

## НЕМОНОТОННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В АТОМАРНОМ ГАЗЕ И КИНЕТИКА ПОРОГОВЫХ ПРОЦЕССОВ

Ю. Н. Григорьев, А. Н. Михалицын

(Новосибирск)

Отклонение от равновесия в области больших энергий молекул может существенно повлиять на кинетику пороговых процессов, таких как термоядерный синтез, газофазные химические реакции и т. п. Неравновесные хвосты энергетических распределений необходимо учитывать при интерпретации результатов физических диагностик, использующих селективное возбуждение газа. В этой связи влияние неравновесности на релаксационные свойства и процессы переноса в газах привлекает все большее внимание [1—7]. Однако картина глобальной эволюции функции распределения (ФР) газовых молекул остается мало исследованной даже для простого случая однородной релаксации атомарного газа. Это связано со сложностью кинетического уравнения Больцмана теории газов [8].

Отдельные результаты, полученные путем асимптотических оценок [4, 5, 8] и на основе простых точно решаемых моделей [7, 9], имеют в основном качественный характер, и их применимость ограничена. В частности, для гидродинамических моментов ФР известна оценка Максвелла, согласно которой их эволюция к локальному равновесию монотонна и завершается в течение двух-трех времен среднего пробега молекул [8]. Это свойство перехода к равновесию в области «купола» распределения служит обоснованием гидродинамических разложений в методе Чепмена — Энскога. Но экстраполяция этой оценки на процесс релаксации ФР в целом, которая встречается в литературе (см., например, [10]), в общем случае ошибочна. Кинетическая модель Крука с единым для всего энергетического спектра временем релаксации также значительно искажает [11] картину эволюции хвоста ФР. Например, для финитных распределений, у которых в начальный момент хвост полностью отсутствует, время перехода к равновесию в области высоких энергий может составлять десятки времен свободного пробега [1].

В данной работе проведено количественное исследование релаксационных свойств атомарного газа для ФР, изотропных в пространстве скоростей. Изучался процесс немонотонной максвеллизации для начальных данных с экспоненциальной и степенной асимптотикой хвостов, а также финитных. Основные результаты по временной эволюции ФР получены на основе прямого численного интегрирования нелинейного кинетического уравнения Больцмана для максвелловских молекул. Проанализирована эволюция во времени приведенных ФР, отдельных заселенностей и скалярных моментов высокого порядка вплоть до перехода к линейному этапу релаксации. Показано, что характерные амплитуды и время существования возникающих перезаселенностей таковы, что могут оказать существенное влияние на кинетику процессов с энергетическим барьером, развивающихся на фоне поступательной релаксации. Для количественной оценки эффекта проведены расчеты скорости высокопороговой химической реакции.

1. Исследование однородной релаксации атомарного газа на кинетическом уровне связано с решением задачи Коши для нелинейного уравнения Больцмана. Для максвелловских молекул и изотропных в скоростном пространстве начальных данных исходная математическая постановка задачи имеет вид

$$(1.1) \quad \partial f(v, t) / \partial t = J(f, f), \quad f(v, 0) = f^{(0)}(v),$$

$$J(f, f) = \int \int d\mathbf{w} d\mathbf{n} B \left( \frac{\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}}{|\mathbf{u}|} \right) [f(\mathbf{w}', t) f(\mathbf{v}', t) - f(\mathbf{w}, t) f(\mathbf{v}, t)],$$

где  $f(v, t)$  — ФР молекул газа по скоростям, зависящая от модуля скорости  $v = |\mathbf{v}|$ ;  $J(f, f)$  — интеграл столкновений;  $(\mathbf{v}, \mathbf{w})$  и  $(\mathbf{v}', \mathbf{w}')$  — скорости пары молекул до и после столкновения;  $\mathbf{u} = \mathbf{v} - \mathbf{w}$ ;  $\mathbf{n}$  — единичный вектор направления относительной скорости частиц после столкновения;  $d\mathbf{n} = \sin \theta d\theta d\varepsilon$ ;  $\theta, \varepsilon$  — угловые переменные рассеяния;  $B$  — индикатрисса рассеяния.

Система безразмеривающих величин выбрана таким образом, что равновесное распределение Максвелла [8], являющееся стационарным решением (1.1) при  $t \rightarrow \infty$ , представляется в виде

$$(1.2) \quad f_0(v) = (2\pi)^{-3/2} \exp(-v^2/2).$$

Соответственно законы сохранения массы и энергии газа в задаче (1.1) записываются в форме

$$(1.3) \quad M_0 = 4\pi \int_0^{\infty} dv v^2 f(v, t) = 1, \quad M_1 = \frac{4}{3} \pi \int_0^{\infty} dv v^4 f(v, t) = 1.$$

Единицей времени выбрано среднее время между столкновениями. При этом для рассматриваемого случая изотропного рассеяния  $B = (4\pi)^{-1}$ .

Основная трудность численного интегрирования релаксационной задачи (1.1) связана с необходимостью многократного вычисления интеграла столкновений  $J(f, f)$ , в общем случае пятикратного. Хотя для изотропных ФР размерность  $J(f, f)$  можно понизить [9, 12], но при повышенных требованиях к точности вычисления ФР на больших интервалах энергий и времени применение в задаче (1.1) обычных численных квадратур оказывается неэффективным. В данной работе использовался спектральный подход, предложенный в [13]. В его основу положен дискретный аналог представления Фурье однородного уравнения Больцмана [14], которое в рассматриваемом случае имеет вид

$$(1.4) \quad \frac{\partial \varphi(k, t)}{\partial t} = G(\varphi, \varphi), \quad \varphi(k, 0) = \varphi^{(0)}(k),$$

$$G(\varphi, \varphi) = 2 \int_0^1 ds s [\varphi(ks, t) \varphi(k\sqrt{1-s^2}, t) - \varphi(k, t) \varphi(0, t)];$$

где  $s = \sin \theta/2$ ;  $k = |\mathbf{k}|$  — модуль волнового вектора. Связь (1.4) с исходной задачей (1.1) дается формулами преобразования Фурье

$$\varphi(k) = \frac{2}{k} \int_0^{\infty} dv v f(v) \sin 2\pi k v, \quad f(v) = \frac{2}{v} \int_0^{\infty} dk k \varphi(k) \sin 2\pi k v.$$

Как доказано в [13], интегрирование задачи (1.4) в сочетании с процедурой быстрого численного преобразования Фурье (БПФ) позволяет уменьшить объем вычислительной работы в  $O(N)$  раз по сравнению с применением обычных численных квадратур к задаче (1.1) ( $N$  — число узлов сетки в интервале изменения скоростной (спектральной) переменной). В большинстве расчетов  $N = 512$  и шаг интегрирования по времени  $\tau_e = 0,2$ .

При расчетах релаксации на больших временах вблизи перехода к линейному этапу наряду с решением задачи в форме (1.4) использовалось представление ФР отрезком ряда

$$(1.5) \quad f(v, t) = f_0(v) \left( 1 + \sum_{\{p\}, p > 1} a_p(t) \frac{\Gamma(p+3/2)}{\Gamma(3/2) \Gamma(p+1)} {}_1F_1(-p, 3/2, v^2/2) \right)$$

по базису собственных функций линеаризованного оператора столкновений [14]. Здесь  $\Gamma(x)$  — гамма-функция;  ${}_1F_1(\alpha, \beta, x)$  — вырожденная гипергеометрическая функция;  $\{p\}$  — некоторое счетное множество чисел, замкнутое относительно сложения [6]. Коэффициенты ряда (1.5) рассчитывались интегрированием системы дифференциальных уравнений

$$(1.6) \quad \frac{da_p(t)}{dt} + \lambda_p a_p(t) = \frac{1}{p+1} \sum_{r+q=p} a_r(t) a_q(t), \quad \{p\}, \quad p > 1,$$

где  $\lambda_p = (p-1)/(p+1)$  — собственные значения линеаризованного оператора столкновений. С помощью этой же системы [5, 12] при соответствующем изменении начальных данных исследовалось поведение приведенных моментов ФР

$$(1.7) \quad M_n(t) = \frac{4\pi}{(2n+1)!!} \int_0^{\infty} dv v^{2n+2} f(v, t),$$

где  $n$  — целые числа, при больших значениях являющихся чувствительными индикаторами хвостов.

В классе начальных данных с экспоненциальной асимптотикой и финитных, где  $\{p\} = \{n\}$ , а базис состоит из полиномов Лагерра  $L_n^{1/2}\left(\frac{v^2}{2}\right)$ , при расчетах на основе (1.5), (1.6) бралось 20 базисных функций, а также вычислялись моменты (1.7) до  $n = 20$  (ср. [9, 15, 16]).

Анализ результатов тестовых и предварительных расчетов показал, что использованный комплекс алгоритмов и программных средств обеспечивает необходимую точность вычисления ФР, включая высокоэнергетические хвосты до  $v \sim 10$  на временном интервале до  $t \sim 15$  при небольших затратах машинного времени БЭСМ-6.

2. Впервые возможность немонотонной релаксации атомарного газа отмечена в [17], где для межмолекулярного взаимодействия с потенциалом  $U \sim r^{-4/3}$  приведено автомодельное решение уравнения Больцмана, которое в каждый момент времени в некотором интервале энергий превышало равновесное значение ФР. В [2] показана немонотонная релаксация начального распределения из двух моноэнергетических пучков, разнесенных в пространстве скоростей. Примеры других начальных данных, при эволюции которых возникала перезаселенность в области больших энергий частиц, рассматривались в [3, 6, 15, 16]. В [15] для ФР с начальной концентрацией частиц в хвосте ниже равновесной (1.2) сформулирован критерий существования эффекта. Из асимптотики для больших энергий и времени приведенной ФР (см. (1.5))

$$(2.1) \quad F(v, t) = f(v, t)/f_0(v) \simeq 1 + a_2^{(0)} \left(\frac{v^2}{2}\right)^2 e^{-\lambda_2 t}$$

следует, что эффект реализуется, если  $a_2(0) > 0$ . Это есть достаточное условие возникновения перезаселенности при больших энергиях, где в начальный момент ФР была ниже равновесной.

Заметим, что немонотонную релаксацию можно вызвать и в области «купола» распределения, если в начальный момент создать там пониженную концентрацию частиц. При этом достаточное условие будет совпадать с критерием [15], так как асимптотика в окрестности малых энергий при большом времени  $t$  определяется (ср. (2.1)) свободным членом полинома  $L_2^{1/2}\left(\frac{v^2}{2}\right)$ , который всегда положителен [18].

Условие [15] не содержит представлений о характере эволюции ФР на нелинейном этапе релаксации. Количественные характеристики процесса можно получить лишь при численном решении релаксационной задачи. Надо сказать, что только в [2] эффект исследовался на основе интегрирования уравнения Больцмана для модельного двумерного газа. В [3, 6, 15, 16] и др. расчеты велись на основе обрезанных систем типа (1.6). При этом число использованных базисных функций не превышало 15, что накладывало известные ограничения на результаты расчетов [6, 15]. В данной работе общие характеристики процесса немонотонной релаксации изучались на основе метода [13] прямого численного интегрирования уравнения Больцмана.

Рассмотрены три семейства начальных данных.

А. Модельное распределение [2, 15], составленное из двух моноэнергетических пучков

$$(2.2) \quad f_{\delta\delta}^{(0)}(v) = \rho_1 \delta(v - a) + \rho_2 \delta(v - b), \quad 0 < a < b < \infty,$$

где обобщенная функция  $\delta(v - a)$  задается функционалом

$$4\pi \int_0^{\infty} dv v^2 \varphi(v) \delta(v - a) = \varphi(a).$$

Все параметры, определяющие (2.2), брались неотрицательными. Вместо критерия из [15] здесь и далее использовалось эквивалентное ему условие (2.3)

$$M_2(0) > 1,$$

которое проще для вычисления на практике. Оно получается из известной связи [12] между приведенными моментами  $M_n$  ФР и коэффициентами  $a_n$  (см. (1.5)) разложения по полиномам Лагерра  $L_n^{1/2}(v^2/2)$

$$M_n = \sum_{k=0}^n (-1)^k \binom{n}{k} a_k.$$

Из законов сохранения (1.3) имеют место соотношения  $\rho_1 + \rho_2 = 1$ ,  $\rho_1 a^2 + \rho_2 b^2 = 3$ .

С учетом этого из условия (2.3) следует, что процесс заполнения хвоста и «купола» (1) будет немонотонным (ср. [15]), если энергии пучков удовлетворяют неравенству  $15 - 3(a^2 + b^2) + a^2 b^2 < 0$ .

Б. С точки зрения возможных практических приложений эффекта изучались начальные данные вида

$$(2.4) \quad f_{\text{мб}}^{(0)}(v) = \rho_1 (2\pi T_1)^{-3/2} \exp(-v^2/2T_1) + \rho_2 \delta(v - a),$$

которые моделируют результат селективного возбуждения ( $\rho_2 > 0$ ) или поглощения ( $\rho_2 < 0$ ), накладываемого на равновесный максвелловский фон. В соответствии с этим принималось, что  $\rho_1, T_1$  неотрицательны.

На основе законов сохранения (1.3) парциальные плотности выражаются формулами

$$(2.5) \quad \rho_1 = (a^2 - 3)/(a^2 - 3T_1), \quad \rho_2 = 3(1 - T_1)/(a^2 - 3T_1).$$

При селективном возбуждении, когда  $\rho_2 > 0$ , условие немонотонной релаксации (2.3) подстановкой выражений (2.5) приводится к неравенствам

$$(2.6) \quad 0 < a^2 < a_-^2, \quad a_+^2 < a^2 < \infty, \quad a_{\pm}^2 = \frac{1}{2} [5(1 + T_1) \pm \sqrt{(25T_1 - 10)T_1 + 25}].$$

Требование пониженной заселенности хвоста обеспечивается выбором  $T_1 < 1$ . При этом из положительности плотностей (2.5) следует, что энергия пучка необходимо превышает среднюю энергию теплового движения молекул ( $a^2 > 3$ ) и должна выбираться из второго неравенства (2.6). Альтернативным выбором  $T_1 > 1$  можно вызвать немонотонную релаксацию в области «купола» распределения. В этом случае положительность  $\rho_1, \rho_2$  обеспечивается условием  $a^2 < 3$  и энергию пучка надо выбирать из первого неравенства (2.6).

Для селективного поглощения ( $\rho_2 < 0$ ) аналогично можно получить, что для немонотонной релаксации в области больших энергий линия поглощения должна удовлетворять неравенствам

$$(2.7) \quad a_-^2 < a^2 < 3T_1, \quad T_1 < 1.$$

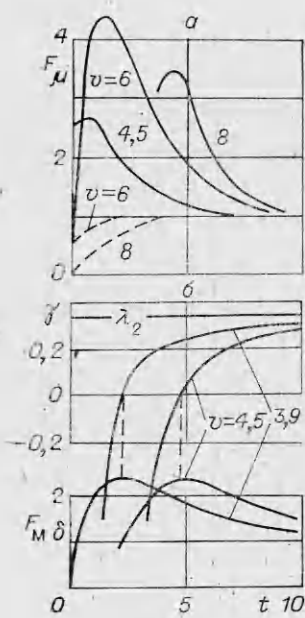
При  $T_1 > 1$  немонотонная релаксация будет иметь место, если  $3T_1 < a^2 < a_+^2$ .

В. Гладкие начальные данные рассматривались на примере однопараметрического семейства [3]:

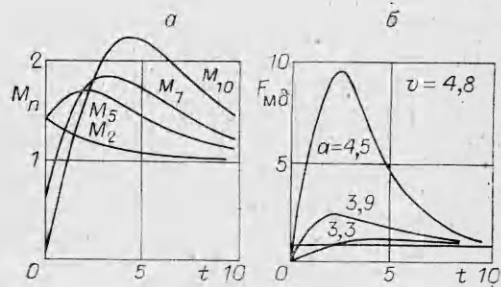
$$(2.8) \quad f_{\mu}^{(0)}(v) = f_0(v) F_{\mu}^{(0)}(v^2/2),$$

$$F_{\mu}^{(0)}(x) = \left(\frac{3}{2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{x}{2}\right) \left[ \frac{5}{8} + \frac{9.35}{32} \mu + \frac{9}{16} x^2 \left(\frac{2}{5} - 21\mu\right) + \frac{27}{32} \mu x^4 \right].$$

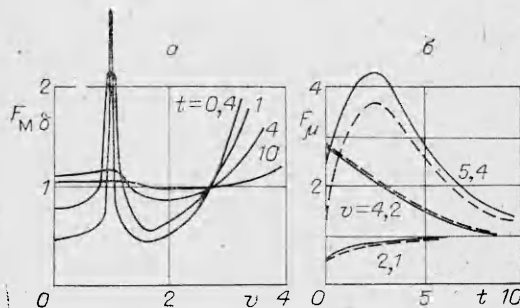
Законы сохранения здесь учтены непосредственно в форме записи (2.8). ФР (2.8) положительна при  $0 \leq \mu \leq 0,02563$ . Условие немонотонной эволюции хвоста (2.3) эквивалентно неравенству (ср. [3]) для параметра семейства  $44/45 + (28/3)\mu > 1$ . В соответствии с этими неравенствами эволюция  $f_{\mu}^{(0)}(v)$  исследовалась в диапазоне  $0,00238 \leq \mu \leq 0,0256$ .



Ф и г. 1



Ф и г. 2



Ф и г. 3

Анализ результатов расчетов показывает, что процесс немонотонной релаксации в области больших энергий имеет ряд характерных черт, общих для всех рассмотренных начальных данных (2.2), (2.4), (2.8).

Типичное развитие процесса отчетливо прослеживается по зависимости относительных заселенностей от времени (сплошные кривые на фиг. 1, а). Здесь использованы результаты для начальных данных (2.8) при  $\mu = 0,0256$ . Для характеристики скорости немонотонной релаксации отдельных энергетических групп (заселенностей) вычислялась функция

$$\gamma(v, t) = \frac{4}{\tau_e} \ln \left| \frac{F(v, t) - 1}{F(v, t + \tau_e) - 1} \right|$$

— темп эволюции. Характерные кривые темпа эволюции вместе с временными профилями отдельных заселенностей даны на фиг. 1, б для начальных данных (2.4) при  $T_1 = 0,2$ ,  $a = 3$ .

Из фиг. 1 видно, что, начиная с некоторой энергии частиц, эволюция возникающей перезаселенности носит характер волны переменной амплитуды с крутым передним и пологим задним фронтами, распространяющейся в сторону больших энергий. Момент прихода волны возмущения в некоторую область скоростного пространства характеризуется резким возрастанием темпа эволюции местной заселенности (крутой передний фронт). После достижения максимума относительная перезаселенность медленно снижается до равновесного значения, равного единице (пологий задний фронт). По мере продвижения в область больших энергий амплитуда волны перезаселенности падает, что объясняется возрастанием местных вкладов в интегралы законов сохранения (1.3).

Из асимптотики (2.1) видно, что при приближении газа к равновесию для рассматриваемых в этом пункте начальных данных наступает этап линейной релаксации, где  $\gamma(v, t) \sim \lambda_2 = 1/3$ . Интервал времени, когда процесс развивается нелинейно, оценивался по времени  $t_r$ , начиная с которого для всех  $t > t_r$  выполнялось неравенство

$$(2.9) \quad |\gamma(v, t) - \lambda_2/\lambda_2| < 0,1.$$

Анализ результатов с использованием критерия (2.9) показал, что время перехода к линейному этапу релаксации в области  $v \leq 10$  лежит в интервале  $t_r = 15-20$  для всех рассмотренных начальных данных.

Эволюция во времени приведенных моментов (1.7) для  $n \geq 5$  в соответствии с поведением ФР также имела немонотонный характер. Вид зависимостей  $M_n(t)$  иллюстрируется на фиг. 2, а для начальных данных (2.2) при  $a=1$ ,  $b=3$ .

Средний уровень возникающей перезаселенности в зависимости от выбора параметров в начальных данных может меняться в широких пределах. Так, для начальной ФР (2.4) при  $T_1 = 0,9$  изменение скорости пучка в интервале  $a = 3-4,5$  привело к росту локальной перезаселенности в хвосте в пределах двух порядков (см. фиг. 2, б). Обобщенно можно сказать, что в условиях развитого эффекта немонотонной релаксации перезаселенность в диапазоне скоростей  $4 \leq v \leq 10$  в среднем в 2-3 раза превышает равновесное значение. Для данной энергии частиц возбуждение сохраняется в течение  $t = 5-6$ , а полное время релаксации волны перезаселенности достигает  $t \simeq 20$ .

Пример немонотонной релаксации в области «купола» распределения дан на фиг. 3, а, где нанесены результаты для начальных данных (2.4) при  $T_1 = 1,8$ ,  $a = 1$ . Аналогичный процесс, развивающийся параллельно немонотонной релаксации в области хвоста, наблюдался для всех начальных данных (2.2) при  $M_2(0) > 1$ , что соответствует сделанному обобщению критерия [15] на малые энергии. Полученные в расчетах амплитуды и времена релаксации перезаселенности в области «купола» распределения были примерно на порядок ниже, чем в случае развитого эффекта в области хвоста.

### 3. Аддитивная добавка вида

$$(3.1) \quad f_0(v) {}_1F_1\left(-p, \frac{3}{2}, \frac{v^2}{2}\right),$$

где  $p$  не является целым числом, переводит начальные данные (2.2), (2.4), (2.8) в класс ФР со степенной асимптотикой хвоста [14, 4]. Действительно, в этой области [18]  $f_0(v) {}_1F_1(-p, 3/2, v^2/2) \sim (v^2/2)^{-p-3/2}$ . В данной работе исследовано влияние малых добавок вида (3.1) при  $p = 3/2$  на процесс немонотонной релаксации. В этом случае критерий [15] неприменим, так как в начальный момент хвост ФР перезаселенный, а  $M_2(0)$  не существует. Вместе с тем при умеренных значениях скорости  ${}_1F_1(-3/2, 3/2, v^2/2)$  ведет себя подобно полиному Лагерра  $L_2^{1/2}(v^2/2)$  [18], и можно ожидать, что в этой области эффект немонотонной релаксации сохранится.

Проведенные расчеты в целом подтверждают это предположение. На фиг. 3, б для начальных данных

$$(3.2) \quad f^{(0)}(v) = f_0(v) \left[ F_{\mu}^{(0)}(v^2/2) + 0,002 {}_1F_1\left(-\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{v^2}{2}\right) \right]$$

при  $\mu = 0,0256$  показано изменение во времени относительных заселенностей; для сравнения штриховыми линиями нанесены соответствующие данные для начальной ФР (2.8) (см. также фиг. 1, а). Из фиг. 3, б видно, что немонотонный характер релаксации сохраняется для  $4,5 \leq v \leq 5,5$ , а в области больших скоростей ФР эволюционирует монотонно. Результаты показывают, что малая по абсолютной величине добавка (3.1) существенно влияет на нелинейный эффект и необходим критерий немонотонной релаксации, применимый к начальным данным со степенным хвостом.

Эволюция начальных данных типа (3.2) на основе интегрирования системы (1.6) изучалась в [6]. Множество задавалось соотношением  $p = (3+n)/2$ ,  $n = 0, 1, \dots$ . В разложении (1.5) удерживалось до 15 базисных функций, что по оценкам [6] обеспечивало приемлемую точность вычисления ФР только для  $t > 10$ . Результаты данной работы получены интегрированием кинетического уравнения и справедливы для  $t \geq \tau_e$ ,  $\tau_e$  — шаг интегрирования задачи (1.4) по времени. Контрольные расчеты



показали, что полученные результаты в интервале  $\tau_e \leq t \leq 10$  хорошо согласуются с численным решением системы (1.6) для 37 базисных функций.

4. При расчетах кинетических процессов в газах нередко используется релаксационная модель Крука. Для изотропной релаксации в принятых здесь обозначениях соответствующее кинетическое уравнение записывается как

$$(4.1) \quad \partial f(v, t)/\partial t = f_0(v) - f(v, t).$$

Недостатки этого уравнения применительно к задачам однородной релаксации обсуждались в [9, 11]. Однако отмеченное несоответствие обычно не приводило к полному искажению картины эволюции ФР. В данном случае немонотонная релаксация представляет пример процесса, который принципиально не описывается уравнением релаксационного типа (4.1). Действительно, решение эволюционной задачи для уравнения (4.1) имеет вид [9]

$$(4.2) \quad f(v, t) = f_0(v) + (f^{(0)}(v) - f_0(v))e^{-t},$$

откуда вытекает, что при любых начальных данных для всех значений молекулярных скоростей процесс перехода к равновесию монотонный. Для наглядного сравнения на фиг. 1, а штриховые кривые показывают соответствующую (4.2) эволюцию относительных заселенностей для начальной ФР (2.8) при  $\mu = 0,0256$ . Эволюция приведенных моментов всех порядков также монотонна (см. (1.7), (4.2)).

Полезно еще отметить, что вычисленная для (4.2) функция темпа релаксаций дает  $\gamma(v, t) = 1$ , т. е. для уравнения Крука темп эволюции одинаков в любой момент времени для всего энергетического спектра. Это свойство довольно часто приписывают (см., например, [4]) газу с максвелловским взаимодействием, что, конечно, ошибочно (см. фиг. 1, б).

5. В [2, 17] отмечалось, что немонотонный характер релаксации может существенно повлиять на нестационарную кинетику процессов с энергетическим барьером. Чтобы дать количественную оценку величины возможного эффекта, проведены расчеты скорости модельной высокопороговой реакции. В использованной модели относительная скорость реакции определялась соотношением

$$(5.1) \quad R(t, v_0) = N(t, v_0)/N_0(v_0),$$

$$N(t, v_0) = \int \int d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 B_r(g, v_0) f(v_1, t) f(v_2, t).$$

Произведение модуля относительной скорости молекул  $g = |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2|$  на дифференциальное сечение неупругого процесса было выбрано в виде

$$(5.2) \quad B_r(g, v_0) = \frac{1}{4\pi} H(g - v_0), \quad H(x) = \begin{cases} 1, & x > 0, \\ 0, & x \leq 0, \end{cases}$$

где  $H(x)$  — ступенчатая функция Хевисайда;  $v_0$  — характерная скорость, определяющая величину энергетического барьера.

Функция  $N(t, v_0)$  вычислялась на нестационарных ФР, описывающих поступательную релаксацию начальных распределений (2.2), (2.4), (2.8). Соответственно  $N_0(v_0)$  определялась на равновесном распределении (1.2). При этом предполагалось, что обратным влиянием неупругого процесса на релаксацию атомарного газа можно пренебречь.

Для ФР, изотропных в скоростном пространстве, интеграл в (5.1) сводится к виду

$$(5.3) \quad N(t, v_0) = 2\pi \int_0^\infty \int_0^\infty dv_1 dv_2 v_1^2 v_2^2 f(t, v_1) f(t, v_2) \int_{-1}^1 dx H[\psi(v_1, v_2, x) - v_0],$$

$$\psi(v_1, v_2, x) = (v_1^2 + v_2^2 - 2v_1 v_2 x)^{1/2}.$$

Выражение для  $N_0(v_0)$  вычисляется явно:

$$(5.4) \quad N_0(v_0) = \frac{1}{4\pi} \left[ 1 - \Phi\left(\frac{v_0}{2}\right) + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{v_0^2}{4}\right) \right]$$

( $\Phi(x)$  — интеграл вероятности [18]).

В [2, 16] на основе результатов численных расчетов высказано предположение, что эволюция ФР при немонотонной релаксации определяется начальными данными и не зависит от потенциала межмолекулярного взаимодействия. Это дает возможность использовать рассчитанные в п. 2 ФР для оценки влияния немонотонной релаксации на скорость пороговых реакций для других молекулярных моделей. В частности, расчеты проведены для случая твердых сфер. При этом вместо функции (5.2) использовалась функция

$$B_{r,s}(g, v_0) = (4\pi)^{-1} g H(g - v_0).$$

Соответственно относительная скорость реакции  $R_s(t, v_0)$  определялась выражениями

$$N_s(t, v_0) = 2\pi \int_0^\infty \int_0^\infty dv_1 dv_2 v_1^2 v_2^2 f(t, v_1) f(t, v_2) \int_{-1}^1 dx \psi(v_1, v_2, x) \times \\ \times H[\psi(v_1, v_2, x) - v_0], \quad N_{0,s}(v_0) = \pi^{-3/2} (1 + v_0^2/4) \exp(-v_0^2/4).$$

Зависимости от времени относительных скоростей пороговых реакций для обеих молекулярных моделей сопоставлялись в безразмерной временной шкале  $\tau = \lambda_{2,s} t_s = \lambda_{2,m} t_m$ . Здесь  $\lambda_{2,s} = 1,033$ ;  $\lambda_{2,m} = 1/3$  — минимальные собственные значения линеаризованного оператора столкновений, определяющие характерные времена линейной релаксации, а  $t_s, t_m$  — безразмерные времена в единицах среднего времени между столкновениями для твердых сфер и псевдомаксвелловских молекул соответственно.

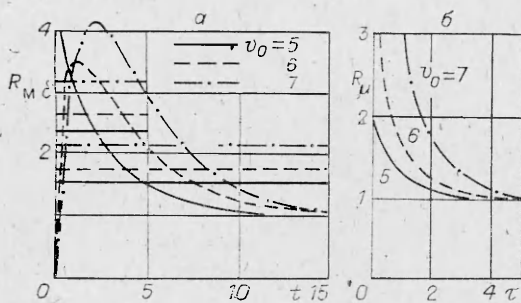
Исследовался диапазон барьеров  $1 \leq v_0 \leq 7$ . При этом для всех ФР, рассчитанных в п. 2, 3, показано, что с возрастанием  $v_0$  максимальные величины относительной скорости реакции  $R(t, v_0)$ , а также ее средние значения  $\langle R(t, v_0) \rangle_t$  по временным интервалам  $[0, t]$  возрастают. Для небольших барьеров скорость  $R(t, v_0)$  есть монотонная функция времени. С увеличением  $v_0$  характер временной зависимости  $R(t, v_0)$  становится немонотонным, что согласуется с поведением относительных заселенностей в процессе заполнения хвоста (см. фиг. 1, 3, б).

Характерный пример кривых  $R(t, v_0)$  для начальных данных (2.4) при  $T_1 = 0,2$ ,  $a = 3$  и различной величины барьеров приведен на фиг. 4, а. Прямыми линиями нанесены значения  $\langle R(t, v_0) \rangle_t$  для  $t = 5; 15$ . Длина линий указывает длину интервала осреднения. Видно, что  $R(t, v_0)$  приближается к равновесному значению за время  $t \approx 15$ , что коррелирует с периодом релаксации волны перезаселенности. Сравнение кривых  $R(t, v_0)$  с графиками эволюции относительных заселенностей показывает, что величина барьера  $v_0$ , с которой начинается немонотонное поведение  $R(t, v_0)$ , заметно превышает значение скорости, определяющее нижнюю границу немонотонной релаксации хвоста ФР. В частности, для начальных данных (2.8) при  $\mu = 0,0256$  кривые  $R(t, v_0)$  для барьеров  $v_0 \leq 7$  ведут себя монотонно (ср. фиг. 1, а, 4, б).

Из расчетов следует, что увеличение скорости реакции  $R(t, v_0)$ , связанное с малыми добавками вида (3.1), при  $v_0 \leq 7$  не превышает 10%, хотя можно ожидать, что при дальнейшем возрастании барьера вклад степенных хвостов станет существенным.

Сравнение скоростей реакций  $R_s(t_s, v_0)$  и  $R(t_m, v_0)$ , рассчитанных на ФР с начальными данными (2.2), (2.4), (2.8), показало, что в пределах трех значащих цифр эффект перехода от псевдомаксвелловских молекул к твердым сферам сводится лишь к сокращению масштаба времени в  $\lambda_{2,m}$





Ф и г. 4

$\lambda_{2,s}$  раз. При использовании временной шкалы  $\tau$  величины  $R_s(\tau, v_0)$ ,  $R_M(\tau, v_0)$  на графиках практически совпадают. Пример таких зависимостей для начальных данных (2.8) при  $\mu = 0,0256$  представлен на фиг. 4, б.

Анализ полученных результатов показывает, что в процессе немонотонной релаксации средние скорости бинарных пороговых реакций могут более чем в 2 раза превышать

равновесные значения. Эта оценка справедлива для всех степенных межмолекулярных потенциалов отталкивания от максвелловской модели до твердых сфер. Интервалы времени, на которых средняя скорость реакции значительно превышает равновесную, составляют от 5 до 15 средних времен пробега молекул, возрастая с уменьшением «жесткости» потенциала.

Из этих количественных оценок следует, что немонотонная релаксация может существенно ускорять развивающиеся на ее фоне кинетические процессы барьерного типа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Krook M., Wu T. T. Exact solutions of the Boltzmann equation.— Phys. Fluids 1977, v. 20, N 10.
2. Tjon J. A. On the approach to Maxwellian distribution.— Phys. Lett., 1979, v. 70A, N 5—6.
3. Cornille H., Gervois A. Solution of the Boltzmann equation for Maxwell interaction and singular angle-dependent cross section.— J. Stat. Phys., 1980, v. 23, N 2.
4. Макашев Н. К. Свойства решения уравнения Больцмана при высоких энергиях поступательного движения молекул и их следствия.— ДАН СССР, 1981, т. 258, № 1.
5. Бобылев А. В. Асимптотические свойства решения уравнения Больцмана.— ДАН СССР, 1981, т. 261, № 5.
6. Cornille H., Gervois A. Powerlike decreasing solutions of the Boltzmann equation for a Maxwell gas.— J. Stat. Phys., 1981, v. 26, N 1.
7. Piasecki J., Pomeau Y. Large energy behaviour of the velocity distribution for the hard-sphere gas.— J. Stat. Phys., 1982, v. 28, N 2.
8. Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. М.: ИЛ, 1960.
9. Рыков В. А. Релаксация газа, описываемого кинетическим уравнением Больцмана.— ПММ, 1967, т. 31, № 4.
10. Уленбек Дж., Форд Дж. Лекции по статистической механике. М.: Мнр, 1965.
11. Wachman M., Hamel B. B. A discrete ordinate technique for the non-linear Boltzmann equation with application to pseudo-shock relaxation.— In: Proc. 5th Int. Symp. on Rarefied Gas Dyn./Ed. C. L. Brundin. Oxford, 1966, v. 1.
12. Ziff R. M., Stell G., Cummings P. T. On the solution of the Boltzmann equation for Maxwellian molecules.— Physics, 1982, v. 111A.
13. Григорьев Ю. Н., Михалицын А. Н. Спектральный метод численного решения уравнения Больцмана.— ЖВММФ, 1983, т. 23, № 6.
14. Бобылев А. В. Метод преобразования Фурье в теории уравнения Больцмана для максвелловских молекул.— ДАН СССР, 1975, т. 225, № 5.
15. Hauge E. H., Praestgaard E. The Bobylev approach to the nonlinear Boltzmann equation.— J. Stat. Phys., 1981, v. 24, N 1.
16. Turchetti G., Paolilly M. The relaxation to equilibrium from a Boltzmann equation with isotropic cross sections.— Phys. Lett., 1982, v. 90A, N 3.
17. Krook M., Wu T. T. Formation of Maxwellian tails.— Phys. Rev. Lett., 1976, v. 36, N 19.
18. Лебедев П. Н. Специальные функции и их приложения. М.— Л.: Физматгиз, 1963.

Поступила 25/VII 1984 г.