

УДК 533.601.18

О. В. Скребков

**ДИФФУЗИОННОЕ ОПИСАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ
В БИНАРНОЙ СМЕСИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ —
КВАНТОВЫХ АНГАРМОНИЧЕСКИХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ.
РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА**

Процесс колебательной релаксации в бинарной смеси ангармонических осцилляторов в общем случае по концентрациям характеризуется сложным взаимодействием процессов обмена энергией: колебательно-поступательного VT , колебательно-колебательного между молекулами одного сорта VV и колебательно-колебательного между молекулами разных сортов VV' . При этом нельзя выделить процесс, который бы на данном временном интервале играл определяющую роль во всем диапазоне колебательных энергий. Как и в случае однокомпонентного газа (подробнее см. обзоры [1—3]), в результате одноквантового VV -обмена в каждом из компонентов на нижних колебательных уровнях формируются триноровские распределения. Связь между распределениями внутри различных компонентов осуществляется через VV' -процессы. Для сравнительно близких основных колебательных частот компонентов смеси главную роль из процессов VV' -обмена играет одноквантовый. Этот случай исследовался многими авторами, в частности, в связи с его применимостью к лазерным системам [2, 4—6]. В более общем случае с учетом процессов двухквантового VV' -обмена релаксация средней колебательной энергии и вид функции распределения в квазистационарном режиме релаксации рассмотрены в рамках приближения слабой ангармоничности * в [3] (см. также [2]) на основе результатов [7, 8]. В [9] такой подход [2, 3, 7, 8] применен к изучению влияния многоквантового (двухквантового) VV' -обмена на количественные характеристики эффекта кинетического охлаждения в процессе колебательной релаксации в бинарной смеси молекулярных газов.

В данной работе представлены результаты численного исследования нестационарной кинетической задачи колебательной релаксации в бинарной смеси двухатомных молекул при произвольных концентрациях, уровнях начального колебательного возбуждения и отношении основных колебательных частот $W = \omega_0^{(2)}/\omega_0^{(1)}$ (что подразумевает отказ от приближения слабой ангармоничности и учет процессов многоквантового обмена энергией, обусловленных многомодовым характером ангармонических колебаний). При этом в качестве исходных кинетических уравнений использованы сформулированные в [10] кинетические уравнения диффузионного типа в дискретном пространстве квантовых чисел, представляющие собой обобщение диффузионной теории колебательной релаксации для бинарной смеси двухатомных молекул — квантовых осцилляторов. Приведенные результаты иллюстрируют влияние процессов многоквантового колебательного обмена для компонентов с существенно различающимися колебательными частотами при разных концентрациях и начальных условиях. В задачу работы входит также сравнение на примере бинарной смеси двухатомных молекул микроскопического (на уровне заселенностей колебательных состояний) и макроскопического (на уровне средних энергий) описаний колебательной релаксации с целью определения границ применимости последнего, которое получило широкое распространение применительно к сложным многокомпонентным смесям в сочетании с газодинамикой (звуковые и ударные волны, газовые лазеры различных типов и др.).

1. Исходные уравнения и начальные условия. В качестве исходных кинетических уравнений для расчета заселенностей x_{v_i} колебательных уровней v_i i -го компонента газовой смеси используется система конечно-

* При вычислении зависимостей констант скорости от степени колебательного возбуждения осциллятор считается одномодовым (квазигармоническим), а многоквантовые переходы обусловлены нелинейными членами разложения межмолекулярного потенциала.

разностных уравнений диффузионного типа [10]

$$(1.1) \quad \frac{dx_{v_i}}{dt} = \sum_{j=1}^2 \Delta J_{v_i}^{(j)}, \quad i = 1, 2, \quad v_i = 0, 1, 2, \dots;$$

(1.2)

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

Здесь $\varphi_v = x_v/x_v^0$; $x_v^0 = x_v(\infty)$; $J_{v_i}^{(j)}$ — поток молекул сорта i из колебательного состояния v_i как результат столкновений с молекулами сорта j ; Δ , Δ' — операторы первой разности

$$(\Delta A_{v,v'} = A_{v,v'} - A_{v-1,v'}, \quad \Delta' A_{v,v'} = A_{v,v'} - A_{v,v'-1}).$$

Динамический аспект задачи локализован в коэффициентах $B_{ks}^{(ij)}(v_i, v_j)$, которые выражаются через константы скорости процессов

$$(1.3) \quad \{v_i, v_j\} \rightarrow \{v_i \pm n_i, v_j \mp n_j\}, \quad n_i = 1, 2, \dots$$

по формулам [10]

$$(1.4) \quad B_{11}^{(i,j)} \cong \sum_{n_i, n_j \geq 1} n_i^2 Q_{v_i, v_i - n_i}^{v_j, v_j + n_j}, \quad B_{12}^{(i,j)} \cong - \sum_{n_i, n_j} n_i n_j Q_{v_i, v_i - n_i}^{v_j, v_j + n_j}.$$

Уравнения (1.1)–(1.4) по отношению к уравнениям баланса заселенностей бальцмановского типа, из которых они получены [10] с использованием условия слабого взаимодействия $n_i < v_i$, приближенные в общем случае по n_i и точные в одноквантовом ($n_i = 1$, $i = 1, 2$) случае. Последнее свойство этих уравнений и отсутствие ограничения $\hbar\omega_0^{(i)}/kT \leq 1$ [11, 12] делает применение уравнений (1.1) более предпочтительным по сравнению с соответствующими уравнениями классической (континуальной) диффузионной модели [13], которые являются предельным случаем уравнений (1.1) при $\hbar\omega_0^{(i)}/kT \ll 1$.

В системе гармонических осцилляторов соответствующие уравнениям (1.1), (1.2), (1.4) уравнения для средних энергий E_i (макроскопическое описание) имеют вид [10]

$$(1.5) \quad \frac{dE_i}{dt} = \sum_{j=1}^2 \gamma_j \sum_{n_i, n_j} n_i Q_{n_i, 0}^{0, n_j}(i, j) \frac{E_i^0 E_i^{n_i-1} (1+E_i)(1+E_j)^{n_j}}{1+E_j^0} \times \\ \times \left[\frac{n_i (E_i^0 - E_i)}{E_i^0 (1+E_i)} - \frac{n_j (E_j^0 - E_j)}{E_j^0 (1+E_j)} \right], \quad i = 1, 2.$$

При $n_i, n_j > 1$ они приближенные в том же смысле, в каком являются приближенными диффузионные уравнения (1.1); процессы одноквантового обмена описываются (1.5) точно.

Ниже приводятся результаты численного решения уравнений (1.1) и (1.5) (нестационарная изотермическая задача) для бинарной смеси ангармонических осцилляторов с существенно различающимися основными частотами. Как примеры для иллюстрации результатов взяты системы с отношением основных частот $W = 0,73; 1,47$ и $1,9$, что отвечает смесям $\text{CO} + \text{O}_2$, $\text{HCl} + \text{H}_2$ и CO (или N_2) + HF . В качестве начальных условий использовались бальцмановское распределение с температурой T_0

$$(1.6) \quad x_v(0) = x_v^0(T_0) = c \exp\left(-\frac{D}{\hbar T_0} y_v\right)$$

и сильно инверсное распределение вида

$$(1.7) \quad x_v(0) = c \exp[-(y_v - y_m)^2/2\rho^2],$$

где m — номер уровня, соответствующего максимуму распределения; c — нормировочные постоянные; $y_v = \varepsilon_v/D = (2v/N)(1 - v/2N)$ — степень воз-

буждения осциллятора в колебательном состоянии v ; ε_v — энергия осциллятора в колебательном состоянии v ; D — энергия диссоциации; N — полное число уровней осциллятора.

2. Характерные времена и роль различных процессов. Метод численного решения задачи. При расчете процесса колебательной релаксации в бинарной смеси квантовых ангармонических осцилляторов сортов i и j для вероятностей процессов обмена колебательной энергией (констант скорости процессов) $Q_{kl}^{ij}(i, j)$ будем использовать зависимости, отвечающие расчету в первом порядке теории возмущений для модели «осциллятор с вынуждающей силой» с применением линейного по колебательным координатам r и r' разложения потенциала взаимодействия [12], т. е.

$$(2.1) \quad P_{kl}(i, j) = P_{10}(i, j) (r_{kl}/r_{10})^2 \Phi(\xi_0^{ij} \omega_{kl}/\omega_0) / \Phi(\xi_0^{ij}),$$

$$Q_{kl}^{ij}(i, j) = Q_{10}^{01}(i, j) (r_{kl}/r_{10})^2 (r'_{sp}/r_{10})^2 \Phi\left(\xi_0^{ij} \left| \frac{\omega_{kl}}{\omega_0} - W \frac{\omega'_{sp}}{\omega_0} \right| \right) / \Phi(\xi_0^{ij} | 1 - W|),$$

где r_{kl} и r'_{sp} — матричные элементы траекторий невозмущенного колебательного движения i -го и j -го осцилляторов соответственно; $W = \omega'_0/\omega_0$; $\xi_0^{(ij)} = \tau_*^{(ij)} \omega_0$ — параметр адиабатичности ($\tau_*^{(ij)}$ — характерное время взаимодействия сталкивающихся осцилляторов); функция $\Phi(x)$ определена известным соотношением

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

Хотя зависимость (2.1) получена в результате решения линейной (коллинеарной) динамической задачи с использованием экспоненциального потенциала отталкивания, приближенно ее можно считать универсальной для целого ряда сталкивающихся пар, поскольку подбором параметров $P_{10}(i, j)$, $Q_{10}^{01}(i, j)$ и $\xi_0^{(ij)}$ можно с удовлетворительной степенью приближения учитывать влияние вращения и дальнего действующего притяжения в процессе колебательного энергообмена [14, 15].

Основными параметрами задачи кроме вероятностей перехода между нижними состояниями $P_{10}(i, j)$ и $Q_{10}^{01}(i, j)$ являются отношение основных частот W и параметры адиабатичности столкновений $\xi_0^{(ij)}$. В общем случае по этим параметрам, а также концентрациям γ_i характерные времена процессов VV' - и VV -обмена (включая многоквантовые) могут быть как близкими по значению, так и сильно отличаться. При этом, как правило, самыми быстрыми являются процессы одноквантового VV -обмена, формирующие на нижних уровнях в каждом из компонентов триноровские распределения:

$$(2.2) \quad x_{v_i} = x_{0i} C_i^{v_i} \exp(-\varepsilon_{v_i}/kT).$$

Поэтому при численном решении в качестве временного масштаба задачи выбирается характерное время одноквантового VV -обмена на нижних уровнях в одном из компонентов (например, A) $\tau_{VV}^{AA}(1, 1)$. В этом масштабе скорость изменения относительной заселенности x_{v_i} за счет q -го канала релаксации в соответствии с (1.1)—(1.4), (2.1) пропорциональна величине

$$(2.3) \quad \gamma_j \frac{\tau_{VV}^{AA}(1, 1)}{\tau_q^{ij}(n_i, n_j)} \Phi\left(\xi_0^{ij} \left| \frac{\omega_{v_i+n_i, v_i}}{\omega_{0i}} - W \frac{\omega_{v_j+n_j, v_j}}{\omega_{0j}} \right| \right),$$

а также зависит от заселенностей x_{v_i} , x_{v_j} и их градиентов. Здесь $\tau_q^{ij}(n_i, n_j) \sim [Q_{n_i, 0}^{0, v_j}(i, j)]^{-1}$ — характерное время q -го канала колебатель-

ной релаксации (процесса обмена n_i квантов осциллятора сорта i на n_j квантов осциллятора сорта j).

Установление на нижних уровнях распределений вида (2.2) с константой C_i , не зависящей от номера уровня, за счет одноквантового VV -обмена внутри каждого из компонентов протекает в масштабе $\tau_{VV}^{11}(1,1)$ и успевает закончиться за времена $\tau = t/\tau_{VV}^{AA}(1,1) \leq 10^2$. Последнее вытекает из специально проведенных расчетов с учетом только одноквантового VV -обмена (константы скорости остальных возможных процессов положены равными нулю). В этих расчетах величины $\delta_{v_i}(\tau)$ для нижних уровней ($y_v < 0,25$), определенные согласно (2.2) соотношением $\delta_{v_i} = [\ln(x_{v_i}/x_{0i}) + \varepsilon_{v_i}/kT]/v_i$, при $\tau > 10^2$ уже не зависели от номера уровня v_i .

В реальных условиях быстрый процесс одноквантового ($n_i = n_j = 1$) VV -обмена протекает на фоне более медленных или близких по скорости процессов VV ($n_i, n_j > 1$), VV' ($n_i, n_j \geq 1$) и VT -обмена (как правило, одноквантового). В частности, более медленные (например, для смеси $\text{CO} + \text{O}_2$ $W = 0,73$) процессы VV' ($n_i, n_j \geq 1$)-обмена, из которых в данном случае ($A = \text{CO}$, $B = \text{O}_2$) главным является одноквантовый ($n_A = n_B = 1$), осуществляют «перемешивание» колебательных квантов, в результате чего при временах $\tau \geq 10^4$ на нижних уровнях устанавливается распределение (2.2) с $C_A = C_B$. Последнее можно видеть из рис. 1, где приведены зависимости $\delta_{v_i}(\tau)$ (сплошные кривые) при полном (с учетом всех процессов) расчете конкретного случая релаксации в смеси $A = \text{CO}$, $B = \text{O}_2$ ($\gamma_A = 0,1$, $\gamma_B = 0,9$), приближенно соответствующего быстрому охлаждению ($T \approx 500$ К) смеси нагретого молекулярного кислорода ($T_0^R \approx 2500$) и окиси углерода с инверсным начальным распределением (1.7) ($m = 12$, $\rho = 0,07$), например, образовавшейся в результате химической реакции или оптического возбуждения.

Как уже отмечалось, времена протекания разных процессов могут сильно отличаться. Именно такая ситуация характерна для иллюстрируемого рис. 1 примера ($\text{CO} + \text{O}_2$, $T \approx 500$ К); величины $\tau_q^{ij}(n_i, n_j)$ в масштабе $\tau_{VV}^{AA}(1,1)$ равны соответственно: $\tau_{VV}^{BB}(1,1) - 0,7$, $\tau_{VV'}(1,1) - 4 \cdot 10^2$, $\tau_{VT}^{AA} - 10^7$, $\tau_{VT}^{AB} - 2 \cdot 10^7$, $\tau_{VT}^{BA} - 7 \cdot 10^4$, $\tau_{VT}^{BB} - 10^5$. Пунктирными кривыми представлены средние колебательные энергии (как доли энергии диссоциации) $E_i = \sum_{v_i} y_{v_i} x_{v_i}$ для двух вариантов расчета: 1 — учтены процессы VV ($n_A, n_B \geq 1$)- и VV' ($n_A, n_B \geq 1$)-обмена (без учета процессов VT -обмена), 2 — учтены только процессы VT -обмена. Из рис. 1 видно, что процессы VV ($n_A, n_B \geq 1$)- и VV' ($n_A, n_B \geq 1$)-обмена протекают за времена $\tau \sim 10^3$, а процессы VT -обмена компонентов A и B — за времена $\tau \sim 10^5 \div 10^6$ и $\sim 10^8$ соответственно.

В необходимости правильного учета разномасштабных по времени

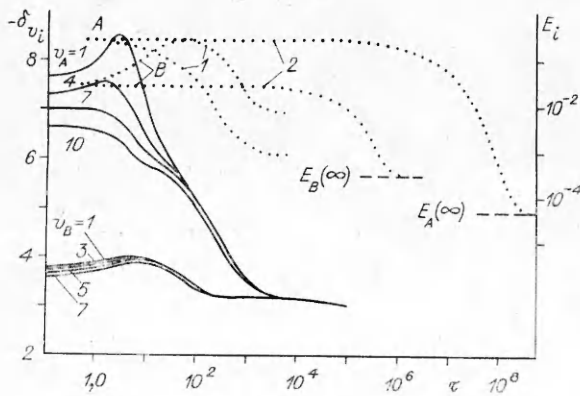


Рис. 1

процессов и состоит основная трудность расчета, т. е. требуется вести счет таким образом, чтобы, с одной стороны, достаточно точно следить за быстрыми процессами, а с другой — суметь дойти до больших времен, в масштабе которых происходит установление полного равновесия. Указанная трудность в рамках метода прогонки преодолевается с помощью приема, суть которого состоит в чередовании одно-

го крупного шага по времени (по медленному процессу) с серией мелких (по быстрому процессу). В силу чрезвычайной устойчивости решения значительная погрешность, возникающая на крупном шаге, уменьшается до допустимой на последующей серии мелких шагов интегрирования. Набор и последовательность шагов по τ задаются в начале расчета исходя из величин $\tau_{\alpha}^{ij}(n_i, n_j)$.

3. О влиянии концентраций. В общем случае важными параметрами являются молярные доли γ_i , от соотношения которых зависит эффективная скорость релаксации компонентов. Так, в системе $\text{CO} + \text{O}_2$ [16] при $T \approx 1600 \text{ K}$ ($\tau_{VT}^{AA} \approx \tau_{VT}^{AB} \approx 2 \cdot 10^3$, $\tau_{VT}^{BB} \approx \tau_{VT}^{BA} \approx 65$) и $T_0^A = T_0^B \approx 3600 \text{ K}$ (больцмановское начальное распределение (1.6) в обоих компонентах) изменение концентрации компонента $B = \text{O}_2$ от 0,01 до 0,5 уменьшает эффективное время релаксации средних энергий на порядок.

На рис. 2 приведены зависимости средних энергий E_A и E_B от τ для $A = \text{CO}$, $B = \text{O}_2$, $T \approx 500 \text{ K}$ (A — начальное распределение (1.7), $m = 12$, $\rho = 0,07$; B — начальное распределение (1.6), $T_0^B \approx 500 \text{ K}$) при различных концентрациях: 1 — $\gamma_A = 0,1$, $\gamma_B = 0,9$; 2 — $\gamma_A = 10^{-2}$, $\gamma_B = 0,99$; 3 — $\gamma_A = 10^{-4}$, $\gamma_B = 0,9999$. Характер процесса релаксации особенно сильно зависит от концентрации при добавлении даже небольших количеств высокоэнергетических молекул. Так, при релаксации сравнительно небольшой примеси ($\gamma_A \geq 10^{-3}$, см. кривые 1 и 2) высоковозбужденных молекул CO (например, образовавшихся в реакции $\text{CS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}^* + \text{SO}$) в сравнительно холодном молекулярном кислороде сначала (при временах $\tau \leq 10^2$) в результате процесса VV' -обмена происходит возбуждение O_2 , что в свою очередь приводит к замедлению релаксации CO в последующей ($\tau > 10^3$) околоравновесной стадии. Так, в примере, иллюстрируемом рис. 2, при временах $\tau \sim 10^4$ система приходит в очень медленно релаксирующее (за времена $\tau > 10^8$) квазистационарное состояние. В данном случае при концентрациях $\gamma_A \leq 10^{-4}$ влиянием возбужденной примеси A на колебательное состояние газа B можно пренебречь, т. е. справедлива модель — малая примесь неравновесных молекул в больцмановском термостате [12, 17].

4. О влиянии процессов многоквантового обмена. Согласно (2.3), максимального влияния того или иного процесса VV (VV')-обмена прежде всего следует ожидать в области энергий возбуждения, удовлетворяющих соотношению

$$(4.1) \quad \omega_{v_i+n_i}/\omega_{0i} - W\omega_{v_j-n_j, v_j}/\omega_{0j} = 0,$$

при условии существенных значений соответствующих величин x_{v_i} . Соотношение (4.1) определяет номера уровней v_i и v_j резонансного протекания процессов типа (1.3). Согласно (4.1), наибольшего влияния процессов многоквантового (главным образом двухквантового) VV' -обмена надо ожидать при $W \approx 2^{\pm 1}$, а при $W \approx (1,5)^{\pm 1}$ в тех случаях, когда имеет место значительное возбуждение компонента с меньшим колебательным квантом. Так, в смеси $A = \text{CO}$, $B = \text{O}_2$ ($W = 0,73$) процесс двухквантового ($n_A = 1$, $n_B = 2$) VV' -обмена почти резонансно протекает при $v_A = 0 \div 1$; $v_B = 18 \div 22$, а в смеси $A = \text{HCl}$, $B = \text{H}_2$ ($W = 1,47$) это относится к процессу VV' ($n_A = 2$, $n_B = 1$)-обмена при $v_B = 0 \div 1$, $v_A = 1 \div 3$. Таким образом, влияние процессов многоквантового обмена по-разному сказывается при различных температурах, концентрациях и

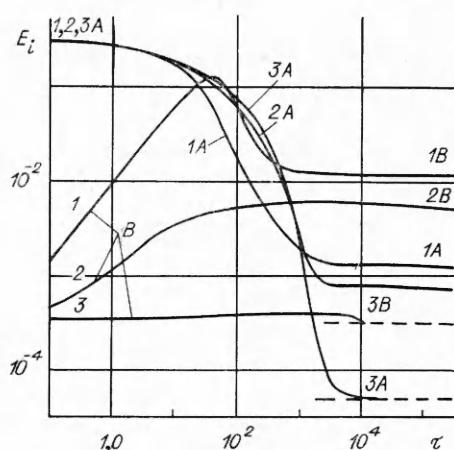


Рис. 2

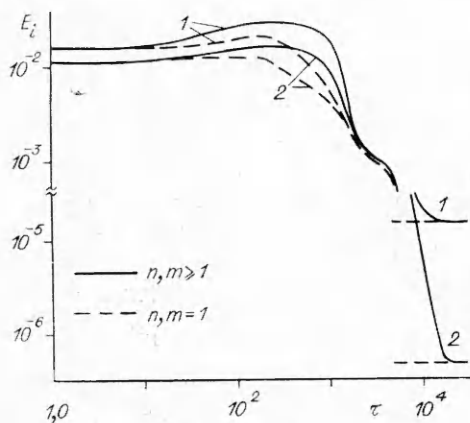


Рис. 3

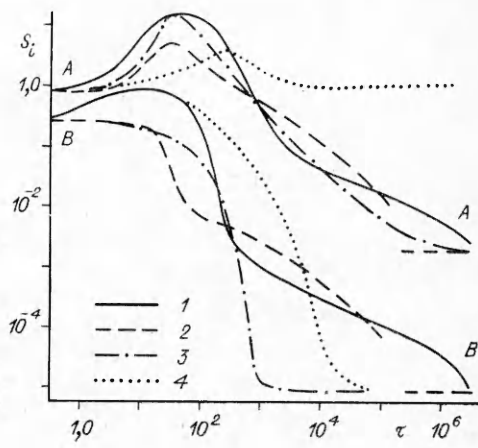


Рис. 4

начальных условиях. Так, в обсуждавшемся выше случае $A = \text{CO}$, $B = \text{O}_2$, $T \approx 1600 \text{ K}$, $T_0^A = T_0^B \approx 3600 \text{ K}$ [16], а также для случаев 2 ($\gamma_A = 10^{-2}$) и 3 ($\gamma_A = 10^{-4}$) рис. 2 оно практически не проявляется, что находится в полном соответствии со сказанным выше и с выводами [17], полученными в рамках классического (континуального) приближения для малой примеси возбужденных молекул в больцмановском термостате. Действительно, в этих случаях возбуждение компонента B с меньшим квантом отсутствует (в первом случае $T \approx 1600 \text{ K}$ из-за интенсивной VT -деактивации компонента B) или сравнительно невелико (рис. 2, кривые 2 и 3) из-за малых γ_A . В смеси $A = \text{CO}$, $B = \text{O}_2$ с увеличением γ_A в результате значительного возбуждения компонента B в процессе релаксации (при $\tau > 10$) проявляется влияние многоквантовых обменов, однако оно носит чисто количественный характер, не меняя качественно процесса релаксации в целом (подробнее см. [16]).

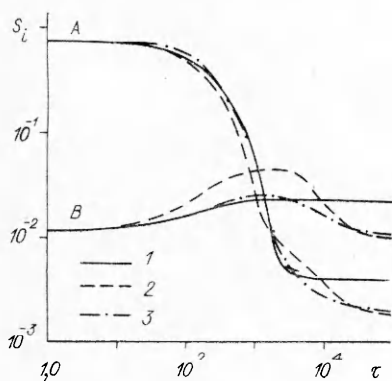
Подобный (в количественном отношении) характер влияния процессов многоквантового VV' (и VV)-обмена иллюстрируется рис. 3, где приведены зависимости $E_i(\tau)$ (линии 1 — E_A , 2 — E_B) для смеси $A = \text{HCl}$, $B = \text{H}_2$ ($N_A = 28$, $N_B = 18$, $W = 1,47$) в условиях по начальной колебательной и поступательной (равновесной) температурам ($T_0^A = T_0^B \approx 2500 \text{ K}$, $T \approx 500 \text{ K}$, $\xi_0^{AA} \approx 7,5$, $\xi_0^{AB} \approx 20$, $\xi_0^{BB} \approx 12$, $\gamma_A = 0,05$, $\gamma_B = 0,95$), отвечающим условиям в ГДЛ (см., например, [18]). Из рис. 3 видно, что влияние процессов многоквантового VV' -обмена, приводящее к увеличению E_{HCl} (ср. кривые 1), невелико (незначительные начальные возбуждения компонентов A и B , интенсивная VT -деактивация) и наблюдается при сравнительно малых временах ($\tau \approx 10^3$)*.

В ситуации, иллюстрируемой рис. 4 ($A = \text{CO}$, $B = \text{HF}$, $W = 1,9$), процессы многоквантового VV' -обмена полностью определяют характер релаксации смеси (ср. кривые 1 и 4)**. В этом случае один из компонентов ($A = \text{CO}$) релаксирует практически только за счет многоквантового обмена с другим компонентом ($B = \text{HF}$), что в свою очередь оказывает обратное влияние на процесс релаксации компонента B , ускоряя его в начальной стадии ($\tau \leq 10^3$) и замедляя в околоравновесной ($\tau \leq 10^6$).

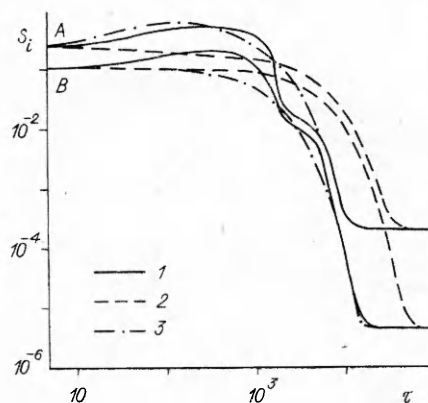
5. О макроскопическом описании колебательной релаксации в бинарной смеси двухатомных молекул. Как уже отмечалось, при кинетических расчетах многокомпонентных систем широкое распространение получило макроскопическое описание процессов колебательной кинетики посредством уравнений для средних энергий (или среднего числа колебательных

* Применительно к условиям ГДЛ это сопла малых диаметров с характерными временами течения $\tau_r \leq 10^3 \cdot \tau_{VV}^{AA}$ (1,1).

** На рис. 4 кривые 4 соответствуют расчету с учетом только процессов одноквантового обмена ($n_A = n_B = 1$).



Р и с. 5



Р и с. 6

квантов) компонентов (колебательных мод), моделируемых гармоническими осцилляторами. В рамках диффузионного приближения это уравнения (1.5). Ниже приводятся некоторые результаты сравнения микроскопического (уравнения (1.1), (1.2), (1.4)) и макроскопического (уравнения (1.5)) описаний колебательной кинетики в бинарной смеси двухатомных молекул. В качестве сравниваемой характеристики использована величина S_i — средний запас колебательных квантов в i -м компоненте смеси. Для ангармонических осцилляторов как результат решения уравнений (1.1) $S_i = \sum_{v_i} v_i x_{v_i}$, а для гармонических осцилляторов как результат ре-

шения уравнений (1.5) $S_i \equiv E_i$. Соответствующие зависимости $S_i(\tau)$ приведены на рис. 4–6, где кривые 1 отвечают решению уравнений (1.1), а 2 — решению уравнений (1.5). В целом соответствие кривых 1 и 2 можно квалифицировать только как качественное (рис. 4: 90 % CO + 10 % HF, $T_0^A = 3500$ K, $T_0^R \approx 3500$ K, $T \approx 500$ K; рис. 5: 1 % CO + 99 % O₂, $T_0^A \approx 3500$ K, $T_0^R \approx 500$ K, $T \approx 500$ K; рис. 6: 5 % HCl + 95 % H₂, $T_0^A = T_0^R \approx 2500$ K, $T \approx 500$ K). Это соответствие может быть улучшено и доведено до приближенного количественного совпадения на отдельных стадиях или для всего процесса в целом путем введения в расчет уравнений (1.5) постоянных поправок $\alpha_q^{(i)}$ (i — компонент, q — канал релаксации) к константам скорости (характерным временам) процессов, приближенно (в среднем по времени) учитывающих влияние ангармоничности. Такие расчеты представлены на рис. 4–6 кривыми 3 (рис. 4: $\alpha_{VT}^{(B)} = 90$, $\alpha_{VV}^{(B)} = 10^5$, $\alpha_{VV}^{(A)} = 1,2$, $\alpha_{VV}^{(B)} = 10^{-3}$; рис. 5: $\alpha_{VV}^{(A)} = 0,8$, $\alpha_{VV}^{(B)} = 0,33$; рис. 6: $\alpha_{VT}^{(B)} = 9$, $\alpha_{VV}^{(A)} = 3$, $\alpha_{VV}^{(B)} = 1,4 \cdot 10^4$, $\alpha_{VV}^{(A)} = 3$, $\alpha_{VV}^{(B)} = 0,05$).

Однако, характеризуя в целом такой параметрический способ учета ангармоничности в рамках макроскопического описания, следует констатировать его ограниченность случаями либо простейших по составу систем (например, малая примесь в больцмановском термостате), либо систем со сравнительно невысоким колебательным возбуждением ($S_i(0) \ll 1,0$).

Автор выражает глубокую благодарность В. М. Васильеву и З. Г. Вакиной за выполнение численного расчета.

ЛИТЕРАТУРА

1. Никитин Е. Е., Осипов А. И. Колебательная релаксация в газах // Итоги науки и техники. Сер. Кинетика и катализ. — М.: ВИНТИ, 1977. — Т. 4.
2. Мамедов Ш. С. Методы колебательной кинетики и их приложения к молекулярным лазерам и лазерной химии // Молекулярная кинетика, молекулярные лазеры и лазерохимия: Тр. ФИАН. — 1979. — Т. 107. — С. 3.
3. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. — М.: Наука, 1980.

4. Fisher E. R., Kummler R. H. Relaxation by vibration-vibration exchange. Pt II. Binary mixtures // J. Chem. Phys.— 1968.— V. 49, N 4.
5. Ликальтер А. А. Колебательная релаксация в сильно возбужденных молекулярных смесях // ТВТ.— 1979.— Т. 17, № 5.
6. Жданок С. А., Солоухин Р. И., Хижняк С. М. Аналитическая теория СО-ГДЛ и ее приложение к анализу газодинамических способов получения инверсии на окиси углерода.— Минск, 1985.— (Препр./АН БССР, ИТМО; № 7).
7. Гордиец Б. Ф., Мамедов Ш. С., Шеленин Л. А. Колебательная кинетика ангармонических осцилляторов в существенно неравновесных условиях // ЖТФ.— 1974.— Т. 67, вып. 4.
8. Гордиец Б. Ф., Мамедов Ш. С. О разделении изотопов в химических реакциях колебательно-возбужденных молекул // Квант. электроника.— 1975.— Т. 2, № 9.
9. Джурабеков У. С., Осипов А. И., Панченко В. Я. Кинетика многоквантового колебательного обмена в молекулярных газах и ее проявление в процессе кинетического охлаждения // Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций: Матер. VIII Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву, Ташкент, 1986.— Черноголовка, 1986.
10. Скребков О. В. Диффузионное описание колебательной релаксации в бинарной смеси двухатомных молекул — квантовых осцилляторов // ПМТФ.— 1987.— № 6.
11. Сафарян М. Н., Скребков О. В. Сравнение результатов классического диффузионного и квантового расчетов колебательно-поступательной релаксации двухатомных молекул // ПМТФ.— 1978.— № 4.
12. 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.
13. Волохов В. М., Сафарян М. Н., Скребков О. В. Диффузионное описание колебательной релаксации ангармонических осцилляторов. Двухкомпонентная система // ТЭХ.— 1978.— Т. 14, № 4.
14. Скребков О. В., Смирнов А. Л. Влияние вращения на процесс энергообмена двухатомной молекулы — ангармонического осциллятора с атомом.— Черноголовка, 1988.— (Препр./АН СССР, Отд-ние Ин-та химической физики).
15. Волохов В. М., Скребков О. В. Учет неколлинеарности столкновения и дальнедействующего притяжения в диффузионной теории колебательной релаксации // Хим. физика.— 1983.— № 11.
16. Скребков О. В., Вакина З. Г., Васильев В. М. Колебательная релаксация в бинарной смеси двухатомных молекул. Квантовая (дискретная) диффузионная модель // Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций: Матер. VIII Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву, Ташкент, 1986.— Черноголовка, 1986.
17. Волохов В. М., Скребков О. В. Колебательная релаксация двухатомных молекул — ангармонических осцилляторов в больцмановском термостате. Двухкомпонентная система // ПМТФ.— 1982.— № 5.
18. Востряков В. А., Кирмусов И. П., Старик А. М. Численное моделирование влияния формы сверхзвукового сопла на спектр генерации и энергетические характеристики НСГ-ГДЛ // Школа-семинар «Фундаментальные проблемы физики ударных волн», Азау, 1987: Тез. Всесоюз. семинара.— Черноголовка, 1987.— Т. 1, ч. II.

г. Владивосток

Поступила 10/VII 1990 г.,
в окончательном варианте — 13/IX 1990 г.

УДК 533.697.5

В. А. Маланчев

СИСТЕМА ГАЗОВЫХ ЭЖЕКТОРОВ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ЭЖЕКТОР

1. Введение. Проведено теоретическое исследование эффективности использования системы газовых эжекторов с цилиндрическими камерами смешения и предельного случая такой системы — дифференциального эжектора. Рассмотрено смешение газов с равными температурами торможения и одинаковыми физическими характеристиками. Впервые процесс смешения газов в дифференциальном эжекторе исследовался в [1], где при решении системы уравнений допущена некорректность, которая привела к потере одного условия оптимальности каждой ступени дифференциального эжектора.

В настоящей работе эта некорректность исправлена, приведено решение задачи о дифференциальном эжекторе.

Переход от одноступенчатого эжектора с цилиндрической камерой смешения к системе последовательно расположенных эжекторов с цилиндрическими камерами смешения (рис. 1) может улучшить характеристики одноступенчатого эжектора. Улуч-