_i$, $n_e = nx_e$ — концентрации ионов и электронов ($n_i \ll n$, $n_e \ll n$); D_i , D_e — коэффициенты диффузии ионов и электронов; μ_e^0 — подвижность электронов; j^0 — плотность полного электрического тока (включающего токи проводимости и смещения); T — температура тяжелых частиц; e — заряд электрона; k — постоянная Больцмана; члены в правой части третьего уравнения учитывают согласно [1] ступенчатую ионизацию с участием тяжелых частиц, соответствующий обратный процесс (рекомбинацию) и прямую ионизацию электронным ударом (этот процесс существует при достаточно больших