

чение параметра инверсии, увеличивается. Такой характер кинетики заселенностей объясняется тем, что с повышением p_0 эффективно возрастают вероятности столкновительных переходов. Аналогичная зависимость развития кинетики релаксации наблюдается с изменением значения ϵ_0 , увеличение которого также приводит к более слабой зависимости вероятностей вращательных столкновительных переходов от T при ее уменьшении.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о существенном влиянии дальнедействующего молекулярного притяжения на ход релаксации в системе вращательных уровней, так что при определенных значениях $p_0 d_*$ возможно образование инверсного распределения.

Одним из механизмов, который мог бы объяснить аномальное поведение T_r^j на высоких вращательных уровнях, является «далекий» многоквантовый обмен RR' , когда изменение состояний молекул при соударении происходит по схеме $j_1 \rightleftharpoons j_1 + \Delta_1 j$, $j_2 \rightleftharpoons j_2 - \Delta_2 j$ ($0 < \Delta_1 j < \Delta_2 j$, $j_1 > j_2$). Учитывая резонансный (или близкий к резонансному) характер таких процессов, а также достаточно высокую заселенность нижних j_2 состояний, при условии

$$\frac{(2j_1 + \Delta_1 j) \Delta_1 j T_r^{j_2} T_r^{j_1} - T^*}{(2j_2 - \Delta_2 j) \Delta_2 j T_r^{j_1} T_r^{j_2} - T} > 1, \quad T_r^{j_2} \approx T_r^{j_2 + \Delta_2 j}$$

можно получить «аномальное» распределение температур заселения верхних уровней T_r^j .

Указанное соотношение вполне реализуется в рассмотренных выше условиях. Отличие экспериментальных данных [1, 2] от результатов настоящей работы, как указывалось ранее [1], вероятно, также связано с заметной ролью, которую может играть процесс кластеризации молекул при увеличении параметра $p_0 d_*$ [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Варгин А. Н., Ганина Н. А. и др. Вращательная релаксация молекулярного азота в свободно расширяющейся струе. — ПМТФ, 1979, № 3.
2. Сквородко П. А., Шарафутдинов Р. Г. Вращательная релаксация в переходном режиме свободных струй азота. — ПМТФ, 1981, № 6.
3. Rabitz H., Lam S.-H. Rotational energy relaxation in molecular hydrogen. — J. Chem. Phys., 1975, v. 63, N 8.
4. Варгин А. Н., Ганина Н. А. и др. Расчет вероятностей вращательных переходов молекул с потенциалом Морзе. — ПМТФ, 1981, № 3.
5. Дубровский Г. В., Кондратенко А. В. Модели взаимодействия и релаксации вращающихся и колеблющихся молекул. — ЖТФ, 1981, т. 51, № 2.
6. Карелов Н. В., Ребров А. К., Шарафутдинов Р. Г. Эффект заселения верхних вращательных уровней в процессе свободного расширения газа с кластерами. — Письма в ЖЭТФ, 1978, т. 27, вып. 1.

Поступила 10/IV 1985 г.

УДК 539.198.5

КВАЗИРАВНОВЕСНАЯ МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ СВЯЗАННЫХ МОД МОЛЕКУЛ CO_2

Р. Ш. Исламов
(Москва)

Корректный учет влияния ангармоничности в колебательном спектре CO_2 на распределение молекул по уровням в неравновесных условиях при существенном отклонении колебательной температуры от газовой стал особенно актуален в связи с получением генерации на ряде длинноволновых переходов молекул CO_2 [1, 2]. Сдвиги уровней связанных мод (симметрической и деформационной) обусловлены главным образом резонансом Ферми и могут достигать значительной величины, сопоставимой с температурой газа уже у нижних уровней. В [3] выяснены основные особенности

квазистационарного распределения по уровням связанных мод в рамках триноровской модели колебательной кинетики. В [4—6] рассматривалось влияние восходящего потока квантов, возбуждаемых VV -обменом в неравновесных условиях, на колебательное распределение.

В данной работе предлагается квазиравновесная модель кинетики CO_2 , полученная без предположения о квазистационарности восходящего потока квантов и позволяющая в отличие от [3—6] описать динамику изменения распределения молекул по мультиплетам в результате процессов VV -обмена и VT -релаксации между мультиплетами с учетом возможных процессов накачки внешними источниками. При больцмановском распределении заселенности внутри мультиплетов с поступательной температурой газа задача об изучении релаксации в связанных модах сводится к уравнениям для эффективного ангармонического осциллятора с уровнями, соответствующими мультиплетам молекул CO_2 . При этом уровни эффективного осциллятора вырождены с кратностью, равной числу уровней в соответствующем мультиплете, и имеют зависящую от температуры газа постоянную ангармонизма.

Изучение распределения населенностей эффективного осциллятора может быть выполнено методами, развитыми для исследования однододового ангармонического осциллятора. Предложенная квазиравновесная модель использовалась для численного расчета временной эволюции функции распределения молекул CO_2 по уровням связанных мод в условиях самостоятельного разряда.

1. Квазиравновесная модель колебательной кинетики молекул CO_2 . Система кинетических уравнений для населенностей отдельных уровней молекул CO_2 имеет вид [7]

$$(1.1) \quad \frac{dy_n}{dt} = - \sum_M \sum_{m=1}^{n-1} k_{nm}(M) \frac{p}{y_\Sigma} y_M \left(g_m y_n - g_n y_m \exp\left(-\frac{E_n - E_m}{T}\right) \right) + \\ + \sum_M \sum_{m=n+1}^N k_{mn}(M) \frac{p}{y_\Sigma} y_M \left(g_n y_m - g_m y_n \exp\left(-\frac{E_m - E_n}{T}\right) \right) - \\ - \sum_{s=1}^{N-1} \sum_{q=s+1}^N \sum_{m=1}^{n-1} k_{nm}^{sq} \frac{p}{y_\Sigma} \left(g_q g_m y_s y_n - g_s g_n y_q y_m \exp\left(-\frac{E_s + E_n - E_q - E_m}{T}\right) \right) + \\ + \sum_{s=1}^{N-1} \sum_{q=s+1}^N \sum_{m=n+1}^N k_{mn}^{sq} \frac{p}{y_\Sigma} \left(g_q g_n y_s y_m - g_s g_m y_q y_n \exp\left(-\frac{E_s + E_m - E_q - E_n}{T}\right) \right),$$

где N — число уровней, принятых во внимание; y_M — моль-массовая концентрация M -го компонента смеси (CO_2 , Ar и т. п.); y_n — моль-массовая концентрация молекул CO_2 на n -м уровне с энергией E_n и кратностью вырождения g_n ; y_Σ — полная моль-массовая концентрация смеси; $k_{nm}(M)$ и k_{mn}^{sq} — константы скорости процессов VT -релаксации и VV -обмена; p и T — давление и температура газа.

Непосредственное решение системы (1.1) для большого числа уровней требует значительных затрат машинного времени из-за необходимости учета многих отдельных процессов. Наличие мультиплетной структуры уровней связанных мод молекул CO_2 с достаточно близкими по энергии уровнями (по сравнению с квантом деформационного колебания $\nu_2 = 667 \text{ см}^{-1}$) приводит к тому, что скорости нерезонансного VV -обмена и VT -переходов внутри мультиплетов оказываются значительно выше скоростей соответствующих VV -переходов между соседними мультиплетами. Поэтому равновесное распределение уровней в мультиплете устанавливается значительно быстрее, чем формируется равновесное распределение мультиплетов, и для ряда условий его разумно принять больцмановским с поступательной температурой газа [7]. В последнем случае задача о колебательной релаксации в связанных модах в сильно неравновесных условиях сводится к уравнениям для населенностей уровней эффективного ангармонического осциллятора с положением I -го уровня E_I , задаваемым соотношением

$$(1.2) \quad E_I = -T \ln \left[\frac{\sum_{n \in I} g_n \exp(-E_n/T)}{\sum_{n \in I} g_n} \right],$$

и кратностью вырождения I -го уровня G_I , равной количеству уровней в I -м мультиплете:

$$G_I = \sum_{n \in I} g_n.$$

При таком выборе E_I Больцмановское распределение населенностей уровней I -го мультиплета запишется как

$$(1.3) \quad y_n = Y_I g_n \exp\left(-\frac{E_n - E_I}{T}\right), \quad n \in I,$$

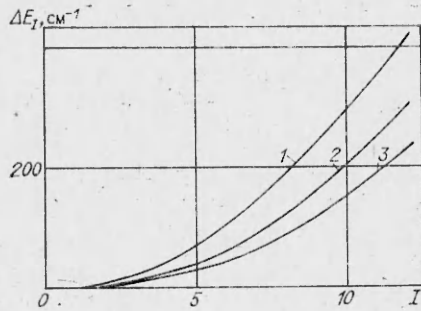
где приведенная (на единицу статистического веса) населенность уровня эффективного осциллятора Y_I принята равной средней населенности уровней I -го мультиплета:

$$Y_I = \sum_{n \in I} y_n / \sum_{n \in I} g_n.$$

Как средняя энергия уровней в I -м мультиплете ε_I , так и положение эффективного I -го уровня E_I определяются температурой газа. Между ними существует связь:

$$\varepsilon_I \equiv \sum_{n \in I} y_n E_n / \sum_{n \in I} y_n = \frac{d(E_I/T)}{d(1/T)}.$$

В настоящей работе сдвиг энергии уровней рассчитывался, так же как



Р и с. 1

и в [3], в первом порядке теории возмущения в пренебрежении ангармоническими членами, отличными от ферми-резонансных. Это позволяет рассчитать положение эффективного уровня E_I , совпадающее с вычисленным на основе энергий уровней из [8] с точностью до долей процентов. Величины $\Delta E_I = I\nu_2 - E_I$ для нижних уровней эффективного осциллятора приведены на рис. 1 для $T = 100, 200, 300$ К (линии 1—3). Используя соотношение (1.3) и детальные кинетические уравнения (1.1), можно получить, что введенный

эффективный осциллятор описывается кинетическими уравнениями

$$(1.4) \quad G_I \frac{dY_I}{dt} = - \sum_M K_I(M) \frac{p}{y_\Sigma} y_M \left(Y_I - \bar{Y}_{I-1} \exp\left(-\frac{E_J - E_{I-1}}{T}\right) \right) + \\ + \sum_M K_{I+1}(M) \frac{p}{y_\Sigma} y_M \left(Y_{I+1} - Y_I \exp\left(-\frac{E_{I+1} - E_I}{T}\right) \right) - \\ - \sum_{J=0}^{I_0-1} K_{I,I-1}^{J,J+1} \frac{p}{y_\Sigma} \left(Y_J Y_I - \bar{Y}_{J+1} \bar{Y}_{I-1} \exp\left(-\frac{E_J + E_I - E_{J+1} - E_{I-1}}{T}\right) \right) + \\ + \sum_{J=0}^{I_0-1} K_{I+1,I}^{J,J+1} \frac{p}{y_\Sigma} \left(Y_J Y_{I+1} - Y_{J+1} Y_I \exp\left(-\frac{E_J + E_{I+1} - E_{J+1} - E_I}{T}\right) \right),$$

где эффективные константы скорости VJ -релаксации и VV -обмена определяются через детальные константы соответствующих процессов:

$$(1.5) \quad K_I(M) = \sum_{n \in I} \sum_{m \in I-1} k_{nm}(M) g_n g_m \exp\left(-\frac{E_n - E_I}{T}\right);$$

$$(1.6) \quad K_{I,I-1}^{J,J+1} = \sum_{s \in J} \sum_{q \in J+1} \sum_{n \in I} \sum_{m \in I-1} k_{nm}^{sq} g_s g_n g_q g_m \exp\left(-\frac{E_n + E_s - E_I - E_J}{T}\right)$$

(I_0 — номер наиболее высоко расположенного мультиплета, принятого во внимание). Уровень энергии эффективного осциллятора вырожден с кратностью [3]

$$G_I = \begin{cases} (I+2)^2/4 & \text{для четных } I, \\ (I+1)(I+3)/4 & \text{для нечетных } I. \end{cases}$$

Из-за малости величины матричных элементов переходов на два и более квантов в (1.4) сохранены только одноквантовые процессы VT -релаксации и VV -обмена.

Константы VT -релаксации и VV -обмена, входящие в выражения (1.5) и (1.6), в настоящее время могут быть заданы с относительно небольшой степенью точности. Поэтому наряду с детальными вычислениями выражений (1.5) и (1.6) могут представить интерес и приближенные методы их оценки.

Из теории колебательной релаксации (например, [9]) известно, что как для VT -, так и VV -процессов константы скорости пропорциональны квадрату матричного элемента оператора взаимодействия L_{nm} и функции адиабатичности $F_M(\Delta E)$, зависящей от дефекта энергии процесса, температуры и параметров сталкивающихся молекул:

$$k_{nm}(M) = k_M F_M(E_n - E_m) \frac{L_{nm}}{\sigma_{nm}},$$

$$k_{nm}^{sq} = k_{CO_2} F_{CO_2}(E_s + E_n - E_q - E_m) \frac{L_{nm} L_{sq}}{\sigma_{nm} \sigma_{sq}},$$

где k_M — константы скорости релаксации деформационной моды при столкновении с M -м компонентом смеси; $\sigma_{nm} = 2$, если $g_n = g_m = 2$, $\sigma_{nm} = 1$, если $g_n = 1$ или $g_m = 1$.

Вычисляемая, согласно теории, функция адиабатичности обычно плохо соответствует экспериментальным данным. Ослабить роль этого недостатка теории можно, привлекая в большей степени экспериментальные результаты. В [7] использовалась функция адиабатичности (полученная в [10] исходя из весьма общих предположений), в которой зависимость от дефекта энергии определяется из условия согласования с экспериментальными данными в процессах с малыми (эксперименты по определению константы $k_{1_0^0-0_2^0}(M)$) и большими (измерения константы скорости релаксации деформационной моды k_M) дефектами энергии. Для квадратов матричных элементов переходов характерно, что они составляют заметную величину только для переходов с энергией, примерно равной кванту деформационного колебания. В силу достаточно слабой зависимости функции адиабатичности от дефекта энергии для процессов релаксации в связанных модах это позволяет упростить вычисления $K_I(M)$ и $K_{I,I-1}^{J,J+1}$:

$$K_I(M) \simeq k_M \Phi_{I, I-1},$$

$$K_{I,I-1}^{J,J+1} \simeq k_{1_0^0}^{01} \Phi_{I,I-1} \Phi_{J,J+1} \exp\left(\frac{E_I + E_J - E_{I-1} - E_{J+1}}{2T}\right),$$

$$\Phi_{I,I\pm 1} = 2 \sum_{n \in I} \sum_{m \in I\pm 1} L_{nm} \exp\left(-\frac{E_n - E_I}{T}\right).$$

Используя (1.2)₂ получим

$$\Phi_{I,I-1} \simeq Q_I \equiv 2 \sum_{n \in I} \sum_{m \in I-1} L_{nm}.$$

Численная проверка показывает, что эта оценка достаточно точна. Например, для $\Phi_{7,6}$ погрешность составляет только 0,4% при $T = 300$ К и несколько увеличивается при низких температурах, достигая 3,4% при $T = 50$ К.

Для квадратов матричных элементов гармонического осциллятора L_{nm} справедливо

$$(1.7) \quad \sum_{n \in I+1} L_{ns} - \sum_{m \in I-1} L_{sm} = g_s, \quad s \in I.$$

Учет смещения волновых функций уровней мультиплетта из-за резонанса

Ферми не изменяет справедливости соотношения (1.7), суммируя которое для всех уровней I -го мультиплета, имеем

$$Q_{I+1} = Q_I + 2G_I$$

и, следовательно, в согласии с [5]

$$Q_I = \begin{cases} I(I+2)(2I+5)/12 & \text{для четных } I, \\ (I+1)(I+3)(2I+1)/12 & \text{для нечетных } I. \end{cases}$$

Таким образом, можем записать

$$(1.8) \quad K_I(M) \simeq k_M Q_I;$$

$$(1.9) \quad K_{I,I-1}^{J,J+1} \simeq k_{10}^{01} Q_I Q_{J+1} \exp\left(\frac{E_I + E_J - E_{I-1} - E_{J+1}}{2T}\right).$$

Численная проверка показывает достаточно высокую точность проделанных упрощений. Например, погрешность при определении $K_7(\text{CO}_2)$ и $K_7(\text{Ar})$ по формуле (1.8) около 10% при $T = 180$ К.

Из кинетического уравнения (1.4) следует уравнение для релаксации энергии в сильно неравновесных условиях:

$$\begin{aligned} \frac{d(E^1 + E^2)}{dt} = & - \sum_{I=1}^{\infty} \left(\sum_M K_I(M) \frac{p}{y_M} y_M \right) \left(Y_I - \bar{Y}_{I-1} \exp\left(-\frac{E_I - E_{I-1}}{T}\right) \right) \times \\ & \times (e_I - e_{I-1}) - \sum_{I=1}^{\infty} \sum_{J=0}^{\infty} K_{I,I-1}^{J,J+1} \frac{p}{y_M} Y_I Y_J (e_I - e_{I-1} + e_J - e_{J+1}), \end{aligned}$$

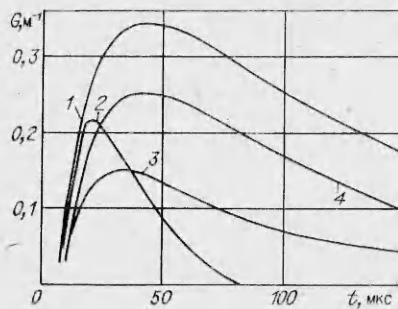
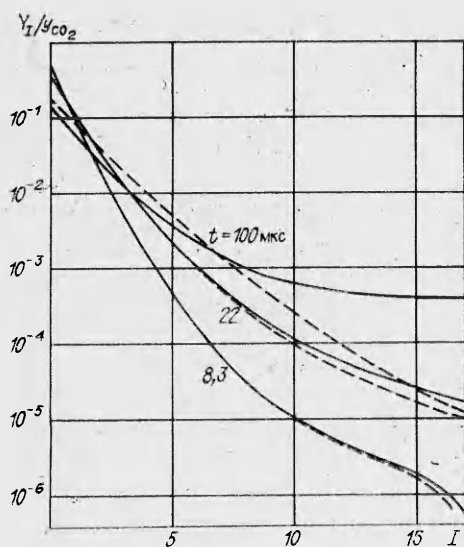
где E^1 и E^2 — энергии симметрической и деформационной мод. Обычно применяемое уравнение

$$\frac{d(E^1 + E^2)}{dt} \simeq - \left(\sum_M k_M \frac{p}{y_M} y_M \right) \left(1 - \exp\left(-\frac{v_2}{T}\right) \right) (E^2 - E_T^2)$$

получается, если воспользоваться приближениями $e_I - e_{I-1} \simeq v_2$, $E_I - E_{I-1} \simeq v_2$ (при этом $E^2 \simeq \sum_{I=1}^{\infty} Q_I Y_I v_2$) и (1.8).

2. Временная эволюция функции распределения средних населенностей уровней мультиплетов связанных мод CO_2 . Для молекулы CO_2 характерно, что в условиях газового разряда возбуждаются уровни нижних и весьма высоко расположенных мультиплетов [11]. Поэтому при решении кинетических уравнений (1.4) приняты во внимание процессы возбуждения колебательных уровней электронным ударом из основного и нижерасположенных уровней во всех мультиплетах вплоть до 17-го. Методика проведения расчетов кинетических коэффициентов и баланса энергии электронов в смесях колебательно-возбужденного CO_2 с инертными газами и результаты расчетов для рассматриваемой ниже смеси $\text{CO}_2 : \text{Ar} = 1 : 9$ изложены в [12]. Константы VT -релаксации и VV -обмена вычислялись по приближенным формулам (1.8) и (1.9). Наряду с уравнениями баланса населенностей колебательных уровней решалось уравнение для температуры газа с учетом разогрева в процессах VT -релаксации и VV -обмена, а также за счет упругих потерь при столкновениях электрона с молекулами и атомами и при возбуждении вращательных уровней молекул.

На рис. 2 сплошными линиями показана эволюция функции распределения средних населенностей уровней мультиплетов молекул CO_2 во времени в смеси $\text{CO}_2 : \text{Ar} = 1 : 9$ при $p = 1,33 \cdot 10^4$ Па и начальной температуре 100 К для уровня накачки $w = 1500$ Вт/см³ при отношении напряженности электрического поля E к плотности нейтральных частиц $N = 1 \cdot 10^{-16}$ В·см². Такие условия могут быть реализованы при адиабатическом охлаждении в сверхзвуковых соплах. В расчетах принималось, что энергия, затрачиваемая на возбуждение асимметрической моды, на рассматриваемых временах не успевает релаксировать.



Р и с. 3

Р и с. 2

Уровни высокорасположенных мультиплетов могут перекрываться. В тех случаях, когда они имеют одинаковую симметрию (это возможно с 12—14-го мультиплетов), вследствие ангармонизма образуются комбинированные состояния и появляется возможность непосредственной релаксации энергии верхнего мультиплета в нижний через эти состояния. Такой канал релаксации на высокорасположенных мультиплетах может быть весьма эффективным и полностью компенсировать приток квантов из-за VV -тока и электронной накачки. Следует оценить, в какой мере VVT -канал токовой релаксации влияет на населенности уровней мультиплетов. С этой целью рассчитывалась эволюция функции распределения средних населенностей уровней мультиплетов молекул CO_2 во времени при условии, что кванты, достигающие уровней 17-го мультиплета в процессах VV -обмена или в результате электронной накачки, удаляются из системы в результате быстрой VT -релаксации (см. рис. 2, штриховые линии).

Для рассматриваемых условий VVT -релаксация может заметно повлиять на населенности верхних мультиплетов на временах $t \geq 8$ мкс. Различие существенным образом определяется дополнительным разогревом газа. Населенности нижних мультиплетов сравнительно слабо зависят от VVT -канала релаксации. Тем не менее это может заметно отразиться на величине показателя усиления на длинноволновых переходах молекул CO_2 . Динамика показателя усиления Q -ветви перехода $03^{10}-10^0$ с длиной волны 18,4 мкм показана на рис. 3 (кривая 1). Введение VVT -релаксации уменьшает величину показателя усиления и сокращает время превышения усиления над пороговым (кривая 2). Для сравнения приведены также влияние паров воды (кривая 3, смесь $\text{CO}_2 : \text{Ar} : \text{H}_2\text{O} = 0,1 : 0,8998 : 0,0002$) и чувствительность к доле энергии η , идущей в разряде непосредственно в тепло (кривая 4, $\eta = 10\%$; для остальных кривых $\eta = 0,6\%$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Веденеев А. А., Волков А. Ю. и др. Газодинамический лазер с тепловой накачкой на переходах между деформационной и симметрической модами CO_2 .— Письма в ЖТФ, 1978, т. 4, вып. 11.
2. Баканов Д. Г., Инфимовская А. А. и др. Генерация в диапазоне длин волн 16,8—17,2 мкм в газодинамическом CO_2 лазере.— Письма в ЖТФ, 1981, т. 7, вып. 13.
3. Ликальтер А. А. О релаксации симметричной моды колебаний молекулы CO_2 .— ПМТФ, 1975, № 3.
4. Конюхов В. К., Файзулаев В. Н. Влияние тока квантов на колебательное распределение и релаксацию энергии ангармонических осцилляторов.— Краткие сообщения по физике, 1981, № 8.
5. Ликальтер А. А. Колебательная кинетика CO_2 при сильном возбуждении фермп-резонансных мод.— ТВТ, 1982, т. 20, № 4.

6. Файзулаев В. Н. Влияние тока квантов на релаксацию спаренных мод молекул CO₂.— ПМТФ, 1982, № 6.
7. Исламов Р. Ш., Конеv 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 V_T -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):

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

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

Здесь

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