

4. Wilson J. Ionization rate of air behind high-speed shock waves // Phys. Fluids.— 1965.— V. 9, N 10.
5. Залогин Г. Н., Лунев В. В., Пластинин Ю. А. Ионизация и неравновесное излучение воздуха за сильными ударными волнами // Изв. АН СССР. МЖГ.— 1980.— № 1.
6. Горелов В. А., Кильдюшова Л. А. О результатах зондовых измерений ионизации воздуха за сильными ударными волнами // Письма в ЖТФ.— 1981.— Т. 7, вып. 21.
7. Sharfman W. E., Taylor W. C. Use ion probes in supersonic plasma flow // AIAA J.— 1970.— V. 8, N 6. Рус. пер. Использование ионных зондов в условиях сверхзвукового потока плазмы // РТК.— 1970.— Т. 8, № 6.
8. Гладышев М. К., Горелов В. К., Чернышев В. М. Электроразрядная ударная труба для аэрофизических исследований // Проблемы физической газовой динамики (Тр. ЦАГИ).— 1975.— Вып. 1656.
9. De Vos J. A new determination of the emissivity of tungsten ribbon // Physica.— 1954.— V. 20, N 10.
10. Горелов В. А., Кильдюшова Л. А. Особенности характеристик электрических зондов в переходном режиме в сверхзвуковом потоке плазмы // ТВТ.— 1985.— Т. 23, № 2.
11. Chen Sin-Li, Sekiguchi T. Instantaneous direct-display system of plasma parameters by means of triple probe // J. Appl. Phys.— 1965.— V. 36, N 10.
12. Кузнецов Н. М. Термодинамические функции и ударные адиабаты воздуха при высоких температурах.— М.: Машиностроение, 1965.
13. Грим Г. Спектроскопия плазмы.— М.: Атомиздат, 1969.
14. Горелов В. А., Королев А. С., Никольский В. С. Об ионизации газа в вязком ударном слое и моделировании этого процесса в лабораторном эксперименте // ПМТФ.— 1985.— № 6.

Поступила 5/VIII 1986 г.

УДК 533.601.18

## ДИФФУЗИОННОЕ ОПИСАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В БИНАРНОЙ СМЕСИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ — КВАНТОВЫХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ

О. В. Скрёбков  
(Черноголовка)

Впервые химическая активация системы с последующим преодолением активационного барьера рассмотрена Крамерсом [1] как диффузионный стохастический процесс в фазовом пространстве с использованием формализма теории броуновского движения Эйнштейна. В последующие годы диффузионная модель применялась к различным кинетическим процессам, как например: конденсация [2], электронное возбуждение и ионизация [2], установление равновесия по поступательным степеням свободы молекул ( $TT$ -релаксация) [3], вращательно-поступательная  $RTT$ - и  $RT$ -релаксация [4, 5], колебательно-поступательная  $VT$ -релаксация [6—9] (с учетом реакции диссоциации — рекомбинации [10—12] и радиационной дезактивации [13]), колебательно-вращательно-поступательная  $VRT$ -релаксация и диссоциация [14], колебательно- $VVT$ -релаксация в однокомпонентном газе [15—17] (с учетом гибели возбужденных частиц в химических реакциях [18]), колебательная  $VVV'T$ -релаксация в бинарной газовой смеси [19—22].

Во всех перечисленных случаях с термином «диффузионный процесс» связывается процесс одномерной [1—3, 5—18, 20—23] или двумерной [4, 14, 19] диффузии в непрерывном пространстве импульсов, моментов и (или) энергий либо соответствующих квантовых чисел \*, описывающийся обобщенным уравнением диффузии типа уравнения Фоккера — Планка или при наличии дискретных состояний системой таких уравнений [22, 23]. Основным условием, обеспечивающим применимость диффузионной модели, является малость изменения  $\Delta \epsilon$  координаты  $\epsilon$  (колебательная или вращательная энергия, момент импульса, масса зародыша и т. п.) в элементарном акте (колебательный или вращательный переход, присоединение молекулы к зародышу и т. п.), т. е.

$$(1.1) \quad \Delta \epsilon \ll \epsilon \text{ или } n \ll v$$

( $v$  и  $n$  — квантовое число и его изменение в элементарном акте). С другой стороны, в релаксационных задачах, для того чтобы пространство (например, энергию или соответствующее квантовое число) можно было считать непрерывным, система долж-

\* При описании процесса конденсации, согласно теории Я. Б. Зельдовича (1942) (см. [2]), это процесс диффузии в «пространстве размеров» зародышей конденсированной фазы.

на быть классической, т. е. если, например,  $\varepsilon$  — энергия осциллятора, то  $\varepsilon \simeq kT$  и условием применимости классической диффузионной модели будет

$$(1.2) \quad \Delta\varepsilon \ll kT \quad \text{или} \quad n\hbar\omega_v \ll kT,$$

где  $\Delta\varepsilon$  — изменение колебательной энергии в результате столкновения;  $n$  — изменение колебательного квантового числа;  $\omega_v = \omega_{v+1,v}$  — частота колебательного перехода  $v+1 \rightarrow v$ ;  $T$  — температура;  $k$  — постоянная Больцмана.

Нетрудно видеть, что в случаях, когда речь идет о переходах между высоко-возбужденными состояниями, условие (1.1) значительно менее жесткое, нежели (1.2), а когда речь идет о переходах между нижними состояниями и многоквантовыми переходами можно пренебречь ( $n=1$ ), одноквантовая система уравнений баланса населенностей может быть записана без каких-либо дополнительных предположений в виде конечно-разностных уравнений диффузионного типа в дискретном пространстве энергий [24, 25]. Такие уравнения, не требующие выполнения (1.2) и позволяющие приближенно учитывать влияние многоквантовых переходов (квантовый вариант диффузионной модели), получены из полных (с учетом многоквантовых переходов) уравнений баланса населенностей для электронного возбуждения и ионизации [26],  $VV'T$ -релаксации [24, 25],  $VVV'T$ -релаксации в системе малая примесь неравновесных молекул в больцмановском термостате [27]. В [27] в результате сравнения с точным многоквантовым расчетом показано, что границы применимости квантового варианта диффузионного приближения достаточно широки для его использования на практике, а учет влияния многоквантовых переходов тем более точен, чем лучше выполняется условие  $n < v$ .

В настоящей работе дан вывод конечно-разностных уравнений диффузионного типа (квантовый вариант диффузионного приближения) из полных (с учетом многоквантовых переходов) уравнений баланса населенностей для процесса колебательной  $VVV'T$ -релаксации в бинарной газовой смеси в общем случае по концентрациям; в пределе (1.2) полученные уравнения переходят в соответствующие уравнения классической диффузионной модели [19, 22].

**1. Кинетические уравнения.** Рассмотрим газовую смесь\* двухатомных молекул (квантовых осцилляторов) двух сортов 1 и 2, начальное состояние которой неравновесно по колебательным степеням свободы. Состояние такой системы в момент времени  $t$ \*\* полностью описывается двумя одночастичными функциями распределения (населенностями)  $x_{v_1}$ ,  $x_{v_2}$  по колебательным состояниям  $v_i$  ( $i=1, 2$ ) или тремя двухчастичными функциями распределения, соответствующими возможным в системе типам столкновений 1—1, 1—2 и 2—2,  $\rho_{v_1, v_1}'$ ,  $\rho_{v_1, v_2}'$  и  $\rho_{v_2, v_2}'$ , которые связаны с  $x_{v_1}$  и  $x_{v_2}$  следующими соотношениями:

$$(1.3) \quad x_{v_i} = \sum_{v_1} \rho_{v_i, v_1}' + \sum_{v_2} \rho_{v_i, v_2}';$$

$$(1.4) \quad \rho_{v_i, v_j}' = x_{v_i} x_{v_j}', \quad i, j = 1, 2.$$

Кинетическое поведение системы с одинаковой степенью полноты можно описать двумя способами: либо системой двух уравнений для  $x_{v_1}$  и  $x_{v_2}$  (уравнений баланса населенностей, см., например, [28]):

$$(1.5) \quad \frac{dx_{v_i}}{dt} = \sum_{v_1} C_{i1} + \sum_{v_2} C_{i2}, \quad i = 1, 2, \quad v_i(v_j) = 0, 1, \dots,$$

либо тремя уравнениями для  $\rho_{v_1, v_1}'$ ,  $\rho_{v_1, v_2}'$  и  $\rho_{v_2, v_2}'$ :

$$(1.6) \quad \frac{d\rho_{v_i, v_j}'}{dt} = C_{ij}, \quad i, j = 1, 2.$$

Здесь

$$(1.7) \quad C_{ij} = \sum_{n, m \neq 0} \left( \rho_{v_i+n, v_j+m}' Q_{v_i+n, v_i}^{v_j+m, v_j}' - \rho_{v_i, v_j}' Q_{v_i, v_i+n}^{v_j, v_j+m}' \right)$$

\* Газ достаточно разрежен, чтобы можно было не учитывать тройные столкновения.

\*\*  $t$  заведомо больше характерного времени существования недиагональных элементов матрицы плотности.

— интегралы столкновений;  $Q_{v_i, w_j}^{v_j, w_i}$  — константа скорости процесса энергообмена, при котором молекула сорта  $i$  переходит из состояния  $v_i$  в состояние  $w_i$ , а молекула сорта  $j$  — из состояния  $v_j$  в состояние  $w_j$ .

Опуская для краткости индексы  $i$  и  $j$ , с учетом обозначений

$$\begin{aligned} \varphi_v(t) &= x_v(t)/x_v^0, \quad x_v^0 \equiv x_v(\infty), \\ \Phi_{v, v'}(t) &= \rho_{v, v'}(t)/\rho_{v, v'}^0, \quad \rho_{v, v'}^0 \equiv \rho_{v, v'}(\infty), \\ \Omega(v, v'; n, m) &= \rho_{v, v'}^0 Q_{v, v+n}^{v', v'+m} = \rho_{v+n, v'+m}^0 Q_{v+n, v}^{v'+m, v'} \end{aligned}$$

запишем уравнение (1.6) в виде

$$(1.8) \quad \frac{d\rho_{v, v'}}{dt} = \sum_{n, m} (\Phi_{v+n, v'+m} - \Phi_{v, v'}) \Omega(v, v'; n, m).$$

В дальнейшем при разложении в ряд по конечным разностям (см. [29]) будем пользоваться формулами

$$(1.9a) \quad \begin{aligned} f(v+n, v'+m) &= f(v, v') + n\Delta f(v+1, v') + \\ &+ m\Delta' f(v, v'+1) + \frac{1}{2}n(n-1)\Delta^2 f(v+2, v') + nm\Delta\Delta' f(v+1, v'+1) + \\ &+ \frac{1}{2}m(m-1)\Delta'^2 f(v, v'+2) + \dots; \end{aligned}$$

$$(1.9b) \quad \begin{aligned} f(v-n, v'-m) &= f(v, v') - n\Delta f(v, v') - \\ &- m\Delta' f(v, v') + \frac{1}{2}n(n-1)\Delta^2 f(v, v') + nm\Delta\Delta' f(v, v') + \\ &+ \frac{1}{2}m(m-1)\Delta'^2 f(v, v') + \dots; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta f(v, v') &= f(v, v') - f(v-1, v'), \quad \Delta' f(v, v') = f(v, v') - f(v, v'-1), \\ \Delta^2 f &= \Delta(\Delta f), \end{aligned}$$

которые справедливы в приближениях

$$(1.10) \quad \omega_{v+1, v} \simeq \omega_{v, v-1}, \quad \omega_{v+n, v} \simeq n\omega_{v+1, v}.$$

Применяя разложение (1.9a) к функции  $\Phi_{v+n, v'+m} \equiv \Phi(v+n, v'+m)$  в уравнении (1.8), получим

$$(1.11) \quad \begin{aligned} \frac{d\rho_{v, v'}}{dt} &= A_1(v, v') \rho_{v, v'}^0 \left( \Delta \Phi_{v, v'} + \frac{1}{2} \Delta^2 \Phi_{v+1, v'} \right) + \\ &+ A_2(v, v') \rho_{v, v'}^0 \left( \Delta' \Phi_{v, v'} + \frac{1}{2} \Delta'^2 \Phi_{v, v'+1} \right) + B_{11}(v, v') \rho_{v, v'}^0 \Delta^2 \Phi_{v+2, v'} + \\ &+ 2B_{12}(v, v') \rho_{v, v'}^0 \Delta \Delta' \Phi_{v+1, v'+1} + B_{22}(v, v') \rho_{v, v'}^0 \Delta'^2 \Phi_{v, v'+2}; \end{aligned}$$

$$(1.12) \quad \begin{aligned} A_1 &= \sum_{n, m \neq 0} n Q_{v, v+n}^{v', v'+m}, \quad A_2 = \sum_{n, m \neq 0} m Q_{v, v+n}^{v', v'+m}, \\ B_{11} &= \frac{1}{2} \sum_{n, m \neq 0} n^2 Q_{v, v+n}^{v', v'+m} \simeq \sum_{n, m \geq 1} n^2 Q_{v, v-n}^{v', v'+m}, \\ B_{12} &= \frac{1}{2} \sum_{n, m \neq 0} nm Q_{v, v+n}^{v', v'+m} \simeq - \sum_{n, m \geq 1} nm Q_{v, v-n}^{v', v'+m}, \\ B_{22} &= \frac{1}{2} \sum_{n, m \neq 0} m^2 Q_{v, v+n}^{v', v'+m} \simeq \sum_{n, m \geq 1} m^2 Q_{v, v-n}^{v', v'+m}. \end{aligned}$$

Учитывая, что  $n$  и  $m$  могут принимать как положительные, так и отрицательные значения, запишем (1.6), (1.7) в виде

$$(1.13) \quad \frac{d\rho_{v, v'}}{dt} = \sum_{n, m \neq 0} (\rho_{v-n, v'-m} Q_{v-n, v}^{v', v'+m} - \rho_{v, v'} Q_{v, v+n}^{v', v'+m}).$$

Применяя в (1.13) разложение (1.9b) к  $\rho_{v-n, v'-m} \equiv \rho(v-n, v'-m)$  и 30

$Q_{v-n, v'}^{v'-m, v'} \equiv Q(v-n, v'-m; n, m)$ , после ряда преобразований имеем

$$(1.14) \quad \frac{d\rho_{v, v'}}{dt} = -\Delta \left\{ \Phi_{v, v'} \rho_{v, v'}^0 A_1(v, v') + \frac{1}{2} \Delta' [\Phi_{v, v'} \rho_{v, v'}^0 A_1(v, v')] \right\} - \\ - \Delta' \left\{ \Phi_{v, v'} \rho_{v, v'}^0 A_2(v, v') + \frac{1}{2} \Delta' [\Phi_{v, v'} \rho_{v, v'}^0 A_2(v, v')] \right\} + \\ + \Delta^2 [\Phi_{v, v'} \rho_{v, v'}^0 B_{11}(v, v')] + 2\Delta \Delta' [\Phi_{v, v'} \rho_{v, v'}^0 B_{12}(v, v')] + \\ + \Delta'^2 [\Phi_{v, v'} \rho_{v, v'}^0 B_{22}(v, v')].$$

Вычисление кинетических коэффициентов представляет собой отдельную динамическую задачу, однако фактически нет необходимости в определении  $A_k$  и  $B_{ks}$  в отдельности, поскольку они могут быть выражены друг через друга из условия обращения потока в нуль при равновесии

$$(1.15) \quad -\Delta \left[ \rho^0 A_1 + \frac{1}{2} \Delta (\rho^0 A_1) \right] - \Delta' \left[ \rho^0 A_2 + \frac{1}{2} \Delta' (\rho^0 A_2) \right] + \\ + \Delta^2 (\rho^0 B_{11}) + 2\Delta \Delta' (\rho^0 B_{12}) + \Delta'^2 (\rho^0 B_{22}) = 0.$$

Действительно, из (1.14) (после его почленного «дифференцирования»\*) с использованием уравнений (1.11) и (1.15) после ряда преобразований с учетом того, что  $\Delta^2 f_{v+2} \simeq \Delta^2 f_{v+1} \simeq \Delta^2 f_v$ ,  $\Delta \Delta' f_{v+1, v'+1} \simeq \Delta \Delta' f_{v, v'}$  с точностью до  $O(\Delta^3 f)$ , получим

$$(1.16) \quad \frac{d\rho_{v, v'}}{dt} = \Delta [\rho_{v, v'}^0 B_{11}(v, v') \Delta \Phi_{v, v'} + \rho_{v, v'}^0 B_{12}(v, v') \Delta' \Phi_{v+1, v'+1}] + \\ + \Delta' [\rho_{v, v'}^0 B_{12}(v, v') \Delta \Phi_{v+1, v'+1} + \rho_{v, v'}^0 B_{22}(v, v') \Delta' \Phi_{v, v'}].$$

Таким образом, в приближениях (1.4), (1.10) с точностью до членов второго порядка в разложениях типа (1.9) процесс колебательной релаксации в бинарной смеси двухатомных молекул сортов 1 и 2 можно описать тремя независимыми «дифференциальными» конечно-разностными уравнениями диффузионного типа для  $\rho_{v_1, v'_1}$ ,  $\rho_{v_1, v'_2}$ ,  $\rho_{v_2, v'_2}$

$$(1.17) \quad \frac{d\rho_{v_i, v_j}}{dt} = D_{ij}(v_i, v_j), \quad i, j = 1, 2,$$

или в соответствии с (4.3) двумя связанными «интегродифференциальными» конечно-разностными уравнениями диффузионного типа для  $x_{v_2}$  и  $x_{v_3}$

$$(1.18) \quad \frac{dx_{v_i}}{dt} = \sum_{v'_1} D_{i1} + \sum_{v'_2} D_{i2}, \quad i = 1, 2.$$

Здесь, согласно (1.16),

$$(1.19) \quad D_{ij} = \Delta [\rho_{v_i, v_j}^0 B_{11}^{ij}(v_i, v_j) \Delta \Phi_{v_i, v_j} + \rho_{v_i, v_j}^0 B_{12}^{ij}(v_i, v_j) \Delta' \Phi_{v_i, v_j}] + \\ + \Delta' [\rho_{v_i, v_j}^0 B_{12}^{ij}(v_i, v_j) \Delta \Phi_{v_i, v_j} + \rho_{v_i, v_j}^0 B_{22}^{ij}(v_i, v_j) \Delta' \Phi_{v_i, v_j}].$$

С учетом соотношений  $\Delta \left( \sum_{\alpha} a_{\alpha} \right) = 0$  и

$$(1.20) \quad \sum_{\alpha=0}^{\infty} a_{\alpha} \Delta b_{\alpha+1} = - \sum_{\alpha=0}^{\infty} b_{\alpha} \Delta a_{\alpha}$$

уравнения (1.18), (1.19) окончательно принимают вид

$$(1.21) \quad \frac{dx_{v_i}}{dt} = \sum_{j=1}^2 \Delta J_{v_i}^{(j)} \quad i = 1, 2, \quad v_i = 0, 1, 2, \dots$$

\*  $\Delta(f_v g_v) = f_v \Delta g_v + g_v \Delta f_v - \Delta f_v \Delta g_v$ .

где

$$(1.22a) \quad J_{v_i}^{(j)} = \left[ \sum_{v_j} B_{11}^{ij}(v_i, v_j) x_{v_j}^0 \varphi_{v_i} \right] x_{v_i}^0 \Delta \varphi_{v_i} - \\ - x_{v_i}^0 \varphi_{v_i-1} \sum_{v_j} \varphi_{v_j} \Delta' \left[ x_{v_j}^0 B_{12}^{ij}(v_i, v_j) \right]$$

или

$$(1.22b) \quad J_{v_i}^{(j)} = \left[ \sum_{v_j} B_{11}^{ij}(v_i, v_j) x_{v_j} \right] \left( x_{v_i} - \frac{x_{v_i}^0}{x_{v_i-1}^0} x_{v_i-1} \right) - \frac{x_{v_i}^0}{x_{v_i-1}^0} x_{v_i-1} \times \\ \times \sum_{v_j} \left[ B_{12}^{ij}(v_i, v_j) - \frac{x_{v_j-1}^0}{x_{v_j}^0} B_{12}^{ij}(v_i, v_j - 1) \right] x_{v_j}, \quad v_j = 0, 1, 2, \dots$$

Нетрудно видеть преимущества такой (диффузионной) формулировки кинетических уравнений для  $x_{v_i}$  (или  $\varphi_{v_i}$ ): связь между уравнениями для различных компонентов локализована в коэффициентах при  $x_{v_i}$  ( $\varphi_{v_i}$ ) и имеет усредненный по всему спектру характер, т. е. возможно применение приближенных аналитических методов решения, развитых в одно-квантовом случае, а при численном решении — метода прогонки, что очень существенно для большого числа уравнений.

**2. Уравнения для средних энергий в системе гармонических осцилляторов.** Вводя нормировку  $\sum_{v_i} x_{v_i} - \gamma_i$ , определим среднюю энергию  $E_i$

молекул сорта  $i$  соотношением  $\sum_{v_i} v_i x_{v_i} - \gamma_i E_i$ . Умножая уравнение (1.21) на  $v_i$  и суммируя по  $v_i$ , с учетом (1.20) имеем

$$(2.1) \quad \gamma_i \frac{dE_i}{dt} = - \sum_{j, v_i} J_{v_i}^{(j)}$$

В случае гармонических осцилляторов

$$(2.2) \quad x_{v_i}^0 = \gamma_i (E_i^0)^{v_i} / (1 + E_i^0)^{v_i+1} \\ (E_i^0 \equiv E_i(\infty) = e^{-\theta_i} (1 - e^{-\theta_i})^{-1}, \quad \theta_i = \hbar \omega_i / kT);$$

$$(2.3) \quad Q_{v_i-n, v_i}^{v_j, v_j-m} = \frac{v_i!}{(v_i-n)! n!} \frac{v_j!}{(v_j-m)! m!} Q_{0n}^{m0}$$

Для времен  $t \gg \tau_1^{VV}$ , где  $\tau_1^{VV}$  — характерное время одноквантового  $VV$ -обмена (время установления квазибольцмановского распределения в каждом из компонентов),

$$(2.4) \quad x_{v_i} = \gamma_i E_i^{v_i} / (1 + E_i)^{v_i+1}$$

После суммирования правой части (2.1) по  $v_i$  и  $v_j$  с учетом соотношений (2.2)—(2.4) находим

$$(2.5) \quad \frac{dE_i}{dt} = \sum_{j=1}^2 \gamma_j \sum_{n, m \geq 1} n Q_{n0}^{0m}(i, j) \frac{E_i^0 E_i^{n-1} (1 + E_i) (1 + E_j)^m}{1 + E_i^0} \times \\ \times \left[ \frac{n (E_i^0 - E_i)}{E_i^0 (1 + E_i)} - \frac{m (E_j^0 - E_j)}{E_j^0 (1 + E_j)} \right], \quad i = 1, 2.$$

Полученные таким образом уравнения (2.5) описывают релаксацию средних энергий в бинарной смеси двухатомных молекул — гармонических осцилляторов сортов 1 и 2. При  $m, n > 1$  эти уравнения приближенные\* в том же смысле, в каком являются приближенными диффу-

\* Соответствующие точные уравнения, в частности, получены в [30].

зионные уравнения (1.21), (1.22). Процессы одноквантового обмена, как и положено, описываются уравнениями (2.5) точно. Действительно, при  $n = 1$ ,  $m = 0$  (одноквантовый  $VT$ -обмен) имеем

$$\frac{dE_i}{dt} = (E_i^0 - E_i)(1 + E_i^0)^{-1} \sum_{j=1}^2 \gamma_j Q_{10}(i, j), \quad i = 1, 2,$$

а при  $n = m = 1$  (одноквантовый  $VV'$ -обмен)

$$(2.6) \quad \frac{dE_i}{dt} = \gamma_j Q_{10}^{01}(i, j) \left[ \frac{E_i^0}{1 + E_i^0} \frac{1 + E_j^0}{E_j^0} (1 + E_i) E_j - E_i (1 + E_j) \right],$$

$$i, j = 1, 2, \quad i \neq j,$$

что совпадает с соответствующими уравнениями [28, 31], полученными непосредственно из одноквантовых уравнений баланса населенностей (см. также [30]).

В системе гармонических осцилляторов процесс одноквантового  $VV$ -обмена между молекулами одного сорта, не меняя величины  $E_i$  (соответственно в уравнениях (2.6) члены с  $i = j$  равны нулю), единственным результатом в случае быстрого его протекания по сравнению с  $VT$ -обменом ( $\tau_1^{VV} \ll \tau_1^{VT}$ ) имеет установление квазистационарного распределения (2.4). В общем случае ангармонических осцилляторов из условия сохранения числа колебательных квантов в процессе одноквантового  $VV$ -обмена ( $\sum_i J_{v_i}^{(i)} = 0$ ) следует  $\varphi_{v+1}/\varphi_v = c = \text{const}$ , т. е. приходим к известному распределению Тринора  $x_v = x_0 c^v \exp(-\varepsilon_v/kT)$ .

**3. Классический предел кинетических уравнений.** В рамках приближений (1.10) в классическом пределе ( $\hbar \omega_v/kT \ll 1$ )\* уравнения (1.17), (1.19) переходят в систему трех двумерных дифференциальных уравнений диффузионного типа:

$$(3.1) \quad \frac{\partial \rho_{ij}}{\partial t} = \text{div } \mathbf{J}^{ij}, \quad i, j = 1, 2,$$

$$J_{\varepsilon}^{ij} = \rho_{ij}^0 B_{11}^{ij} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} (\rho_{ij}/\rho_{ij}^0) - \rho_{ij}^0 B_{12}^{ij} \frac{\partial}{\partial \varepsilon'} (\rho_{ij}/\rho_{ij}^0),$$

$$J_{\varepsilon'}^{ij} = \rho_{ij}^0 B_{12}^{ij} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} (\rho_{ij}/\rho_{ij}^0) - \rho_{ij}^0 B_{22}^{ij} \frac{\partial}{\partial \varepsilon'} (\rho_{ij}/\rho_{ij}^0).$$

Здесь  $\rho_{ij}(\varepsilon, \varepsilon', t) = f_i(\varepsilon, t) f_j(\varepsilon', t)$ ;  $\rho_{ij}^0(\varepsilon, \varepsilon', t) = f_i(\varepsilon, \infty) f_j(\varepsilon', \infty)$ ;  $f_i(\varepsilon, t)$  — классическая функция распределения молекул сорта  $i$  по колебательной энергии  $\varepsilon$ ;  $J_{\varepsilon}^{ij}$  и  $J_{\varepsilon'}^{ij}$  — компоненты вектора диффузионного потока  $\mathbf{J}^{ij}$  в пространстве энергий  $\varepsilon, \varepsilon'$  взаимодействующих молекул; коэффициенты  $B_{rs}^{ij}$  определены соотношениями

$$B_{11}^{ij}(\varepsilon, \varepsilon') = \frac{(\hbar \omega_v)^2}{2} \sum_{n, m \neq 0} n^2 Q_{v, v+n}^{v', v'+m}(i, j) = \frac{\langle (\Delta \varepsilon)^2 \rangle}{2\tau_{ij}},$$

$$B_{12}^{ij}(\varepsilon, \varepsilon') = \frac{\hbar \omega_v \hbar \omega_{v'}}{2} \sum_{n, m \neq 0} nm Q_{v, v+n}^{v', v'+m}(i, j) = \frac{\langle \Delta \varepsilon \Delta \varepsilon' \rangle}{2\tau_{ij}},$$

$$B_{22}^{ij}(\varepsilon, \varepsilon') = \frac{(\hbar \omega_{v'})^2}{2} \sum_{n, m \neq 0} m^2 Q_{v, v+n}^{v', v'+m}(i, j) = \frac{\langle (\Delta \varepsilon')^2 \rangle}{2\tau_{ij}}$$

и имеют смысл усредненных по параметрам столкновения моментов переданных энергий;  $\tau_{ij}$  — время свободного пробега молекул сорта  $i$  в газе молекул сорта  $j$ .

\* Подробнее см. [24, 25], где соответствующий предельный переход выполнен для  $VT$ -обмена.

Уравнения (1.21), (1.22) в классическом пределе переходят в систему двух интегродифференциальных уравнений

$$(3.2) \quad \frac{\partial f_i(\varepsilon, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \int (J_{\varepsilon}^{i1} + J_{\varepsilon}^{i2}) d\varepsilon', \quad i = 1, 2,$$

которые также могут быть получены из (3.1) с помощью соотношения  $f_i(\varepsilon, t) = \int \rho_{i1}(\varepsilon, \varepsilon', t) d\varepsilon' + \int \rho_{i2}(\varepsilon, \varepsilon', t) d\varepsilon'$ ,  $i = 1, 2$ , являющегося классическим аналогом (1.3).

Уравнения (3.1) и (3.2) однозначно совпадают с соответствующими уравнениями [19], полученными непосредственно из газокинетических уравнений Больцмана с использованием условия слабого взаимодействия ( $\Delta\varepsilon, \Delta\varepsilon' \ll \varepsilon, \varepsilon'$ ).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kramers H. A. Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions // *Physica*.— 1940.— V. 7, N 4.
2. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. Сер. Теор. физика.— М.: Наука, 1979.— Т. 10.
3. Berman P. V. Brownian motion of atomic systems: Fokker — Planck limit of the transport equation // *Phys. Rev. A*.— 1974.— V. 9, N 5.
4. Сафарян М. Н., Ступоченко Е. В. Вращательная релаксация двухатомных молекул в легком инертном газе // *ПМТФ*.— 1964.— № 4.
5. Сафарян М. Н. Вращательная релаксация молекул типа НВг в инертном газе // *ТВТ*.— 1972.— Т. 10, № 4.
6. Осипов А. И., Генералов Н. К. К теории колебательной релаксации // *ФГВ*.— 1966.— № 2.
7. Никитин Е. Е. Релаксация колебаний многоатомных молекул при соударениях // *ТЭХ*.— 1968.— Т. 4, вып. 3.
8. Сафарян М. Н., Пручкина Н. М. К колебательной релаксации ангармонических осцилляторов // *ТЭХ*.— 1970.— Т. 6, вып. 3.
9. Сафарян М. Н., Скребков О. В. Кинетика колебательно-поступательного обмена двухатомных молекул — ангармонических осцилляторов в среде инертного газа // *ФГВ*.— 1975.— № 4.
10. Keck J. C., Carrier G. Diffusion theory of nonequilibrium dissociation and recombination // *J. Chem. Phys.*— 1965.— V. 43, N 7.
11. Ступоченко Е. В., Сафарян М. Н. К диффузионной теории термического распада двухатомных молекул // *ТЭХ*.— 1966.— Т. 2, вып. 6.
12. Лосев С. А. К рассмотрению колебательного возбуждения и диссоциации двухатомных молекул в диффузионном приближении // *ТЭХ*.— 1969.— Т. 5, вып. 6.
13. Сафарян М. Н., Скребков О. В. О влиянии спонтанного излучения на кинетику дезактивации колебаний ангармонических осцилляторов // *ФГВ*.— 1978.— № 2.
14. Сафарян М. Н., Ступоченко Е. В., Пручкина Н. М. Учет взаимодействия колебания и вращения молекулы в диффузионной теории термического распада двухатомных молекул // *ТЭХ*.— 1969.— Т. 5, вып. 2.
15. Brau C. A. Classical theory of vibrational relaxation of anharmonic oscillators // *Physica*.— 1972.— V. 58, N 3.
16. Гордиец Б. Ф., Мамедов Ж. С. Функция распределения и скорость релаксации колебательной энергии в системе ангармонических осцилляторов // *ПМТФ*.— 1974.— № 3.
17. Волохов В. М., Скребков О. В. Колебательная релаксация двухатомных молекул — ангармонических осцилляторов в больцмановском термостате. Однокомпонентная система // *ФГВ*.— 1981.— № 4.
18. Русанов В. Д., Фридман А. А., Шолин Г. В. Заселение в неравновесной плазме колебательно-возбужденных состояний двухатомных молекул в диффузионном приближении // *ЖТФ*.— 1979.— Т. 49, вып. 3.
19. Волохов В. М., Сафарян М. Н., Скребков О. В. Диффузионное описание колебательной релаксации ангармонических осцилляторов. Двухкомпонентная система // *ТЭХ*.— 1978.— Т. 4, № 4.
20. Волохов В. М., Скребков О. В. Диффузионное описание колебательной релаксации в бинарной смеси двухатомных молекул — гармонических осцилляторов // *ТЭХ*.— 1982.— Т. 18, № 2.
21. Волохов В. М., Скребков О. В. Колебательная релаксация двухатомных молекул — ангармонических осцилляторов в больцмановском термостате. Двухкомпонентная система // *ПМТФ*.— 1982.— № 5.
22. Дубровский Г. В. Упрощенные кинетические подходы к динамике структурного релаксирующего газа // *ЖТФ*.— 1982.— Т. 52, вып. 10.
23. Ошеров В. И. О приближении к равновесию при неадиабатических переходах // *ТЭХ*.— 1968.— Т. 4, вып. 2.

24. Сафарян М. Н., Скребков О. В. О классическом (диффузионном и квантовомеханическом методах расчета кинетики  $VV$ -обмена и радиационной дезактивации двухатомных молекул.— М., 1975.— (Препринт/Ин-т проблем механики АН СССР, № 56).
25. Сафарян М. Н., Скребков О. В. Сравнение результатов классического диффузионного и квантового расчетов колебательно-поступательной релаксации двухатомных молекул // ПМТФ.— 1978.— № 4.
26. Биберман Л. М., Воробьев В. С., Якубов П. Т. Кинетика ударно-радиационной ионизации и рекомбинации // УФН.— 1972.— Т. 107, вып. 3.
27. Волохов В. М., Скребков О. В. О классическом диффузионном и квантовом расчетах колебательной релаксации в бинарной смеси двухатомных молекул — ангармонических осцилляторов // Хим. физика.— 1984.— Т. 3, № 2.
28. Никитин Е. Е., Осипов А. И. Колебательная релаксация в газах // Итоги науки и техники. Сер. Кинетика и катализ.— М.: ВИНТИ, 1977.— Т. 4.
29. Гельфонд А. О. Исчисление конечных разностей.— М.: Наука, 1967.
30. Бирюков А. С., Гордиец Б. Ф. Кинетические уравнения релаксации колебательной энергии в смеси многоатомных газов // ПМТФ.— 1972.— № 6.
31. Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осипов А. И. Релаксационные процессы в ударных волнах.— М.: Наука, 1965.

Поступила 10/XI 1985 г.

УДК 531

## КВАЗИСТАЦИОНАРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ГАЗОДИНАМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ АНГАРМОНИЧЕСКИХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ

В. П. Силаков, А. В. Чеботарев

(Москва)

В настоящее время кинетическая теория колебательной релаксации молекулярных газов — наиболее разработанный раздел физической кинетики. К важным достижениям теории следует отнести разработку общих методов описания сильно неравновесных систем [1, 2]. В таких случаях ангармонизм колебаний молекул оказывает существенное влияние на поведение среды. До сих пор теоретический анализ колебательной релаксации системы ангармонических осцилляторов проводился в основном для неподвижных газов.

Вместе с тем интенсивное развитие физики неравновесных разрядных явлений показало, что корректное описание поведения сильно возбужденных газов должно учитывать их релаксационное движение. В самом деле, например, такое движение может заметно повлиять на условия колебательной релаксации газа в послеразрядный период [3], а в быстропроточных разрядных установках привести к срыву режима накачки колебательных степеней свободы газовых смесей [4]. Для теоретического рассмотрения выделенного класса задач требуется выполнение существенного объема вычислительных работ, связанных с решением большого числа уравнений колебательной кинетики. Чтобы уменьшить указанные трудности, необходимо выделить простую и достаточно надежную модель процесса.

Наиболее экономичная модель, описывающая колебательную релаксацию молекулярных газов в широком диапазоне изменения параметров, — это квазистационарная модель колебательной релаксации ангармонических осцилляторов, предложенная в [5] (последовательное изложение основ модели приводится в [1]). Большим достоинством модели является то, что исходя из сравнительно простых уравнений для макроскопических величин она позволяет получить достаточно детальную информацию о состоянии газа в течение всего процесса релаксации. Однако в работе [6], посвященной исследованию нагрева колебательно-возбужденного азота, утверждается, что результаты расчетов, проводимых в рамках квазистационарной модели, должны сильно отличаться от соответствующих результатов нестационарной кинетической теории. Возможность такого отличия результатов в случае сильно неравновесных состояний газа в [6] связывается с большим вкладом в нагрев нерезонансных процессов  $VV$ -обмена между ангармоническими осцилляторами на начальной стадии релаксации, когда происходит формирование функций распределения молекул по колебательным уровням. Наши предварительные расчеты показали нестрогость сделанного утверждения. Кроме того, в [7] использование квазистационарной теории и последних данных по частотам  $VV$ - и  $VT$ -обменов (см. [8]) обеспечило удовлетворительное описание поведения колебательно-неравновесного азота в послеразрядный период. Таким образом, необходимо непосредственное сопоставление квазистационарной и нестационарной кинетических моделей релаксации системы возбужденных ангармонических осцилляторов.

Ниже рассматривается возможность использования квазистационарной модели колебательной релаксации для описания динамической релаксации неравновесных