

6. Файзулаев В. Н. Влияние тока квантов на релаксацию спаренных мод молекул CO₂. — ПМТФ, 1982, № 6.
7. Исламов Р. Ш., Конев Ю. Б., Липатов Н. И., Пашинин П. П. Теоретическое исследование характеристик усиления и генерации между уровнями симметричной и деформационной мод молекул CO₂ при адиабатическом расширении нагретых смесей с аргоном в сверхзвуковых соплах. Препринт № 113. — М.: ФИАН, 1982.
8. Rothman L. S., Benedict W. S. Infrared energy levels and intensities of carbon dioxide. — Appl. Opt., 1978, v. 17, N 16.
9. Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. — М.: Химия, 1970.
10. Procaccia I., Levine R. D. Vibrational energy transfer in molecular collisions: an information theoretic analysis and synthesis. — J. Chem. Phys., 1975, v. 63, N 10.
11. Boness M. J. W., Schulz G. J. Vibrational excitation in CO₂ via the 3.8 — eV resonance. — Phys. Rev. A, 1974, v. 9, N 5.
12. Islamov R. Sh., Konev Yu. B. Discharge plasma kinetical coefficients calculations for mixtures of vibrationally excited CO₂ with inert gases. — In: Proc. 15th Int. Conf. Phenom. Ioniz. Gases, 1981. Contrib. Pap., S. 1, s. a., pt 1.

Поступила 15/III 1985 г.

УДК 533.6.011.8

РЕЛАКСАЦИЯ АНГАРМОНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Г. В. Дубровский, В. М. Стрельченя

(Ленинград)

Учет эффектов ангармонизма важен при описании инверсии колебательных заселенностей в СО-лазере [1, 2], релаксационных процессов в струях [3], термической диссоциации [4], кинетики химических реакций с высоким порогом [4] и т. д. Обычно эти эффекты изучаются путем учета ангармонических поправок к кинетическим константам в дискретной модели одноквантовых переходов или в диффузионном приближении [1, 2].

В [5] предложен метод решения релаксационных уравнений для произвольного вида констант скоростей и спектра молекул, справедливый в случае плавного изменения отношения заселенностей соседних уровней в зависимости от квантового числа. Оказывается, что такое приближение позволяет построить аналитическое решение для достаточно широкого круга задач.

В настоящей работе метод [5] обобщается на случай уравнений с непостоянными коэффициентами, анализируются свойства полученного решения для VT-релаксации ангармонических молекул, рассматривается вопрос о включении источников разного типа, предлагается простой способ учета многоквантовых переходов, дается обобщение метода на случай произвольной смеси газов. Проводятся расчеты заселенностей, обсуждаются возможности использования найденных решений в релаксационной газодинамике.

1. Гармоническая модель с одноквантовыми переходами. Приведем в краткой форме основные результаты гармонической модели [1, 2] для смеси газов, которые понадобятся в дальнейшем. Задача о колебательной релаксации смеси гармонических молекул сортов $s = 1, 2, \dots$ в одноквантовом приближении приводит к системе уравнений для заселенностей $n_s(v, t)$ (v — номер колебательного уровня) и их первых моментов $\alpha_s(t) = -n_s^{-1} \sum_v v n_s(v, t)$ (средних чисел квантов на молекулу):

$$(1.1) \quad \begin{aligned} n_s(v, t) = & G_s[\alpha(t)](v+1)n_s(v+1, t) - \\ & - \{F_s[\alpha(t)](v+1) + G_s[\alpha(t)]v\}n_s(v, t) + F_s[\alpha(t)]vn_s(v-1, t); \end{aligned}$$

$$(1.2) \quad \begin{aligned} \alpha_s(t) = & K_{01}(s) - [K_{10}(s) - K_{01}(s)]\alpha_s(t) + \sum_{s_1 \neq s} [K_{10}^{01}(s, s_1)\alpha_s(t) \times \\ & \times (1 + \alpha_{s_1}(t)) - K_{01}^{10}(s, s_1)\alpha_{s_1}(t)(1 + \alpha_s(t))]n_{s_1}^*. \end{aligned}$$

Здесь

$$(1.3) \quad \begin{aligned} G_s[\alpha(t)] = & K_{10}(s) + K_{10}^{01}(s, s)n_s(1 + \alpha_s(t)) + \\ & + \sum_{s_1 \neq s} K_{10}^{01}(s, s_1)n_{s_1}(1 + \alpha_{s_1}(t)); \end{aligned}$$

$$(1.4) \quad F_s[\alpha(t)] = K_{01}(s) + K_{01}^{10}(s, s) n_s \alpha_s(t) + \sum_{s_1 \neq s} K_{01}^{10}(s, s_1) n_{s_1} \alpha_{s_1}(t),$$

где $K_{10}(s)$, $K_{10}^{01}(s, s) = K_{01}^{10}(s, s)$, $K_{10}^{01}(s, s_1) = K_{01}^{10}(s_1, s)$ — константы скоростей соответствующих переходов для VT -, VV - и VV' -процессов; $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_s, \dots)$. Для больцмановского термостата между константами скоростей основных переходов выполняются соотношения детального баланса

$$(1.5) \quad K_{01}(s) = K_{10}(s) \exp\left(-\frac{\Theta_s}{T}\right); \quad K_{10}^{01}(s, s_1) \exp\left(-\frac{\Theta_s}{T}\right) = K_{01}^{10}(s, s_1) \exp\left(-\frac{\Theta_{s_1}}{T}\right),$$

где T — температура газа; $\Theta_s \equiv \hbar \omega_s / k$ — характеристическая колебательная температура молекулы сорта s .

Точное решение системы (1.1), (1.2) неизвестно. В приложениях обычно ограничиваются приближенными или квазистационарными решениями, справедливыми при определенном соотношении между характерными временами VV -, VV' - и VT -релаксации [1, 2]. Это касается и решения соответствующих уравнений при наличии δ -источников [6]. Наиболее интересный результат гармонической модели (каноническая инвариантность) заключается в том, что начальное больцмановское распределение в однокомпонентной системе сохраняет свой вид во времени

$$(1.6) \quad n_s(v, t) = n_s \left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta_s}{T_s(t)}\right) \right] \exp\left(-\frac{v \Theta_s}{T_s(t)}\right),$$

меняется только колебательная температура $T_s(t)$, связанная с $\alpha_s(t)$ соотношением

$$(1.7) \quad \exp\left(-\frac{\Theta_s}{T_s(t)}\right) = \frac{\alpha_s(t)}{1 + \alpha_s(t)}, \quad \alpha_s(0) = \alpha_{s0}.$$

2. VT -релаксация ангармонических молекул. В одноквантовом приближении эта задача сводится к решению системы уравнений

$$(2.1) \quad \dot{n}(v, t) = K_{v+1,v} n(v+1, t) - [K_{v,v+1} + K_{v,v-1}] n(v, t) + K_{v-1,v} n(v-1, t),$$

коэффициенты которой через температуру газа могут зависеть от времени. Введем, как и в [5], отношение соседних заселенностей

$$(2.2) \quad \frac{n(v, t)}{n(v-1, t)} = a(v-1, t), \quad a(v-1) \equiv \frac{K_{v-1,v}}{K_{v,v-1}}.$$

После подстановки (2.2) в (2.1) и ряда преобразований, аналогичных [5], получим систему уравнений для функций $f(v, t)$:

$$(2.3) \quad \dot{f}(v, t) = A(v, t) f^2(v, t) + B(v, t) f(v, t) + C(v, t) + \kappa(v, t) f(v, t),$$

где $A(v, t) = K_{v+1,v+2} - K_{v,v+1}$;

$$B(v, t) = K_{v,v+1} + K_{v,v-1} - K_{v+1,v+2} - K_{v+1,v};$$

$$C(v, t) = K_{v+1,v} - K_{v,v-1};$$

$$\kappa(v, t) = \varepsilon(v, t) - \frac{d}{dt} \ln a(v, t);$$

$$\varepsilon(v, t) = K_{v,v-1} \left[1 - \frac{f(v, t)}{f(v-1, t)} \right] f^{-1}(v, t) - K_{v+1,v+2} \left[1 - \frac{f(v+1, t)}{f(v, t)} \right] f(v, t).$$

При плавной зависимости $f(v, t)$ от v имеем приближенно

$$(2.4) \quad \frac{f(v, t)}{f(v-1, t)} \simeq \frac{f(v+1, t)}{f(v, t)} \simeq 1, \quad |\varepsilon(v, t)| \ll 1.$$

При условии, когда временные масштабы изменения $f(v, t)$ и $\ln a(v, t)$ существенно различны, величина $\kappa(v, t)$ мала. Поэтому решение системы (2.3) можно искать в виде ряда по степеням κ

$$(2.5) \quad f(v, t) = \sum_l f^{(l)}(v, t) \kappa^l(v; f^{(l-1)}(t)), \quad f(v, 0) = f^{(0)}(v, 0) \equiv f_0(v).$$

В нулевом порядке по κ (2.3) представляет собой общее уравнение Риккати, коэффициенты которого удовлетворяют условию $A(v, t) + B(v, t) + C(v, t) = 0$. В этом случае оно имеет общее решение вида [7]

(2.6)

$$f^{(0)}(v, t) = \frac{1 + f_0(v) + [1 - f_0(v)] \left\{ \int_0^t E(v, t') [A(v, t') + C(v, t')] dt' - E(v, t) \right\}}{1 + f_0(v) + [1 - f_0(v)] \left\{ \int_0^t E(v, t') [A(v, t') + C(v, t')] dt' + E(v, t) \right\}};$$

$$(2.7) \quad E(v, t) \equiv \exp \left\{ \int_0^t [A(v, t') - C(v, t')] dt' \right\}.$$

После подстановки (2.5) в (2.3) для вычисления l -й поправки получаем линейное уравнение

$$(2.8) \quad \dot{f}^{(l)}(v, t) = [2A(v, t) f^{(0)}(v, t) + B(v, t)] f^{(l)}(v, t) + A(v, t) \sum_{k=1}^{l-1} f^{(k)}(v, t) f^{(l-k)}(v, t) + f^{(l-1)}(v, t).$$

Значит,

$$(2.9) \quad f^{(l)}(v, t) = D(v, t) \int_0^t D^{-1}(v, t') \left[A(v, t') \sum_{k=1}^{l-1} f^{(k)}(v, t') f^{(l-k)}(v, t') + f^{(l-1)}(v, t') \right] dt',$$

$$D(v, t) \equiv \exp \left\{ \int_0^t [2A(v, t') f^{(0)}(v, t') + B(v, t')] dt' \right\}.$$

Последовательно применяя соотношение (2.2), для заселенностей $n(v, t)$ находим выражения

$$(2.10) \quad n(v, t) = nQ^{-1}(t) \prod_{k=0}^{v-1} a(k) f(k, t), \quad Q(t) = 1 + \sum_{v=1}^{v_0} \prod_{k=0}^{v-1} a(k) f(k, t),$$

где v_0 — предельное значение дискретного колебательного спектра.

Обсудим основные свойства найденного решения. Прежде всего оно имеет правильную нормировку при любом виде функций $f(v, t)$. Если коэффициенты системы (2.1) не зависят от времени (релаксация в термостате), то решение (2.6) сводится к полученному в [5]. Действительно, в этом случае

$$(2.11) \quad \tau^{-1}(v) \equiv C(v) - A(v) = K_{v+1,v} - K_{v+1,v+2} + K_{v,v+1} - K_{v,v-1},$$

а (2.6) с учетом (2.11) принимает вид

$$(2.12) \quad f^{(0)}(v, t) = \frac{[1 - f_0(v)] \exp[-t/\tau(v)] \beta(v) + f_0(v) - \beta(v)}{[1 - f_0(v)] \exp[-t/\tau(v)] + f_0(v) - \beta(v)},$$

$$\beta(v) = (K_{v+1,v} - K_{v,v-1}) / (K_{v+1,v+2} - K_{v,v+1}).$$

При монотонной зависимости констант скоростей от квантовых чисел и температуры из (2.7) следует $E(v, t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 0$. Поэтому при $t \gg \tau(v)$ $f^{(0)}(v,$

$t) \simeq 1$ и решение (2.10) дает квазистационарное распределение $n^K(v)$, определяемое известным условием [8]

$$(2.13) \quad n^K(v)/n^K(v-1) = a(v-1).$$

Для больцмановского термостата $a(v-1) = \exp \{-[e(v) - e(v-1)]/kT\}$ с учетом (2.13) формула (2.10) переходит в больцмановское распределение с точным ангармоническим спектром $e(v)$:

$$(2.14) \quad n^K(v) = n^B(v) = nQ_B^{-1} \exp[-e(v)/kT], \quad Q_B = \sum_{v=0}^{v_0} \exp[-e(v)/kT].$$

Если под $\tau(v)$ в (2.11) понимать время релаксации функции $f(v, t)$, то эволюция заселенности уровня v , как видно из (2.10), определяется всеми $\tau(\mu)$ с $0 \leq \mu \leq v-1$.

Рассмотрим поведение решения (2.10) в гармоническом приближении для небольцмановского термостата, когда $\tau^{-1} = K_{10} - K_{01}$, $\beta = K_{10}/K_{01} = a^{-1}$, $f_0(v) = \beta n(v, 0)/n(v-1, 0) = \beta \varphi(v)$:

$$(2.15) \quad \begin{aligned} af(v, t) \equiv q(v, t) = & \left\{ e^{-\frac{t}{\tau}} [1 - \beta \varphi(v)] + \right. \\ & \left. + \varphi(v) - 1 \right\} \left\{ e^{-\frac{t}{\tau}} [1 - \beta \varphi(v)] + \beta [\varphi(v) - 1] \right\}. \end{aligned}$$

Из (2.15) видно, что для гармонической модели зависимость $q(v, t)$ от v определяется только начальными данными. Если эта зависимость слаба, то $q(v, t) \simeq q(t)$ и решение (2.10) дает

$$(2.16) \quad n(v, t) = n[1 - q(t)]q^v(t).$$

Выразим $q(t)$ через функцию $\alpha(t)$, явный вид которой при учете только VT-переходов находится из уравнения (1.2) без последней квадратной скобки:

$$(2.17) \quad \alpha(t) = 1/(\beta - 1) + [\alpha(0) - 1/(\beta - 1)] \exp(-t/\tau).$$

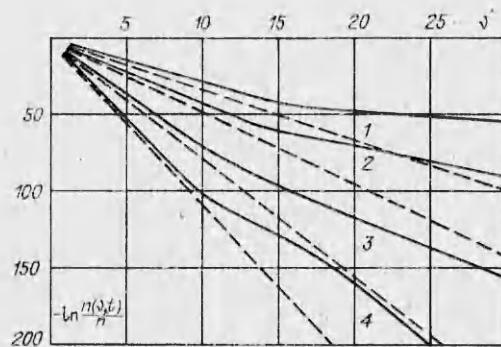
Объединяя равенства (2.17) и (2.15), имеем $q(t) = \alpha(t)/[1 + \alpha(t)]$, $\alpha(0) = \varphi(v)/[1 - \varphi(v)]$. С учетом (1.7) решение (2.16) переходит в (1.6), т. е. оно обладает свойством канонической инвариантности. Таким образом, каноническая инвариантность — следствие гармонического приближения для скоростных коэффициентов и плавности начального распределения. Решение (2.16) можно рассматривать как обобщение (1.6) для функций $q(v, t)$, слабо зависящих от v и небольцмановского термостата.

Упрощения общего решения (2.10) возможны на основе анализа функций $A \dots E$, $f_0(v)$, $a(v, t)$, выражающихся через константы скорости VT-переходов.

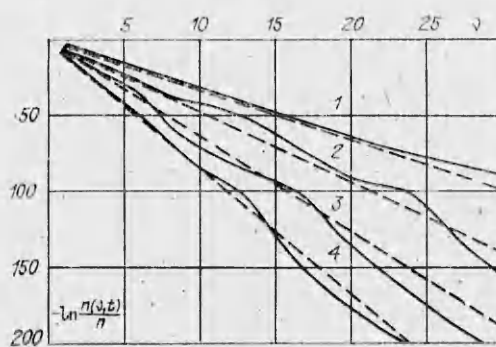
В качестве иллюстрации приведем данные расчетов по формуле (2.10) функции распределения для системы $\text{Ar} + \text{N}_2$ в больцмановском термостате, выполненных в рамках гармонической (рис. 1, штриховые линии) и ангармонической (сплошные) моделей при различных газовых T и начальных колебательных $T_v(0)$ температурах. Как видно из рис. 1, где показаны графики функции распределения в разные моменты времени ($t = 10^{12}, 10^{13}, 10^{14}, 10^{15}$ а. е. — линии 1—4) при $T_v(0) = 1000$ К, $T = 300$ К, ангармонизм приводит к замедлению релаксации и нарушению принципа канонической инвариантности. При обратном соотношении между температурами ($T_v(0) = 300$ К, $T = 1000$ К) времена релаксации к равновесию в обеих моделях сравнимы (рис. 2, $t = 10^7, 10^8, 10^9, 10^{10}$ а. е. — линии 1—4), однако отклонение от принципа канонической инвариантности при учете ангармонизма становится более существенным. В расчетах использовались данные по константам скоростей VT-обмена в системе $\text{Ar} + \text{N}_2$ из [9].

3. VT-релаксация ангармонических молекул при наличии источников.

При наличии внешних источников исходную систему (2.1) удобно записать в векторной форме ($n(t) = (n(0, t), n(1, t), \dots, n(v_0, t))$)



Р и с. 1



Р и с. 2

$$(3.1) \quad \dot{n}(t) = K \cdot n(t) + \Pi[n(t), t], \quad n(0) = n_0,$$

где вектор Π , зависящий в общем случае от заселенностей $n(t)$ и времени t , описывает некоторую совокупность источников.

А. Пусть Π — постоянный вектор, т. е. в газе имеется набор источников и стоков с постоянными интенсивностями $\Pi(v)$. Решение линейной неоднородной системы (3.1) представляется как сумма общего решения однородной системы $n_1(t)$, найденного в п. 2, и частного решения $n_2(t)$ неоднородной системы

$$(3.2) \quad n(t) = n_1(t) + n_2(t).$$

Последнее ищется в виде

$$(3.3) \quad n_2(t) = n^0 \eta t + g(t), \quad \eta = \sum_{v=0}^{v_0} \Pi(v),$$

причем вектор n^0 получается из условия

$$(3.4) \quad K \cdot n^0 = 0, \quad \sum_{v=0}^{v_0} n^0(v) = 1,$$

т. е. n^0 есть квазистационарное распределение в системе без источников. Согласно (2.10), решение системы (3.4) имеет вид

$$(3.5) \quad n^0(v) = n^0(0) \prod_{\mu=0}^{v-1} \frac{K_{\mu, \mu+1}}{K_{\mu+1, \mu}}, \quad n^0(0) = \left[1 + \sum_{v=0}^{v_0} \prod_{\mu=0}^{v-1} \frac{K_{\mu, \mu+1}}{K_{\mu+1, \mu}} \right]^{-1}.$$

После подстановки (3.2)–(3.4) в (3.1) для g получаем

$$(3.6) \quad \dot{g} = K \cdot g + \Pi - n^0 \eta.$$

Так как достаточно найти произвольное частное решение системы (3.1), то будем считать, что $g = \text{const}$. Тогда из (3.6) следует

$$(3.7) \quad K \cdot g = n^0 \eta - \Pi.$$

Уравнение (3.7) приводит в одноквантовом приближении к системе рекуррентных соотношений между компонентами вектора g :

$$g(v+1)K_{v+1,v} = g(v)(K_{v,v+1} + K_{v,v-1}) - g(v-1)K_{v-1,v} + \eta n^0(v) - \Pi(v),$$

решение которой находится в явном виде

$$(3.8) \quad g(v) = g(0) \frac{n^0(v)}{n^0(0)} + \sum_{\mu=1}^v \frac{n^0(v)}{n^0(\mu)} \frac{R(\mu-1) - P(\mu-1)}{K_{\mu,\mu-1}}, \quad v \geq 1;$$

величина $g(0)$ определяется из условия нормировки $\sum_{v=0}^{v_0} g(v) = 0$:

$$(3.9) \quad g(0) = n^0(0) \sum_{v=1}^{v_0} \sum_{\mu=1}^v \frac{n^0(v)}{n^0(\mu)} \frac{P(\mu-1) - R(\mu-1)}{K_{\mu,\mu-1}}.$$

Здесь $R(v) \equiv \eta \sum_{\mu=0}^v n^0(\mu)$; $P(v) \equiv \sum_{\mu=0}^v \Pi(\mu)$.

Б. Рассмотрим случай, когда Π есть линейный по $n(t)$ вектор:

$$(3.10) \quad \Pi = \Lambda \cdot n(t),$$

где Λ — диагональная матрица с элементами λ_v . Например, для электронной накачки $\lambda_v > 0$, для диссоциации $\lambda_v < 0$. С учетом (3.10) система (3.1) принимает вид

$$(3.11) \quad \dot{n}(t) = (K + \Lambda) \cdot n(t).$$

Общее решение (3.11) будем искать в том же виде, что и в п. 2, предполагая, что наличие источников не нарушает условия применимости метода (2.4). После замены (2.2) и ряда преобразований вместо (2.3) получаем

$$(3.12) \quad \dot{f}(v, t) = A(v, t)f^2(v, t) + [B(v, t) + \lambda_{v+1}(t) - \lambda_v(t)]f(v, t) + C(v, t) + \kappa(v, t)f(v, t).$$

Данное общее уравнение Риккати интегрируется только при специальном выборе величин $\lambda_v(t)$ (например, при $\lambda_{v+1} - \lambda_v + \kappa \ll 1$). Поэтому будем считать, что коэффициенты в системе (3.11) постоянны. Тогда (3.12) можно записать как

$$(3.13) \quad \dot{f}(v, t) = A(v)[f(v, t) - z_1(v)][f(v, t) - z_2(v)] + \varepsilon(v, t),$$

где $z_{1,2}(v)$ — корни квадратного уравнения ($z_1 < z_2$)

$$(3.14) \quad z^2(v) + 2\gamma(v)z(v) + \beta(v) = 0$$

с $\gamma(v) = [\lambda_{v+1} - \lambda_v + B(v)]/2A(v)$. При условии (2.4) в нулевом порядке по ε из (3.13) находим

$$(3.15) \quad f(v, t) = \frac{e^{-\frac{t}{\tau(v)}} z_2(v) [z_1(v) - f_0(v)] - z_1(v) [z_2(v) - f_0(v)]}{e^{-\frac{t}{\tau(v)}} [z_1(v) - f_0(v)] - [z_2(v) - f_0(v)]},$$

$$\tau^{-1}(v) = (K_{v+1,v+2} - K_{v,v+1})[z_2(v) - z_1(v)].$$

Если интенсивности источников таковы, что в уравнении (3.14) есть два одинаковых корня, то вместо (3.15) имеем ($z_1 = z_2 = \sqrt{\beta(v)}$)

$$(3.16) \quad f(v, t) = z_1(v) - [z_1(v) - f_0(v)] \left[1 + (z_1(v) - f_0(v)) \frac{t}{\tau(v)} \right]^{-1},$$

$$\tau^{-1}(v) = K_{v+1, v+2} - K_{v, v+1}.$$

При наличии у (3.14) комплексно-сопряженных корней решение системы (3.13) принимает вид

$$(3.17) \quad f(v, t) = \frac{f_0(v) + \{1 + \gamma(v) [\beta(v) - \gamma^2(v)]^{-1/2} [f_0(v) + \gamma(v)]\} \operatorname{tg} \frac{t}{\tau(v)}}{1 - [\beta(v) - \gamma^2(v)]^{-1/2} [f_0(v) + \gamma(v)] \operatorname{tg} \frac{t}{\tau(v)}},$$

$$\tau^{-1}(v) = (K_{v+1, v+2} - K_{v, v+1}) [\beta(v) - \gamma^2(v)]^{1/2}.$$

В отличие от (3.15), (3.16) у решения (3.17) необычная структура: оно описывает характерные для автоволновых режимов релаксации [10] колебания функции $f(v, t)$ около начального значения $f_0(v)$. Поскольку в этом случае условие (2.4) быстро нарушается, данное решение имеет смысл только при $f(v, t) \sim f_0(v)$.

4. Учет многоквантовых переходов. Рассмотрим теперь вопрос о возможности приближенного учета в рамках предлагаемого метода многоквантовых переходов, существенных для колебательной релаксации сильно возбужденных молекул. Запишем правую часть системы (2.1) в виде суммы по числу переданных квантов δ

$$(4.1) \quad \dot{n}(v, t) = \sum_{\delta} [K_{v+\delta, v} n(v + \delta, t) - (K_{v, v+\delta} + K_{v, v-\delta}) n(v, t) + K_{v-\delta, v} n(v - \delta, t)].$$

Обобщая (2.2), находим

$$(4.2) \quad n(v + \delta, t) = n(v, t) \prod_{\mu=0}^{\delta-1} a(v + \mu) f(v + \mu, t).$$

Подставляя (4.2) в (4.1), вместо (2.3) получаем

$$(4.3) \quad \frac{f(v, t)}{f(v, 0)} = \sum_{\delta} [b(v, \delta) f^{\delta}(v, t) + c(v, \delta) + d(v, \delta) f^{-\delta}(v, t)] + \varepsilon(v, t).$$

Здесь b, c, d — коэффициенты, выражающиеся через константы скорости многоквантовых переходов, которые будем считать постоянными, а величина $\varepsilon(v, t)$ при выполнении условия (2.4) по-прежнему малая ($|\varepsilon| \ll 1$). Общее решение (4.3) в нулевом порядке по ε находится в квадратурах

$$t = \int_{f_0(v)}^{f(v, t)} dz \left\{ z \sum_{\delta} [b(v, \delta) z^{\delta} + c(v, \delta) + d(v, \delta) z^{-\delta}] \right\}^{-1}.$$

Отметим, что если наряду с (2.4) выполняется условие $a(v) \simeq a(v-1)$, то решение системы (4.3) записывается в простой форме

$$f(v, t) = \frac{\exp[-t/\tau^*(v)] [1 - f_0(v)] \beta^*(v) - [\beta^*(v) - f_0(v)]}{\exp[-t/\tau^*(v)] [1 - f_0(v)] - [\beta^*(v) - f_0(v)]},$$

где

$$(4.4) \quad [\tau^*(v)]^{-1} \equiv \sum_{\delta} [\tau(v, \delta)]^{-1} = \sum_{\delta} [K_{v+1, v+1-\delta} - K_{v, v-\delta} - K_{v+1, v+1+\delta} + K_{v, v+\delta}];$$

$$\beta^*(v) = \left[\sum_{\delta \geq 2} (K_{v+1, v+1-\delta} - K_{v, v-\delta}) \right] \left[\sum_{\delta \geq 2} (K_{v+1, v+1+\delta} - K_{v, v+\delta}) \right]^{-1}.$$

Видно, что каждое из слагаемых в (4.4) имеет смысл обратного времени релаксации функции $f(v, t)$ за счет переходов с изменением квантового числа на δ .

5. Колебательная релаксация в смеси ангармонических молекул. Рассмотрим произвольную смесь ангармонических молекул сортов $s = 1, 2, \dots$, записав исходную систему в виде (одноквантовые переходы)

$$(5.1) \quad \dot{n}_s(v, t) = K_{v+1,v}^*(s, t) n_s(v+1, t) - [K_{v,v+1}^*(s, t) + K_{v,v-1}^*(s, t)] n_s(v, t) + K_{v-1,v}^*(s, t) n_s(v-1, t),$$

где коэффициенты $K_{\mu\nu}^*(s, t)$ определяются следующими соотношениями:

$$(5.2) \quad K_{v+1,v}^*(s, t) = K_{v+1,v}(s) + M_{v+1,v}(s, t) + M'_{v+1,v}(s, t), \quad K_{v,v+1}^*(s, t) = K_{v,v+1}(s) + N_{v,v+1}(s, t) + N'_{v,v+1}(s, t),$$

$$M_{v+1,v}(s, t) = \sum_{\mu} K_{v+1,v}^{\mu, \mu+1}(s, s) n_s(\mu, t), \quad M'_{v+1,v}(s, t) = \sum_{\mu, s_1} K_{v+1,v}^{\mu, \mu+1}(s, s_1) n_{s_1}(\mu, t),$$

$$N_{v,v+1}(s, t) = \sum_{\mu} K_{v,v+1}^{\mu+1, \mu}(s, s) n_s(\mu+1, t), \quad N'_{v,v+1}(s, t) = \sum_{\mu, s_1} K_{v,v+1}^{\mu+1, \mu}(s, s_1) n_{s_1}(\mu+1, t).$$

Если предположить, что основной вклад в моменты функции распределения дают нижние уровни, для которых можно использовать соотношения гармонической модели по μ для скоростных коэффициентов [1, 2], то нетрудно получить для M, N приближенные выражения, аналогичные соответствующим слагаемым в (1.3), (1.4):

$$(5.3) \quad M_{v+1,v}(s, t) = n_s [1 + \alpha_s(t)] K_{v+1,v}^{01}(s, s), \quad M'_{v+1,v}(s, t) = \sum_{s_1 \neq s} n_{s_1} [1 + \alpha_{s_1}(t)] K_{v+1,v}^{01}(s, s_1),$$

$$N_{v,v+1}(s, t) = n_s \alpha_s(t) K_{v,v+1}^{10}(s, s), \quad N'_{v,v+1}(s, t) = \sum_{s_1 \neq s} n_{s_1} \alpha_{s_1}(t) K_{v,v+1}^{10}(s, s_1).$$

Здесь $K_{\mu\nu}^{01(10)}$ — эффективные константы скорости соответствующих переходов. В рамках приближения (5.3), используя изложенный в п. 2 метод, можно получить аналитическое решение системы (5.1). Для этого в формулах (2.6)–(2.10) достаточно заменить $K_{\mu\nu}$ на $K_{\mu\nu}^*$. Временная зависимость функций $\alpha_s(t)$ определяется из решения системы, аналогичной (1.2).

При условии, что на временах порядка времени релаксации $\tau_s(v)$, определяемого ниже, моменты $M_{\mu\nu}, N_{\mu\nu}$ — медленные функции времени, для $f_s(v, t)$ в (2.10) можно использовать формулу (2.12). Из (2.11) при этом для $\tau_s(v)$ получаем соотношение

$$\tau_s^{-1}(v) = [K_{v+1,v}(s) + K_{v,v+1}(s) - K_{v+1,v+2}(s) - K_{v,v-1}(s)] + [M_{v+1,v}(s) + N_{v,v+1}(s) - M_{v,v-1}(s) - N_{v+1,v+2}(s)] + [M'_{v+1,v}(s) + N'_{v,v+1}(s) - M'_{v,v-1}(s) - N'_{v+1,v+2}(s)],$$

которое показывает, что время релаксации функции $f_s(v, t)$ определяется наибольшим из времен VT -, VV -, VV' -релаксации. В пользу предлагаемого решения говорит тот факт, что при $t \gg \tau_s(v)$ (2.10) переходит в квазистационарное распределение, описываемое выражением, аналогичным (2.13) [8]:

$$(5.4) \quad \frac{n_s^R(v)}{n_s^R(v-1)} = \frac{K_{v-1,v}^*(s)}{K_{v,v-1}^*(s)}.$$

Если подставить в (5.4) точное выражение для моментов (5.2), то решением этой системы будет, естественно, стационарное больцмановское

распределение (2.14). Квазистационарные распределения на определенных временах и участках спектра формируются при наличии доминирующего вклада того или иного типа процесса при $t \gg \tau_s(v)$. Так, если для какого-либо участка спектра основную роль играют VV -процессы, то для него справедливо распределение типа Гринора [1, 2]

$$n_s^k(v, t) = n_s Q_s^{-1} \exp \{v \chi_s(t) - e_s(v)/kT\},$$

где статистическая сумма Q_s предполагается найденной по распределению, справедливому для всех v . Величина $\chi_s(t)$ в рамках условия (5.4) и точных выражений (5.2) остается при этом неопределенной. Если воспользоваться приближением (5.3), то можно написать

$$\exp [\chi_s(t)] = \exp \left\{ \frac{\Theta_s}{T} \right\} \frac{\alpha_s(t)}{1 + \alpha_s(t)}, \quad \Theta_s = e_s(1)/k.$$

Систему уравнений для $\alpha(t)$ вида

$$(5.5) \quad \dot{\alpha} = \Phi(\alpha)$$

получим, дифференцируя равенство $\alpha_s(t) = n_s^{-1} \sum_v v n_s(v, t)$ по t , пользуясь (5.1) и явным решением, найденным из (5.4). Триноровский показатель $\chi_s(t)$ может иметь различный знак в зависимости от величины $\alpha_s(t)$. Из (1.7) видно, что знак $\chi_s(t)$ совпадает со знаком разности $T_s(t) - T$.

Более точные квазистационарные распределения находятся при использовании других решений системы (5.4) совместно с уравнениями (5.5) или их более точными аналогами, полученными на основе (5.3).

6. Уравнения динамики колебательно-неравновесного газа. Найденные аналитические решения дают возможность построить новые, более точные модели релаксационной газодинамики, позволяющие взаимосогласованно изучать поведение самих заселенностей, а также влияние релаксационных процессов на динамику течения.

Рассмотрим смесь двухатомных молекул с замедленной колебательной релаксацией. Уравнения переноса, учитывающие вязкие, теплопроводные и релаксационные эффекты, запишем в виде

$$(6.1) \quad \frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad \rho \frac{d\mathbf{u}}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{P} = 0, \quad \rho \frac{d}{dt} [E(T) + E_r] = -\nabla \cdot \mathbf{q} - \mathbf{P} : \nabla \mathbf{u},$$

$$\mathbf{P} = (p - \xi \nabla \cdot \mathbf{u} + p_r) \mathbf{I} - 2\mu \mathbf{S}, \quad p = nkT, \quad \rho E_r = \sum_{s,v} n_s(v) e_s(v),$$

$$n = \sum_{s,v} n_s(v), \quad \rho = \sum_s \rho_s, \quad \mathbf{q} = -\lambda \nabla T - \sum_{s,v} L_s(v) \mathbf{d}_s(v),$$

$$\frac{dn_s(v)}{dt} + n_s(v) \nabla \cdot \mathbf{u} = -\nabla \cdot [n_s(v) \mathbf{u}_s(v)] + I_s(v),$$

$$\mathbf{u}_s(v) = \sum_{\mu s_1} B_{ss_1}(v, \mu) \mathbf{d}_{s_1}(\mu) - C_s(v) \nabla \ln T,$$

$$\mathbf{d}_s(v) = \nabla [n_s(v)/n] + [n_s(v)/n - \rho_s/\rho] \nabla p.$$

Здесь $\mathbf{S}$ — тензор скоростей деформаций; $\mathbf{d}_s(v)$ — вектор диффузионной термодинамической силы; $\mathbf{u}_s(v)$ — скорость диффузии молекулы s в колебательном состоянии v ; μ, ξ, p_r — коэффициенты сдвиговой, объемной вязкости и релаксационное давление; λ — коэффициент теплопроводности; $L_s(v), B_{ss_1}(v, \mu), C_s(v)$ — величины, выражающиеся через коэффициенты диффузии и термодиффузии; $I_s(v)$ — интеграл столкновений, учитывающий VT -, VV -, VV' -процессы и источники; $E(T)$ — плотность энергии равновесных степеней свободы. Детальное обсуждение выражений $\mu, \xi, p_r, L_s(v), B_{ss_1}(v, \mu), C_s(v)$ и их связи с заселенностями $n_s(v)$ для замедленной релаксации содержится в [11]. В своей общей постановке (6.1) задача весьма сложная, поэтому обсудим кратко возможные способы ее упрощения, позволяющие использовать найденные решения для функции распределения $n_s(v)$.

1. Для невязкого и нетеплопроводного газа ($\mu = \xi = p_r = \lambda = C_s(v) = L_s(v) = B_{ss_1}(v, \mu) = 0$) колебательная релаксация влияет на динамику газа только через неравновесную плотность колебательной энергии E_r . Поэтому возможны следующие приближенные способы ее учета.

При $\tau_s(v) \ll T \ll \tau_k$, где τ_k — время установления равновесного распределения по колебательным степеням свободы, T — характерный временной масштаб течения, $n_s(v)$ можно находить из условий (2.13), (5.4), рассматриваемых совместно с уравнениями газодинамики. Важно подчеркнуть, что этот случай не сводится к равновесному в теории струйных течений [3] и допускает возможность существования квазистационарных распределений.

Для стационарных одномерных задач (плоских течений, течений от сферических источников) можно использовать решения, учитывающие параметрическую зависимость коэффициентов от времени (или координаты), которые получены в п. 2.

Для нестационарных задач эти решения используются, если записать уравнения в лагранжевых координатах [3]. При расчете E_r в этом случае можно взять упрощенные релаксационные уравнения типа (5.5) для $\alpha(t)$ (в частности, обобщенное круковское приближение в теории VT-релаксации [5]).

2. При учете вязких и теплопроводных свойств газа применяются полученные решения при расчете как E_r , так и других релаксационных коэффициентов. Особый интерес представляют аналитические решения задачи с источниками (п. 3) при построении математических моделей, описывающих возможные релаксационные неустойчивости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. — М.: Наука, 1980.
2. Никитин Е. Е., Осипов А. И. Колебательная релаксация в газах. Сер. Кинетика и катализ. Т. 4. — М.: ВИНТИ, 1977.
3. Дулов В. Г., Лукьянов Г. А. Газодинамика процессов истечения. — Новосибирск: Наука, 1984.
4. Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. — М.: Химия, 1970.
5. Васильев А. П., Дубровский Г. В., Стрельчева В. М. Приближенное аналитическое описание колебательной релаксации слабоангармонических осцилляторов. — ПМТФ, 1984, № 5.
6. Каланов Т. З., Осипов А. И., Панченко В. Я., Хабибуллаев П. К. Колебательная релаксация в газовых системах с источниками колебательно-возбужденных молекул. — Ташкент: ФАН, 1981.
7. Камке Э. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. — М.: Наука, 1971.
8. Железняк М. Б., Найдис Г. В. Распределение по колебательным уровням, скорости колебательной релаксации и диссоциации двухатомных молекул в неравновесных условиях. — ПМТФ, 1976, № 1.
9. Богданов А. В., Горбачев Ю. Е. Модели констант скоростей колебательного и вращательного возбуждения атомом двухатомной молекулы. Препринт № 770. — Л.: ФТИ АН СССР, 1982.
10. Хакен Г. Синергетика. — М.: Мир, 1980.
11. Богданов А. В., Горбачев Ю. Е., Дубровский Г. В., Жмакин А. И., Павлов В. А., Фурсенко А. А. Теоретические модели релаксационной газодинамики и методы расчета неравновесных течений структурного газа. I. Препринт № 828. — Л.: ФТИ АН СССР, 1983.

Поступила 12/IV 1985 г.