

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Дьяков. ЖЭТФ, 1954, 27, 3.
2. С. В. Иорданский. ПММ, 1957, 21, 4.
3. M. Marduchov. A. J. Pauly. Phys. of Fluids, 1971, 14, 2.
4. Е. А. Кузнецов, М. Д. Спектор, Г. Е. Фалькович. Письма в ЖЭТФ, 1979, 30, 6.
5. Г. И. Баренблатт, Я. Б. Зельдович. ПММ, 1957, 21, 6.
6. Г. И. Баренблатт. Подобие, автомодельность, промежуточная асимптотика. Л.: Гидрометеоиздат, 1978.
7. Р. Курант, Д. Гильберт. Методы математической физики. Т. 1, М.: Гостехтеориздат, 1951.
8. Е. А. Дынин. — В сб.: Детонация. Физико-химические превращения в ударных волнах. Черноголовка, ОИХФ, 1978.
9. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Механика сплошных сред. М.: Гостехтеориздат, 1954.
10. Б. Л. Рождественский, Н. Н. Яненко. Системы квазилинейных уравнений и их приложения к газовой динамике. М.: Наука, 1978.
11. R. W. Griffiths, R. S. Sandeman, H. C. Hornung. J. Phys., 1976, D9, 12.
12. Г. К. Тукмаев, В. Г. Масленников, Е. В. Серова. Письма в ЖТФ, 1980, 6, 6.
13. W. Fickett. Am. J. Phys., 1979, 47, 12.
14. О. В. Руденко, С. И. Солуян. Теоретические основы нелинейной акустики. М.: Наука, 1975.
15. А. П. Колмогоров, И. Г. Петровский, Н. С. Пискунов. Бюл. МГУ, сек. А, 1937, 1, 6.
16. А. И. Вольперт, С. И. Худяев. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. М.: Наука, 1975.
17. В. С. Баушев, В. Н. Виллюнов, А. М. Тимошин. ПММ, 1980, 44, 1.
18. А. П. Алдушин, Я. Б. Зельдович, С. И. Худяев. ФГВ, 1979, 15, 6.
19. Г. И. Капель. Матем. сб., 1962, 59, 101.

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ — АНГАРМОНИЧЕСКИХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ В БОЛЬЦМАНОВСКОМ ТЕРМОСТАТЕ. ОДНОКОМПОНЕНТНАЯ СИСТЕМА

В. М. Волохов, О. В. Скребков
(Черноголовка)

Наряду с методами квантовой механики и статистики (см. подробный обзор [1]) при решении задач колебательной кинетики полезным, а иногда и более предпочтительным оказывается использование классической диффузионной теории колебательной релаксации [2, 3]. Так, проведенное в [2] исследование вопроса о применимости диффузионного описания колебательно-поступательной (VT)-релаксации ангармонических осцилляторов показало, что область применения классической диффузионной теории значительно шире, чем часто используемого классического предела одноквантовых уравнений баланса. Диффузионное описание колебательной релаксации ангармонических осцилляторов с учетом колебательно-колебательного (VV)-обмена (как одноквантового, так и многоквантового) дано в [3], где получены кинетические уравнения и их коэффициенты; решение кинетических уравнений, т. е. собственно кинетическое исследование, не входило в задачу работы [3].

Кинетическая задача значительно упрощается (при сохранении всех существенных черт процесса) в случае релаксации малой примеси неравновесных в начальный момент (например, возбужденных) молекул в равновесном газе того же сорта — термостате. Такого типа неравновес-

ные системы реализуются на практике либо при действии источника возбужденных молекул (оптическая накачка, химические реакции), либо при добавлении малых количеств нагретого (холодного) газа в холодный (нагретый) газ того же сорта, являющийся термостатом.

Решение этой (нестационарной) задачи и иллюстрация роли ангармоничности молекулярных колебаний на примере релаксации в системе — малая примесь неравновесного газа в больцмановском термостате и составляет содержание данной работы.

Кинетические уравнения

Как показано в работе [3], процесс колебательной релаксации в однокомпонентном газе классических осцилляторов описывается следующим уравнением

$$\partial \rho / \partial t = -(\partial I_{\varepsilon} / \partial \varepsilon + \partial I_{\varepsilon'} / \partial \varepsilon'), \quad (1)$$

где

$$I_{\varepsilon} = -\rho^0 B_{11} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} (\rho / \rho^0) - \rho^0 B_{12} \frac{\partial}{\partial \varepsilon'} (\rho / \rho^0);$$

$$I_{\varepsilon'} = -\rho^0 B_{21} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} (\rho / \rho^0) - \rho^0 B_{22} \frac{\partial}{\partial \varepsilon'} (\rho / \rho^0),$$

с граничными условиями

$$I_{\varepsilon} \Big|_{\varepsilon=0} = I_{\varepsilon'} \Big|_{\varepsilon'=D} = 0.$$

Здесь $\rho(\varepsilon, \varepsilon', t) = f(\varepsilon, t) \cdot f(\varepsilon', t)$; ε — колебательная энергия; t — время; D — энергия диссоциации; $\rho^0 = f^0(\varepsilon) \cdot f^0(\varepsilon')$; f^0 — равновесная функция распределения; $B_{11}, B_{12}, B_{21}, B_{22}$ — кинетические коэффициенты; I — поток молекул в пространстве $\varepsilon, \varepsilon'$; штрихом отмечены параметры осциллятора термостата.

Если в начальный момент в системе лишь незначительная часть молекул имеет неравновесное распределение по колебательной энергии, то $f(\varepsilon', t) = f^0(\varepsilon')$. После интегрирования (1) по ε' имеем

$$\partial f / \partial t = (\partial / \partial \varepsilon) [B(\varepsilon) f^0(\varepsilon) (\partial / \partial \varepsilon) (f / f^0)], \quad (2)$$

где $B(\varepsilon)$ — усредненный по равновесному распределению термостата коэффициент $B_{11}(\varepsilon, \varepsilon')$:

$$B(\varepsilon) = \int_0^D B_{11}(\varepsilon, \varepsilon') f^0(\varepsilon') d\varepsilon'. \quad (2a)$$

Граничное условие принимает вид

$$\left\{ B(\varepsilon) f^0(\varepsilon) \frac{\partial}{\partial \varepsilon} [f(\varepsilon, t) / f^0(\varepsilon)] \right\} \Big|_{\varepsilon=0}^{\varepsilon=D} = 0. \quad (3)$$

Начальные условия —

1) больцмановское распределение с температурой T_0

$$f(\varepsilon, 0) = f^0(T_0), \quad (4)$$

2) сильно инверсное распределение вида

$$f(\varepsilon, 0) = C \cdot \exp[-p(\varepsilon - \varepsilon_{\max})^2], \quad (5)$$

где $\varepsilon_{\max}$ — координата максимума распределения; p, C — постоянные.

Система гармонических осцилляторов

Из (2a), где $B_{11}(\varepsilon, \varepsilon')$ определяется формулой (3.13) из [3], в случае гармонических осцилляторов ($\gamma'_{10} = 0$, $\omega = \omega_0$, $n = m = 1$, $r_1^2 = (r_1')^2 = \varepsilon / 2 \mu \omega_0^2$), взаимодействующих по экспоненциальному закону ($Q_{00} =$

$= \alpha m_2 / (m_1 + m_2)$, $Q_{01} = \alpha^2 m_1 m_2 / (m_1 + m_2)^2$, $\langle U^2(y) \rangle = 8(MkT/\alpha^2)\Phi(y\tau_{вз})$, после усреднения по возможным коллинеарным ориентациям получим для коэффициента $B(\varepsilon)$ выражение:

$$B_r = B_r^{VT} + B_r^{VV} = \frac{kT\varepsilon}{\tau_1}, \quad \frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_1^{VT}} + \frac{1}{\tau_1^{VV}}, \quad (6)$$

где τ_1^{VT} и τ_1^{VV} — характерные времена процессов VT - и VV -обмена соответственно; $\tau_1^{VT} = \mu\tau_{\pi}/8\Lambda M\Phi(\xi_0)$; $\tau_1^{VV} = \mu\tau_{\pi}D\beta^2/\Lambda^2 MkT\alpha^2$; $\beta = \omega_0 \sqrt{\mu/2D}$; $\Lambda = (m_1^2 + m_2^2)/(m_1 + m_2)^2$; m_1 и m_2 — массы атомов осциллятора; $\xi_0 = \omega_0\tau_{вз}$ — параметр адиабатичности, ω_0 — основная частота; $\tau_{вз}$ — характерное время взаимодействия; μ и M — приведенные массы молекул и столкновения соответственно; α — параметр потенциала межмолекулярного взаимодействия; τ_{π} — время свободного пробега, T — температура термостата, k — постоянная Больцмана;

$$\Phi(y) = y^2 \int_0^{\infty} e^{-z} \operatorname{csch}^2(y/\sqrt{z}) dz \simeq \begin{cases} 8 \sqrt{\pi/3} y^{7/3} \exp(-3y^{2/3}) & \text{при } y \gg 1, \\ \frac{1}{2} \left[3 - \exp\left(-\frac{2}{3}y\right) \exp\left(-\frac{2}{3}y\right) \right] & \text{при } 0 \leq y \leq 20. \end{cases} \quad (7)$$

Поскольку функция Φ очень быстро убывает с увеличением аргумента, то отношение

$$\frac{\tau_1^{VT}}{\tau_1^{VV}} = \frac{1}{4} \frac{kT}{D} \left(\frac{\alpha}{\beta} \right)^2 \frac{1}{\Phi(\xi_0)}$$

главным образом зависит от параметра адиабатичности ξ_0 . С увеличением ξ_0 скорость VT -обмена быстро падает, и, следовательно, возрастает роль VV -обмена, который для гармонических осцилляторов носит резонансный характер.

Из (6) видно, что в системе гармонических осцилляторов процесс колебательной релаксации в целом имеет одно эффективное характерное время $\tau_1 = \tau_1^{VT} \cdot \tau_1^{VV} / (\tau_1^{VT} + \tau_1^{VV})$; B_r линейно зависит от ε , и решение (2) хорошо известно. Отметим, что практический интерес в основном представляет область $\xi_0 \geq 10$, при этих значениях процесс колебательной релаксации в системе гармонических осцилляторов определяется VV -обменом ($B_r^{VV} > B_r^{VT}$) и $\tau_1 \simeq \tau_1^{VV}$.

Система ангармонических осцилляторов

Зависимость $B(\varepsilon)$. Из (2а), где $B_{11}(\varepsilon, \varepsilon')$ определяется формулами (3.13), (4.1)–(4.5) из [3], после усреднения по возможным коллинеарным ориентациям имеем для коэффициента B в случае ангармонических осцилляторов (осцилляторов Морзе), взаимодействующих по экспоненциальному закону, следующее выражение:

$$B(x, \xi_0, D/kT) = B^{VT} + B^{VV} = 32 \frac{D^2}{\tau_1} \frac{\tau_1^{VT}}{\tau_1^{VT} + \tau_1^{VV}} (1-x) \left[\frac{1}{\Lambda} \left(\frac{\beta}{\alpha} \right)^4 \times \right. \\ \times \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1 - \sqrt{1-x}}{\sqrt{x}} \right)^{2n} \Phi \left(n\xi_0 \sqrt{1-x} + \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{2} \sum_{n,m=1}^{\infty} \left(\frac{1 - \sqrt{1-x}}{\sqrt{x}} \right)^{2n} F_{n,m}(x, \xi_0, D/kT) \right) \right], \quad (8)$$

где

$$F_{n,m} = \frac{A(T)}{m^2} \int_0^1 \Phi(n\xi - m\xi') \left(\frac{1 - \sqrt{1-x'}}{\sqrt{x'}} \right)^{2m} dx';$$

$$x = \varepsilon/D; \quad \xi = \xi_0 \frac{\omega(x)}{\omega_0} = \xi_0 \sqrt{1-x}; \quad A(T) = \left(\int_0^1 \frac{e^{-\frac{D}{kT}x'}}{\sqrt{1-x'}} dx' \right)^{-1}.$$

Целые числа n и m — классические аналоги количеств колебательных квантов, отданных (полученных) молекулой примеси и полученных (отданных) молекулой термостата соответственно. В (8) первое и второе слагаемые описывают соответственно процессы VT - и VV -обмена. При $D/kT \gg 1$ наличие быстро убывающего с ростом x' множителя $\exp[-(D/kT)x']$ позволяет ограничиться при вычислении функции $F_{n,m}$ значениями $x' \ll 1$. Разлагая $\sqrt{1-x'}$ в ряд по степеням x' и ограничиваясь первым членом, а также используя для функции Φ приближенное выражение (7), после интегрирования получим

$$F_{n,m} = \frac{\sqrt{2\pi}}{2} m^{-3/2} \left(\frac{m}{4e} \right)^m \left\{ 3 \left/ \left(\frac{m\xi_0}{3} + \frac{D}{kT} \right)^{m+1} \right. - \exp \left[-\frac{2}{3} (n\xi - m\xi_0) \right] \right/ \left(\frac{2m\xi_0}{3} + \frac{D}{kT} \right)^{m+1} \right\} \exp \left[-\frac{2}{3} (n\xi - m\xi_0) \right]. \quad (9)$$

При низких значениях T молекулы термостата можно рассматривать как гармонические осцилляторы, $\xi_0 \gg 1$; в этом случае в первой сумме (B^{VT}) следует ограничиться первым членом (т. е. положить $n=1$), а во второй сумме (B^{VV}) положить $m=1$ и $\xi' = \xi_0$. Выполняя интегрирование по x' , получим

$$B\left(x, \xi_0, \frac{D}{kT}\right) = 32 \frac{D^2}{\tau_1 \tau_1^{VT} + \tau_1^{VV}} (1-x) \left[\frac{1}{\Lambda} \left(\frac{\beta}{\alpha} \right)^2 \left(\frac{1 - \sqrt{1-x}}{\sqrt{x}} \right)^2 \times \right. \\ \left. \times \Phi(\xi_0 \sqrt{1-x}) + (1/8 A) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1 - \sqrt{1-x}}{\sqrt{x}} \right)^{2n} \Phi(n\xi - \xi_0) \right]. \quad (10)$$

Исследование зависимости $B(x, \xi_0, D/kT)$ позволяет сделать некоторые качественные выводы о влиянии ангармоничности на кинетику колебательной релаксации, не решая уравнения (2). Характер взаимодействия молекул примеси и термостата в основном определяется параметром адиабатичности ξ_0 и величиной D/kT . Между ними существует связь:

$$\xi_0 = \xi_0^0 \sqrt{D/kT}, \quad \xi_0^0 = (\pi\beta/\alpha) \cdot \sqrt{M/\mu}. \quad (11)$$

Величина ξ_0^0 зависит от конкретной системы, ее значения для I_2 , Br_2 , H_2 , Cl_2 , $O_2(CO)$, NO , N_2 , F_2 , HF , HCl равны соответственно 1,25; 1,45; 1,70; 1,85; 2,15; 2,30; 2,40; 2,70; 3,25; 4,75.

Зависимость функций B^{VT} и B^{VV} от ξ_0 различна. С увеличением ξ_0 эффективность VT -обмена быстро падает (см. также [4]); при фиксированном ξ_0 с увеличением степени возбуждения молекул все большую роль начинает играть ангармоничность молекулярных колебаний, приводящая к увеличению эффективности VT -обмена, тем более значительному, чем выше величина ξ_0 .

Как следует из (6) (см. также [3]), VV -обмен становится точно резонансным при выполнении условия

$$x = 1 - (m/n)^2(1-x'). \quad (12)$$

которое определяет, в каких областях энергии играют роль те или иные резонансные VV -переходы. Из формулы (9), определяющей зависимость

B^{VV} от ξ_0 и D/kT , следует, что эффективность VV -обмена падает с увеличением m (изменение числа квантов молекулы термостата) гораздо быстрее, чем с увеличением n (изменение числа квантов молекулы примеси). Физически это связано с тем, что при $D/kT \gg 1$ молекулами термостата заселены только нижние колебательные состояния, и VV -переходы с $m > 1$ в соответствии с (12) лежат в области высоких степеней возбуждения ($x' \geq 0,7$). Ограничиваясь одноквантовыми ($m = 1$) переходами молекул термостата, имеем

$$B^{VV} = 16 \frac{D^2}{\tau_1} \frac{\tau_1^{VT}}{\tau_1^{VT} + \tau_1^{VV}} (1-x) \cdot \frac{V^{2\pi}}{8e} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1 - \sqrt{1-x}}{\sqrt{x}} \right)^{2n} \times \\ \times \left\{ \frac{3}{\xi_0/3 + D/kT} - \frac{\exp \left[-\frac{2}{3} (n\xi - \xi_0) \right]}{2\xi_0/3 + D/kT} \right\} \exp \left[-\frac{2}{3} (n\xi - \xi_0) \right]. \quad (13)$$

Отметим, что значения функции $F_{n,m}$, определенные по формулам (10) и (13), совпадают с точностью до множителя, близкого к 1, при температурах, удовлетворяющих условию $\xi_0 \ll D/kT$.

Роль ангармоничности в процессе VV -обмена возрастает с увеличением ξ_0 и выражается в следующем. B^{VV} несколько уменьшается в области резонансных и околорезонансных переходов; в соответствии с (11) это область низких энергий, где главную роль играют одноквантовые резонансные и околорезонансные VV -переходы, а также область высоких энергий, $x \approx 0,8$, где имеет место двухквантовый резонансный переход (рис. 1, б, в). В промежуточной области энергий VV -обмен является сильно нерезонансным, аргумент функции Φ в (8) и показатели экспонент в (9), (10) и (13) велики, и эффективность VV -обмена резко падает по сравнению со случаем гармонических осцилляторов и тем сильнее, чем больше ξ_0 (см. рис. 1). С увеличением ξ_0 (понижением T) роль VV -обмена возрастает, и область его влияния расширяется в сторону все более высоких энергий возбуждения. Так, при $\xi_0 \geq 30$ двухквантовый VV -обмен ($x \approx 0,8$) становится более эффективным, нежели VT -обмен.

С другой стороны, при $\xi_0 \leq 10$ скорости VT - и VV -обменов имеют одинаковый порядок по величине или доминирующим по скорости во всей области энергий возбуждения становится VT -обмен. В применении к полностью неравновесному газу (т. е. когда возбужденные молекулы уже нельзя считать малой примесью) последнее означает, что при температурах, соответствующих $\xi_0 \leq 10$, нельзя постулировать наличие на нижних уровнях квазистационарного распределения Тринора, обусловленного доминирующим по скорости одноквантовым VV -обменом. Для молекул O_2 , NO , CO , HF , N_2 и HCl это соответствует очень высоким температурам ($T > 4000$ К); для таких же систем, как I_2 , Br_2 , Cl_2 , F_2 и H_2 , — это температуры $T \geq 400, 800, 900, 1200$ и 1800 К соответственно.

С увеличением ξ_0 ($\xi_0 \geq 15$) из-за различия зависимостей B^{VV} и B^{VT} от этого параметра и от степени возбуждения функция $B = B^{VT} + B^{VV}$ становится немонотонной; $B(x)$ имеет минимум, тем более ярко выраженный, чем больше ξ_0 .

Релаксация функции распределения. Кинетическое уравнение (2) с граничными условиями (4) решалось численно в широком диапазоне значений параметра адиабатичности ξ_0 и при различных начальных распределениях $f(x, 0)$, при этом главное внимание в настоящей работе уделено исследованию случая дезактивации, когда $\bar{\epsilon}(0) > \bar{\epsilon}(\infty)$ ($\bar{\epsilon}(t)$ — средняя энергия релаксирующей системы).

На рис. 2, 3 приведены функции распределения молекул по колебательной энергии $f(x, \tau)$, где $\tau = t/\tau_1$, и колебательные температуры $T_k(x, \tau) = -(D/k) \cdot (\partial \ln f(x, \tau) / \partial x)^{-1}$ в различные моменты времени в про-

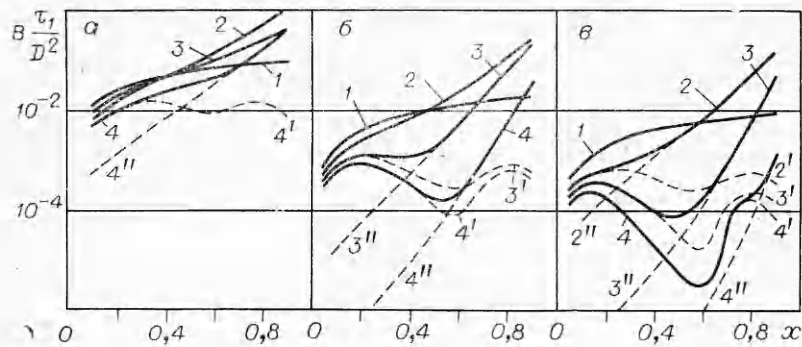


Рис. 1. Зависимость $(\tau_1/D^2) \cdot B(x)$ при D/kT , равном 7 (а), 40 (б), и 100 (в).

1 — гармонический осциллятор; 2 — $\xi_0^0 = 1,3$, $\xi_0 = 7$; 3 — $\xi_0^0 = 2,4$, $\xi_0 = 15$; 4 — $\xi_0^0 = 3,3$, $\xi_0 = 22$; 2'—4' — VV-обмен; 2''—4'' — VT-обмен.

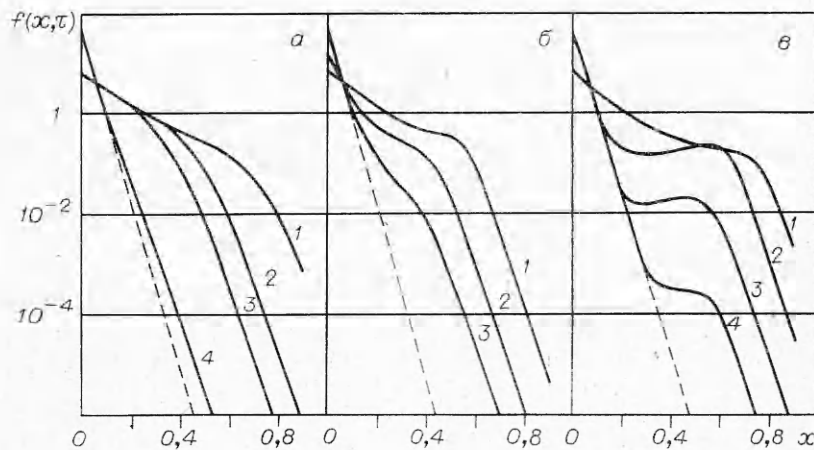


Рис. 2. Функция распределения для различных моментов времени (деактивация).

а) $\xi_0 = 7$, τ равно 0,1 (1), 0,5 (2), 1 (3); 5 (4); б) $\xi_0 = 15$, τ равно 1 (1), 5 (2), 10 (3); в) $\xi_0 = 22$, τ равно 1 (1), 10 (2), 50 (3), 100 (4).

цессе дезактивации начального больцмановского распределения (4) при $D/kT_0 = 7$, $D/kT = 40$.

Процесс релаксации при $\xi_0 \leq 10$ (см. рис. 2, а и 3, а, где $\xi_0 = 7,4$; этому случаю соответствует зависимость $B(x)$, представленная кривой 2 рис. 1, б) характеризуется тем, что практически во всей области энергий возбуждения, а именно при $x \geq 0,1$ ведущим по скорости является VT-обмен. В моменты времени $\tau \leq 1$ (кривые 1—3 рис. 2, а и 3, а) в области высоких энергий возбуждения функция распределения имеет больцмановский вид с колебательной температурой $T_k \approx T$; по мере приближения к равновесию эта область расширяется в сторону более низких энергий. В области низких энергий вид функции распределения явно небольцмановский и T_k зависит от x .

При $\xi_0 \geq 15$ (см. рис. 2, б, в и 3, б, в) в области сравнительно низких энергий возбуждения доминирующим по скорости является одноквантовый VV-обмен (см. рис. 1, б, кривые 3 и 4), в результате которого на самых нижних уровнях ($x \leq 0,1$) за времена $t \sim 10 \cdot \tau_1$ ($\tau_1 \approx \tau_1^{VV}$) устанавливается равновесие (см. кривые 3 и 2 на рис. 2, б, 3, б соответственно). В области высоких энергий возбуждения в результате доминирующего

здесь VT -обмена устанавливается квазибольцмановское распределение с $T_k \approx T$. В промежуточной же области энергий, соответствующей минимуму $B(x)$, функция распределения релаксирует наиболее медленно и существенно неравновесна в течение практически всего процесса. В этой области энергий при достаточно больших ξ_0 (см. рис. 2, в, 3, в) возможно образование и существование в течение значительных времен инверсной заселенности ($T_k(x, \tau)$ терпит разрыв и принимает отрицательные значения).

В применении к полностью неравновесному газу время установления равновесия в области низких энергий возбуждения за счет одноквантового VV -обмена ($t \sim 10 \cdot \tau_1$) примерно соответствует времени установления при этих энергиях квазистационарного распределения Тринора¹ [1].

Сравнение рис. 2, а, б и в дает некоторое (по порядку величины) представление о зависимости характерного времени процесса τ_f от параметра адиабатичности ξ_0 . Во всех случаях $\xi_0 \gg 1$, и временной масштаб $\tau_1 \approx \tau_1^{VV}$ (т. е. практически не зависит от ξ_0); для случаев, изображенных на рис. 2, имеем соответственно $\tau_f \sim 1$, 10 и 100.

Подробное количественное описание скорости релаксации распределения $f(\epsilon, t)$ в различные моменты времени в различных областях энергетического пространства дается величиной $\tau_f(\epsilon, t)$, определяемой соотношением

$$\tau_f = -[\partial \ln(f - f^0)/\partial t]^{-1}$$

и имеющей смысл текущего характерного времени релаксации функции распределения при данной энергии ϵ . На рис. 4 для трех выше рассмотренных случаев дезактивации начального больцмановского распределения приведены зависимости от $\tau = t/\tau_1$ величины

$$\sigma(x, \tau) = \tau_f(x, \tau)/\tau_1$$

при фиксированных значениях x . Можно видеть, что с увеличением ξ_0 и появлением на кривой $B(x)$ минимума характер зависимостей $\sigma(x, \tau)$

¹ При сопоставлении настоящих результатов с приведенным в [1] стационарными неравновесными распределениями, реализующимися при наличии источника, следует учитывать, что настоящее решение является нестационарным.

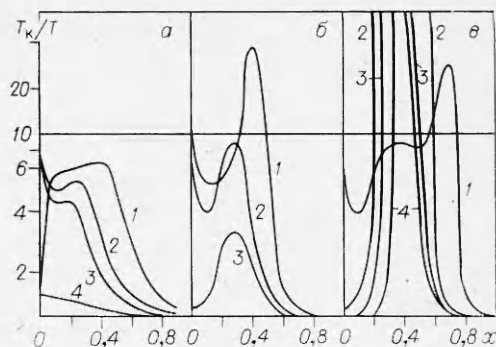


Рис. 3. Зависимость T_k/T от x в различные моменты времени при различных ξ_0 (обозначения те же, что и на рис. 2).

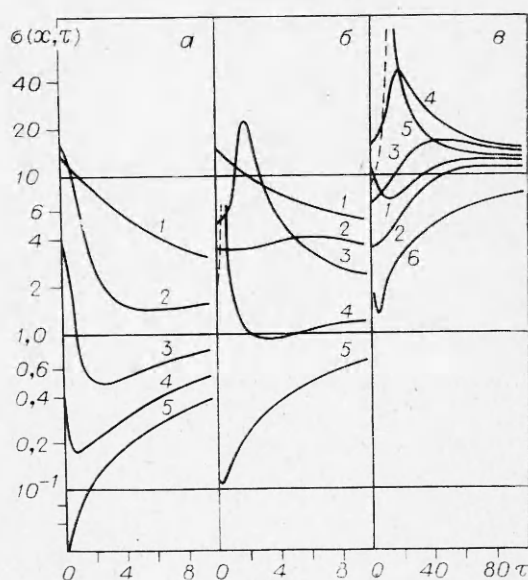


Рис. 4. Зависимость $\sigma(x, \tau)$ при $\xi_0 = 7$ (а), 15 (б) и 22 (в); $D/kT = 40$, $D/kT_0 = 7$. x равен: 1—0, 2—0,2, 3—0,4, 4—0,6, 5—0,8 (а, б); 1—0, 2—0,2, 3—0,4, 4—0,5, 5—0,6, 6—0,8 (в).

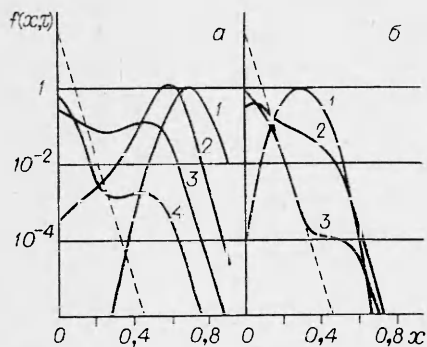


Рис. 5. Релаксация функции распределения при инверсном начальном распределении; $D/kT=40$, $\xi_0=22$, $x_{\max}=0,7$ (а) и $0,3$ (б). τ равен: 1 — 0,1, 2 — 10, 3 — 50, 4 — 100.

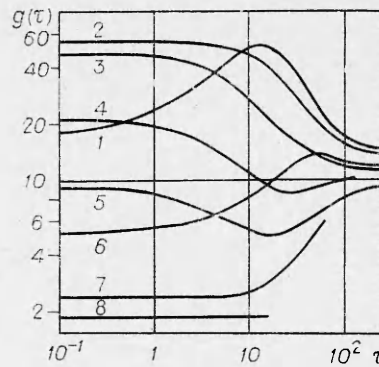


Рис. 6. Зависимость функции $g(\tau)$ при различных начальных условиях; $D/kT=40$, $\xi_0=22$. $x_{\max}$: 1 — 0,7, 2 — 0,6, 3 — 0,5, 4 — 0,4, 5 — 0,3; D/kT : 6 — 7, 7 — 20, 8 — 70.

в неравновесной стадии процесса усложняется. Так, для энергий возбуждения, при которых $B \sim \min(B)$, соответствующие зависимости $\sigma(x, \tau)$ имеют максимум (замедление процесса релаксации) или терпят разрыв и принимают отрицательные значения² (увеличение отклонения соответствующего значения $f(x, \tau)$ от равновесного). Наряду с сильной зависимостью от времени поведение и численные значения величины $\sigma(x, \tau)$ радикально зависят от начальных условий; это говорит о том, что при измерении τ_f или других близких по физическому смыслу величин необходимо учитывать степень отклонения системы от равновесия в момент измерения.

Процесс релаксации $f(x, \tau)$ в случае начального инверсного распределения (5) заключается в перемещении с течением времени пика распределения в область более низких энергий, в последующем его размывании, понижении и постепенном формировании, начиная с малых x , конечного распределения $f^0(T)$. При этом при достаточно больших временах процесса зависимости $f(x, \tau)$ близки по виду соответствующим случаю начального бoльцмановского распределения (4) (см. кривые 3 и 4 на рис. 2). Наличие минимума $B(x)$ в точке $x_{\min}$ при начальном распределении (6) приводит к тому, что важную роль начинает играть координата $x_{\max}$ максимума $f(x, 0)$. При $x_{\max} > x_{\min}$ процесс релаксации протекает следующим образом: сравнительно быстро (за времена $\tau \approx 10$) пик инверсности сдвигается в окрестность точки $x_{\min}$ и в течение длительной стадии (до $\tau \approx 100$) продолжает существовать в этой области энергий, что приводит к сильному замедлению процесса в целом. При $x_{\max} < x_{\min}$ пик инверсности быстро сдвигается в область низких энергий и исчезает при $\tau \geq 10$. Сказанное выше иллюстрируется приведенным на рис. 5 примером релаксации в системе с $\xi_0 = 22$ ($x_{\min} = 0,5$) для $x_{\max} = 0,7$ и $0,3$.

Релаксация средней энергии. В [4] для случая релаксации двухатомных молекул в среде инертного газа (т. е. при наличии только VT -обмена) показано, что ангармоничность молекулярных колебаний приводит к тому, что характерное время релаксации средней энергии $\bar{\varepsilon}(t)$, определенное по аналогии с системой гармонических осцилляторов формулой

$$\tau_{\varepsilon} = -\{d \ln [\bar{\varepsilon}(t) - \bar{\varepsilon}(\infty)]/dt\}^{-1},$$

является, в отличие от системы гармонических осцилляторов (где $\tau_{\varepsilon} =$

² Отрицательные значения $\sigma(x, \tau)$ на рис. 4 обозначены штриховыми линиями.

$\tau_1 = \text{const}$), величиной переменной, зависящей в неравновесной стадии процесса от начальных условий и стремящейся при $t \rightarrow \infty$ к постоянной величине, определяемой только значениями T и ξ_0 (не зависящей от начальных условий). Причем при $\xi_0 \geq 5$ $\tau_e(\infty) < \tau_1$ и уменьшается с увеличением ξ_0 , т. е. при этих значениях параметра ξ_0 (адиабатическое взаимодействие) ангармоничность приводит к ускорению процесса.

В данном случае наличие наряду с VT -, VV -обмена приводит к следующему. При $\xi_0 \leq 10$ поведение τ_e в зависимости от времени качественно характеризуется теми же закономерностями, что и при протекании только VT -обмена, однако $\tau_e(\infty) > \tau_1$, т. е. ангармоничность приводит к замедлению процесса релаксации. Так, например, для случая $\xi_0 = 7,4$, $D/kT = 40$ имеем $\tau_e(\infty) \approx 2,0 \cdot \tau_1$, причем $\tau_e(t)$ монотонно увеличивается от значений $\tau_e|_{t=0} \approx \tau_1$ (при значительных отклонениях от равновесия в начальный момент).

С увеличением ξ_0 (ростом относительной роли VV -обмена) поведение $\tau_e(t)$ в неравновесной стадии процесса усложняется, и при значительных отклонениях от равновесия в начальный момент величина $\tau_e(t)$ в неравновесной стадии может принимать значения, более чем на порядок превышающие τ_1 . Столь значительное замедление процесса объясняется наличием минимума $B(x)$ в области средних энергий и соответственно сравнительно медленной релаксацией той части энергии, которая в данный момент распределена в области $x \approx x_{\min}$. В зависимости от «глубины» и «ширины» минимума (что в основном определяется величиной ξ_0), а также от начальных условий меняются максимальное, достигающееся в процессе релаксации значение величины $\tau_e(t)$, время его достижения и даже величина τ_e в околоравновесной стадии процесса, $\tau_e(\infty)$. Подчеркнем, что существенная зависимость $\tau_e(\infty)$ от начальных условий наблюдается при $\xi_0 \geq 20$ ($B(x)$ имеет ярко выраженный минимум в области средних энергий) и является весьма неожиданным результатом. (Для $\xi_0 \approx 15$, $D/kT = 40$ имеем $\tau_e(\infty) \approx 2,2 \cdot \tau_1$; это значение не зависит от начальных условий, т. е. определяется только величинами ξ_0 и T .)

Случай $\xi_0 \approx 22$, $D/kT = 40$ иллюстрируется рис. 6, на котором приведены зависимости $g(\tau) = \tau_e(\tau)/\tau_1$ для различных начальных условий. Видно, что в случае начального распределения (5) при $x_{\max} \approx x_{\min}$ (см. кривые 2, 3 и 4, где $x_{\max} = 0,6, 0,5$ и $0,4$ соответственно), когда область $x \approx x_{\min}$ значительно заселена с начала процесса, максимальные значения величины $g(\tau)$ соответствуют временам $\tau = t/\tau_1 \approx 0$. Кривая 1 (начальное распределение (5)) соответствует процессу, в котором энергия в начальный момент $\epsilon(0)$ сосредоточена в области $x > x_{\min}$; максимальное значение $g(\tau)$ достигается при $\tau \approx 17$, а на начальной стадии процесса главную роль играет VT -обмен возбужденных молекул. Кривая 6 на рис. 6 (начальное распределение (4)), соответствует процессу, в котором $\epsilon(0)$ в основном сосредоточена в области $x < x_{\min}$. Максимум g достигается в околоравновесной стадии процесса при $\tau \approx 50$, когда за счет VV -обмена уже завершилась релаксация основной доли неравновесной энергии и главную роль начал играть медленный процесс релаксации молекул, заселяющих область $x \approx x_{\min}$, который в начальной стадии играл пренебрежимо малую роль. Этим же процессом обусловлено увеличение $g(\tau)$ в околоравновесной стадии для случаев, соответствующих кривым 4 и 5 (начальное распределение (5)), а также кривой 7 (начальное распределение (5)), начальные стадии в этих случаях характеризуются либо доминированием VV -обмена (кривые 5 и 7), либо совместным протеканием VV - и VT -обменов (кривая 4).

Во всех рассмотренных случаях, когда начальной заселенностью высоковозбужденных ($x > x_{\min}$) состояний нельзя полностью пренебречь, околоравновесная стадия процесса релаксации характеризуется величиной $g(\infty) \geq 10$, определяющей «глубиной» и «шириной» минимума

$B(x)$, и собственно значениями B в области $x \approx x_{\min}$. В противоположном случае, когда область $x > x_{\min}$ не заселена при $t=0$ и весь процесс релаксации ограничен областью $x < x_{\min}$ (см. рис. 6, 8 — начальное распределение (5)), $g(\infty) \simeq 2,5$, и под символом ∞ следует подразумевать времена $\tau \sim 10$.

Таким образом, подводя итог изложенному, подчеркнем следующее: сильная зависимость величины τ_e от времени и начальных условий указывает на то, что при VV-обмене для систем, характеризующихся значениями $\xi_0 > 15$, величины τ_e , измеренные в различных условиях (т. е. при различных отклонениях от равновесия в момент измерения), могут отличаться более чем на порядок по величине вследствие влияния ангармоничности. Отметим, однако, что этот результат, полученный для системы — малая примесь неравновесных молекул в больцмановском термостате, не может быть непосредственно применен к объяснению экспериментов, в которых наблюдалось сильное различие характерных времен колебательных возбуждения и дезактивации.

Поступила в редакцию
17/VII 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Е. Никитин, А. И. Осипов. Кинетика и катализ. Т. 4. М., 1977.
2. М. Н. Сафарян, О. В. Скребков. ПМТФ, 1978, 4.
3. В. М. Волохов, М. Н. Сафарян, О. В. Скребков. ТЭХ, 1978, 14, 456.
4. М. Н. Сафарян, О. В. Скребков. ФГВ, 1975, 11, 4.

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФОРМЫ ТРАНСЗВУКОВОЙ ЧАСТИ СОПЛА ЛАВАЛЯ НА ТЕЧЕНИЕ СМЕСИ $\text{CO}_2 - \text{N}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{He}$

В. И. Пинчуков
(Новосибирск)

Колебательно-неравновесные течения смесей $\text{CO}_2 - \text{N}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{He}$ рассматривались многими авторами в одномерном приближении (например, [1—3]). Эти исследования показали, что наиболее эффективны сопла с быстрым расширением в сверхзвуковой части, т. е. сопла с существенной неоднородностью потока. Двумерные расчеты проведены в [4—7]: в [4, 5] стационарные уравнения решаются от некоторого сечения в сверхзвуковой части сопла, в [6, 7] газодинамические переменные находятся методом установления при равновесных колебательных температурах, далее на линиях тока интегрируются релаксационные уравнения.

В данной работе задача решается в более общей постановке, учитывающей энергообмен между колебательными и поступательными степенями свободы и позволяющей находить решение в дозвуковой области. Используемый метод наиболее целесообразно применять для расчета до- и трансзвуковых течений, однако он достаточно экономичен, чтобы включать в расчетную область удаленные сверхзвуковые зоны в соплах большого удлинения, рассмотренных здесь.

1. В отсутствие вязкости и теплопроводности уравнения газовой динамики имеют вид

$$(\rho u y^j)_t + [(p + \rho u^2) y^j]_x + (\rho u v y^j)_y = 0,$$