

ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Гидродинамика. Теоретическая физика.— М.: Наука, 1986.— Т. 6.
2. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений.— М.: Наука, 1966.
3. Забабахин Е. И., Забабахин И. Е. Явления неограниченной кумуляции.— М.: Наука, 1988.
4. Седов Л. И. Методы подобия и размерности в механике.— М.: Наука, 1977.
5. Станюкович К. П. Неустановившиеся движения сплошной среды.— М.: Наука, 1971.
6. Уизем Дж. Линейные и нелинейные волны.— М.: Мир, 1977.
7. Tyl I., Włodarczyk E. An analysis of the concentric shock wave in a nonhomogeneous polytropic gas // J. Techn. Phys.— 1985.— V. 26, N 1.
8. Sachdev P. L., Ashraf S. Strong shock with radiation near the surface of a star // Phys. Fluids.— 1971.— V. 14, N 10.

г. Арзамас

Поступила 5/IV 1991 г.

УДК 533.6.011

В. М. Стрельченя

ОБ УЧЕТЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ЭНЕРГООБМЕНА ПРИ ОПИСАНИИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ТЕРМИНАХ АДИАБАТИЧЕСКИХ ПЕРЕМЕННЫХ

Решение полной системы газодинамических уравнений, дополненных уравнениями поуровневой кинетики для описания колебательно-вращательной релаксации или кинетики фазовых превращений [1—4], представляет собой слишком сложную задачу. Это делает актуальным поиск сокращенных способов описания кинетики с помощью приближенных решений релаксационных уравнений [1, 5]. Один из способов получения таких приближенных решений для произвольного вида скоростных коэффициентов развит в [6—9] и основан на введении адиабатических переменных, диагонализующих (в случае плавных по квантовому числу распределений) исходную систему уравнений поуровневой кинетики с точностью до малого параметра.

В данной работе, продолжающей исследования [6—9], рассмотрены два способа описания вклада межмолекулярного энергообмена в релаксацию заселенностей отдельных уровней в терминах адиабатических переменных, позволяющих получать приближенные аналитические решения кинетических уравнений для различных режимов релаксации.

1. Система релаксационных уравнений и адиабатические переменные. Рассмотрим процесс релаксации в смеси молекул сортов s . Предположим, что внутреннее состояние молекулы характеризуется одним квантовым числом ν (например, случай замедленной колебательной релаксации в смеси двухатомных молекул [10]). Уравнения для заселенностей отдельных энергетических уровней $n_s(\nu) \equiv n_s(\nu; \mathbf{r}, t)$ имеют вид [10]

$$(1.1) \quad \frac{\partial n_s(\nu)}{\partial t} + \nabla \cdot [\mathbf{u} n_s(\nu)] + \nabla \cdot [\mathbf{u}_s(\nu) n_s(\nu)] = I_\nu(s | \mathbf{n}),$$

$$I_\nu(s | \mathbf{n}) = \sum_{i=1,2} I_\nu^{(i)}(s | \mathbf{n}) = \sum_{i=1,2} \sum_{s_1} I_\nu^{(i)}(s, s_1 | \mathbf{n}),$$

где \mathbf{u} — гидродинамическая скорость; $\mathbf{u}_s(\nu)$ — скорость диффузии молекул сорта s в состоянии ν ; $I_\nu^{(1)}$ — линейная часть интеграла столкновений, описывающая энергообмен между внутренними и поступательными степенями свободы газа; $I_\nu^{(2)}$ — квадратичная часть интеграла столкновений, ответственная за межмолекулярный энергообмен.

Для концентраций

$$(1.2) \quad x_s(\nu) \equiv n_s(\nu)/n, \quad n \equiv \sum_{s,\nu} n_s(\nu)$$

уравнения (1.1) принимают вид

$$(1.3) \quad \dot{x}_s(v) + n^{-1} \nabla \cdot [u_s(v) n_s(v)] = I_v(s|\mathbf{x})$$

при

$$(1.4) \quad I_v^{(1)}(s, s_1 | \mathbf{x}) = \sum_{\mu} [P_{\mu v}(s, s_1) x_s(\mu) - P_{v\mu}(s, s_1) x_s(v)],$$

$$I_v^{(2)}(s, s_1 | \mathbf{x}) = \sum_{\kappa, \lambda, \mu} [P_{\mu v}^{\kappa \lambda}(s, s_1) x_s(\mu) x_{s_1}(\kappa) - P_{v\mu}^{\lambda \kappa}(s, s_1) x_s(v) x_{s_1}(\lambda)]$$

(точка обозначает полную производную по времени). В (1.4) $P_{\mu v}(s, s_1)$ и $P_{\mu v}^{\lambda \kappa}(s, s_1)$ суть вероятности неупругих переходов $\mu \rightarrow v$ и $\mu, \kappa \rightarrow v, \lambda$ при столкновении молекул s и s_1 в единицу времени.

Линейную часть интеграла столкновений, вводя вероятности $P_{\mu v}(s) \equiv \sum_{s_1} P_{\mu v}(s, s_1)$ переходов $\mu \rightarrow v$ в молекуле s при столкновении с любой другой частицей, удобно записать как сумму по числу переданных квантов γ :

$$(1.5) \quad I_v^{(1)}(s | \mathbf{x}) = \sum_{\gamma} I_{v;\gamma}^{(1)}(s | \mathbf{x}),$$

$$I_{v;\gamma}^{(1)}(s | \mathbf{x}) \equiv P_{v+\gamma v}(s) x_s(v + \gamma) - [P_{vv+\gamma}(s) + P_{vv-\gamma}(s)] x_s(v) + P_{v-\gamma v}(s) x_s(v - \gamma).$$

Переход от концентраций $x_s(v)$ ($v \geq 0$) к адиабатическим переменным $x_s(0)$, $f_s(v)$ ($v \geq 1$) для $I_{v;\gamma}^{(1)}$ осуществляется с помощью нелинейной замены переменных [7]

$$(1.6) \quad a_v(s) f_s(v) = x_s(v) / x_s(v - 1), \quad a_v(s) = P_{v-1v}(s) / P_{vv-1}(s),$$

из которой вытекает

$$(1.7) \quad x_s(v + \gamma) = x_s(v) \prod_{\delta=1}^{\gamma} a_{v+\delta}(s) f_s(v + \delta).$$

Подстановка (1.6), (1.7) в (1.3)–(1.5) приводит к следующей системе уравнений [7–9] (пока не рассматриваем квадратичную часть интеграла столкновений и для простоты пренебрегаем диффузией):

$$(1.8) \quad \frac{d}{dt} \ln f_s(v) = R_s(f_s(v)) + E_s(\mathbf{f}_s) + \Gamma_v(s),$$

$$\frac{d}{dt} \ln x_s(0) = \sum_{\gamma} \left[\prod_{0;\gamma}^+(s) \prod_{\delta=1}^{\gamma} f_s(\delta) - P_{0\gamma}(s) \right],$$

где

$$(1.9) \quad R_s = \sum_{\gamma} R_s^{(\gamma)} \equiv \sum_{\gamma} [A_{v;\gamma}(s) f_s^{\gamma}(v) + B_{v;\gamma}(s) + C_{v;\gamma}(s) f_s^{-\gamma}(v)];$$

$$(1.10) \quad E_s = \sum_{\gamma} E_s^{(\gamma)} \equiv \sum_{\gamma} \{ f_s^{\gamma}(v) [\prod_{v;\gamma}^+(s) (\pi_s(v, \gamma; 0) - 1) - \prod_{v-1;\gamma}^+(s) (\pi_s(v-1, \gamma; v) - 1)] + f_s^{-\gamma}(v) [\prod_{v;\gamma}^-(s) \times$$

$$\times (\pi_s^{-1}(v - \gamma, \gamma; v) - 1) - \prod_{v-1;\gamma}^-(s) (\pi_s^{-1}(v-1 - \gamma, \gamma; v) - 1)] \};$$

$$(1.11) \quad \Gamma_v(s) = - \frac{d}{dt} \ln a_v(s).$$

В (1.9), (1.10) введены обозначения

$$A_{v;\gamma}(s) = \prod_{v;\gamma}^+(s) - \prod_{v-1;\gamma}^+(s); \quad C_{v;\gamma}(s) = \prod_{v;\gamma}^-(s) - \prod_{v-1;\gamma}^-(s);$$

$$B_{v;\gamma}(s) = - [(P_{vv+\gamma}(s) - P_{v-1v-1+\gamma}(s)) + (P_{vv-\gamma}(s) - P_{v-1v-1-\gamma}(s))];$$

$$P_{\nu\nu}^+(s) = P_{\nu+\gamma\nu}(s) \prod_{\delta=1}^{\gamma} a_{\nu+\delta}(s); \quad P_{\nu\nu}^-(s) = P_{\nu-\gamma\nu}(s) \prod_{\delta=1}^{\gamma} a_{\nu-\gamma+\delta}^{-1}(s);$$

$$\pi_s(\nu, \gamma; \mu) = \prod_{\delta=1}^{\gamma} f_s(\nu + \delta) / f_s(\mu).$$

В случае плавных распределений, для которых $f_s(\nu)$ слабо зависит от ν , недиагональный по ν член $E_s(f_s)$ в (1.8) мал (так как $\pi_s(\nu, \gamma; \mu) \sim 1$) и уравнения (1.8) в нулевом приближении по E_s можно решать независимо друг от друга. Поэтому преобразование (1.6) будем рассматривать как аналог перехода от фазовых к адиабатическим переменным в гамильтоновой механике, а сами переменные $f_s(\nu)$ называть адиабатическими [11].

2. Переход к адиабатическим переменным в квадратичной части интеграла столкновения. Учесть вклад межмолекулярного обмена в уравнениях (1.8) можно двумя способами.

А. Первый способ связан с введением «эффективных» вероятностей неупругих переходов $P_{\mu\nu}^*(s)$, в терминах которых правая часть системы (1.3) может быть записана в виде, аналогичном (1.5) [7, 9] при

$$(2.1) \quad P_{\nu+\gamma\nu}^* \equiv \sum_{s_1} \left[P_{\nu+\gamma\nu}(s, s_1) + \sum_{\delta} M_{\nu+\gamma\nu}^{(\delta)}(s, s_1) \right],$$

$$P_{\nu\nu+\gamma}^* \equiv \sum_{s_1} \left[P_{\nu\nu+\gamma}(s, s_1) + \sum_{\delta} M_{\nu\nu+\gamma}^{(\delta)}(s, s_1) \right].$$

Здесь моменты $M_{\mu\nu}^{(\delta)}$ определяются равенствами

$$(2.2) \quad M_{\nu+\gamma\nu}^{(\delta)}(s, s_1) \equiv \sum_{\kappa} P_{\nu+\gamma\nu}^{\kappa-\delta}(s, s_1) x_{s_1}(\kappa - \delta),$$

$$M_{\nu\nu+\gamma}^{(\delta)}(s, s_1) \equiv \sum_{\kappa} P_{\nu\nu+\gamma}^{\kappa-\delta}(s, s_1) x_{s_1}(\kappa).$$

Таким образом, в рамках этого подхода учет межмолекулярного энергообмена не меняет структуру уравнений (1.8), а в выражениях (1.6), (1.7) достаточно сделать замену

$$a_{\nu}(s) \rightarrow a_{\nu}^*(s) = P_{\nu-1\nu}^*(s) / P_{\nu\nu-1}^*(s).$$

При этом, однако, система (1.8) должна быть дополнена системой уравнений, описывающих временную эволюцию моментов $M_{\mu\nu}^{(\delta)}$. Вывод ее существенно связан с характером зависимости входящих в определения (2.2) скоростных коэффициентов от квантовых чисел. Например, в [6, 7, 9] обсуждается вид этой системы для колебательной релаксации гармонических осцилляторов при наличии источников колебательно-возбужденных частиц и слабоангармонических осцилляторов при малых отклонениях от равновесия. В отдельной публикации будет рассмотрен вопрос о выводе замкнутой системы уравнений для моментов $\bar{M}_{\mu\nu}^{(\delta)}$ в случае колебательной релаксации в смеси слабоангармонических осцилляторов при произвольных отклонениях от равновесия. Тем не менее такой подход можно использовать для получения приближенных аналитических решений системы (1.8) в тех ситуациях, когда моменты $\bar{M}_{\mu\nu}^{(\delta)}$ суть медленные переменные по сравнению с $f_s(\nu)$.

Б. Второй способ связан с «симметризацией» системы (1.3), которая «несимметрична» в том смысле, что левая ее часть и первое слагаемое в правой части линейны по x_s , а второе квадратично. Вспоминая, что при выводе (1.3) предполагалось, что вероятности переходов $\mu \rightarrow \nu$ в молекуле s не зависят от внутреннего состояния партнера по столкновению s_1 , и отказываясь от этого предположения, $I_{\nu}^{(i)}(s, s_1 | \mathbf{x})$ можно записать в виде

$$(2.3) \quad I_{\nu}^{(i)}(s, s_1 | \mathbf{x}) = \sum_{\kappa, \mu} \left[P_{\mu\nu}^{\kappa\kappa}(s, s_1) x_s(\mu) x_{s_1}(\kappa) - P_{\nu\mu}^{\kappa\kappa}(s, s_1) x_s(\nu) x_{s_1}(\kappa) \right].$$

Здесь $\sum_{\kappa} P_{\mu\nu}^{\kappa\kappa}(s, s_1) x_{s_1}(\kappa) = P_{\mu\nu}(s, s_1)$, т. е. $P_{\mu\nu}^{\kappa\kappa}(s, s_1) \approx P_{\mu\nu}(s, s_1)/x_{s_1}$, $x_{s_1} = \sum_{\kappa} x_{s_1}(\kappa)$. Для получения «симметричного» (квадратичного по x_s) аналога уравнений поуровневой кинетики (1.3) выпишем с учетом (2.3) систему для произведения концентраций

$$(2.4) \quad y_{ss_1}(v, \lambda) \equiv x_s(v) x_{s_1}(\lambda),$$

пренебрегая для простоты процессами диффузии:

$$\frac{d}{dt} y_{ss_1}(v, \lambda) = \sum_{\mu} [P_{\mu\nu}^{\lambda\lambda}(s, s_1) y_{ss_1}(\mu, \lambda) - P_{\nu\mu}^{\lambda\lambda}(s, s_1) y_{ss_1}(v, \lambda)] + \sum_{\kappa} [P_{\nu\nu}^{\kappa\lambda}(s, s_1) y_{ss_1}(v, \kappa) - P_{\nu\kappa}^{\kappa\lambda}(s, s_1) y_{ss_1}(v, \lambda)] + \sum_{\kappa, \mu} [P_{\mu\nu}^{\kappa\lambda}(s, s_1) y_{ss_1}(\mu, \kappa) - P_{\nu\mu}^{\kappa\lambda}(s, s_1) y_{ss_1}(v, \lambda)].$$

Как и ранее, интеграл столкновений удобно переписать в виде суммы по числу переданных квантов, вводя для сокращения записи (принимая во внимание свойства симметрии вероятностей переходов $P_{\mu\nu}^{\kappa\lambda}(s, s_1) = P_{\kappa\lambda}^{\mu\nu}(s_1, s)$, $P_{\mu\nu}^{\lambda\lambda}(s, s_1) = P_{\lambda\lambda}^{\mu\nu}(s_1, s)$) операцию суммирования $\mathbf{S}F_{v,\lambda}(s, s_1) \equiv F_{v,\lambda}(s, s_1) + F_{\lambda,v}(s_1, s)$, где $F_{v,\lambda}(s, s_1)$ — любая величина, зависящая от квантовых чисел v и λ молекул s и s_1 соответственно:

$$(2.5) \quad \dot{y}_{ss_1}(v, \lambda) = \sum_{\gamma} \sum_{i=1,2} \mathbf{S}I_{v,\lambda;\gamma}^{(i)}(s, s_1 | \mathbf{y}).$$

Здесь $I_{v,\lambda;\gamma}^{(1)}$ имеет такую же структуру, как и $I_{v,\lambda;\gamma}^{(1)}$ в (1.5), а $I_{v,\lambda;\gamma}^{(2)}$ при учете только наиболее вероятных изоквантовых переходов имеет вид

$$I_{v,\lambda;\gamma}^{(2)} = P_{v+\gamma, v}^{\lambda-\gamma}(s, s_1) y_{ss_1}(v + \gamma, \lambda - \gamma) - P_{v, v+\gamma}^{\lambda-\gamma}(s, s_1) y_{ss_1}(v, \lambda).$$

Введем нормированные на равновесные (больцмановские) значения переменные $z_{ss_1}(v, \lambda)$:

$$(2.6) \quad z_{ss_1}(v, \lambda) = y_{ss_1}(v, \lambda) / [x_s^B(v) x_{s_1}^B(\lambda)],$$

$$x_s^B(v) \equiv Q_s^{-1} \exp[-\varepsilon_s(v)]; \quad \varepsilon_s(v) \equiv E_s(v)/k_B T,$$

в терминах которых (2.5) преобразуется в

$$(2.7) \quad \frac{d}{dt} \ln z_{ss_1}(v, \lambda) + [\varepsilon_s(v) - \langle \varepsilon_s \rangle + \varepsilon_{s_1}(\lambda) - \langle \varepsilon_{s_1} \rangle] \frac{d}{dt} \ln T =$$

$$= \sum_{\gamma} \sum_{i=1,2} \mathbf{S}I_{v,\lambda;\gamma}^{(i)}(s, s_1 | \mathbf{z})$$

$$\left(\langle \alpha_s \rangle \equiv \left[\sum_v \alpha_s(v) \exp(-\varepsilon_s(v)) \right] / \left[\sum_v \exp(-\varepsilon_s(v)) \right] \right).$$

В системе (2.7) перейдем к адиабатическим переменным $z_{ss_1}(0, \lambda)$, $f_{ss_1}(v, \lambda)$ ($v \geq 1$), определяемым по аналогии с (1.6) равенствами

$$(2.8) \quad b_{v,\lambda}(s, s_1) f_{ss_1}(v, \lambda) = \frac{z_{ss_1}(v, \lambda)}{z_{ss_1}(v-1, \lambda)}, \quad b_{v,\lambda}(s, s_1) = \frac{P_{v-1, v}^{\lambda\lambda}(s, s_1) x_s^B(v-1)}{P_{v, v-1}^{\lambda\lambda}(s, s_1) x_s^B(v)}.$$

Дифференцируя (2.8), находим

$$\frac{d}{dt} \ln f_{ss_1}(v, \lambda) = \frac{d}{dt} [\ln z_{ss_1}(v, \lambda) - \ln z_{ss_1}(v-1, \lambda) - \ln b_{v,\lambda}(s, s_1)].$$

Производные переменных $z_{ss_1}(v-1, \lambda)$ и $z_{ss_1}(v, \lambda)$ можно вычислить, используя систему (2.7), а коэффициента $b_{v,\lambda}(s, s_1)$ — его определение в (2.8). Тогда

$$(2.9) \quad \frac{d}{dt} \ln f_{ss_1}(v, \lambda) = \sum_{\gamma} \sum_{i=1,2} \mathbf{S} [I_{v,\lambda;\gamma}^{(i)} - I_{v-1,\lambda;\gamma}^{(i)}] + \dot{T} \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{P_{v, v-1}^{\lambda\lambda}(s, s_1)}{P_{v-1, v}^{\lambda\lambda}(s, s_1)}.$$

С помощью следующего из (2.8) соотношения

$$z_{ss_1}(v + \gamma, \lambda) = z_{ss_1}(v, \lambda) \prod_{\delta=1}^{\gamma} b_{v+\delta, \lambda}(s, s_1) f_{ss_1}(v + \delta, \lambda)$$

γ -квантовые интегралы столкновений в правой части (2.9) легко выражаются через адиабатические переменные:

$$I_{v, \lambda; \gamma}^{(1)}(s, s_1 | \mathbf{f}) = [\Pi_{v, \lambda; \gamma}^+(s, s_1) \pi_{ss_1}(v, \lambda, \gamma; v) f_{ss_1}^{\gamma}(v, \lambda) - P_{vv+\gamma}^{\lambda\lambda}(s, s_1)] - \\ - [P_{vv-\gamma}^{\lambda\lambda}(s, s_1) - \Pi_{v, \lambda; \gamma}^-(s, s_1) \pi_{ss_1}^-(v - \gamma, \lambda, \gamma; v) f_{ss_1}^{\gamma}(v, \lambda)],$$

$$I_{v, \lambda; \gamma}^{(2)}(s, s_1 | \mathbf{f}) = P_{vv+\gamma}^{\lambda\lambda-\gamma}(s, s_1) \left[\Phi_{v, \lambda; \gamma}(s, s_1) \frac{\pi_{ss_1}(v, \lambda, \gamma; v)}{\pi_{s_1 s}(\lambda - \gamma, v + \gamma, \gamma; \lambda)} \times \right. \\ \left. \times \frac{f_{ss_1}^{\gamma}(v, \lambda)}{f_{s_1 s}^{\gamma}(\lambda, v + \gamma)} - 1 \right],$$

где

$$\Phi_{v, \lambda; \gamma}(s, s_1) = \frac{P_{v+\gamma v}^{\lambda-\gamma\lambda}(s, s_1) \Pi_{v, \lambda; \gamma}^+(s, s_1) \Pi_{\lambda, v+\gamma; \gamma}^-(s_1, s)}{P_{vv+\gamma}^{\lambda\lambda-\gamma}(s, s_1) P_{v+\gamma v}^{\lambda\lambda}(s, s_1) P_{v+\gamma v}^{\lambda-\gamma\lambda}(s, s_1)};$$

$$\pi_{ss_1}(v, \lambda, \gamma; \mu) = \prod_{\delta=1}^{\gamma} f_{ss_1}(v + \delta, \lambda) / f_{ss_1}(\mu, \lambda),$$

а индекс λ в коэффициентах $\Pi_{v, \lambda; \gamma}^{\pm}(s, s_1)$, которые определяются, как и для системы (1.8), обозначает, что они выражаются через вероятности одноквантовых переходов. Учитывая, что эти вероятности слабо зависят от верхнего индекса, из (2.9) имеем

$$(2.10) \quad \frac{d}{dt} \ln f_{ss_1}(v, \lambda) = J_{v, \lambda}^{(1)}(s, s_1) + J_{v, \lambda}^{(2)}(s, s_1) + \Gamma_{v, \lambda}(s, s_1), \\ J_{v, \lambda}^{(1)} = \sum_{\gamma} [I_{v, \lambda; \gamma}^{(1)}(s, s_1 | \mathbf{f}) - I_{v-1, \lambda; \gamma}^{(1)}(s, s_1 | \mathbf{f})], \\ J_{v, \lambda}^{(2)} = \sum_{\gamma} S [I_{v, \lambda; \gamma}^{(2)}(s, s_1 | \mathbf{f}) - I_{v-1, \lambda; \gamma}^{(2)}(s, s_1 | \mathbf{f})], \\ \Gamma_{v, \lambda}(s, s_1) = \dot{T} \frac{\partial}{\partial T} \ln [P_{vv-1}^{\lambda\lambda}(s, s_1) / P_{v-1v}^{\lambda\lambda}(s, s_1)].$$

Первые два слагаемых в правой части (2.10) описывают вклад в изменение переменной $f_{ss_1}(v, \lambda)$ неупругих столкновений молекул s и s_1 в состояниях v и λ соответственно, в которых меняется состояние только молекулы s ($J_{v, \lambda}^{(1)}$) и обеих молекул ($J_{v, \lambda}^{(2)}$). Последнее слагаемое играет роль «гидродинамического источника».

По аналогии с (1.8) $J_{v, \lambda}^{(1)}$ можно записать в виде суммы диагональной $R_{ss_1}(f_{ss_1}(v, \lambda))$ и недиагональной $E_{ss_1}(f_{ss_1})$ по v частей, имеющих структуру (1.9), (1.10) соответственно, с коэффициентами, определяемыми через величины $\Pi_{v, \lambda; \gamma}^{\pm}(s, s_1)$. Слагаемое $J_{v, \lambda}^{(2)}$ дает вклад только в недиагональную по \mathbf{f} часть.

Таким образом, и в рамках этого подхода учет межмолекулярного обмена не меняет структуру уравнения (1.8), давая лишь вклад в недиагональную по \mathbf{f} составляющую в их правой части. Для плавных начальных распределений ($f_{ss_1}(v, \lambda) \sim f$) влияние недиагональной составляющей на релаксационный процесс может быть учтено либо в рамках теории возмущений, либо методом итераций. В качестве нулевого приближения при этом естественно использовать решение диагональной по \mathbf{f} системы

$$(2.11) \quad \frac{d}{dt} \ln f_{ss_1}(v, \lambda) = R_{ss_1}(f_{ss_1}(v, \lambda)) + \Gamma_{v, \lambda}(s, s_1),$$

которое в ряде случаев может быть найдено аналитически [7, 8].

В отличие от первого подхода здесь уравнения (2.10), (2.11) не нужно дополнять системой уравнений для моментов функции распределения, что, во-первых, открывает возможность для анализа общих закономерностей релаксационных процессов при произвольной зависимости вероятностей неупругих переходов от квантовых чисел, а во-вторых, значительно упрощает как аналитическое, так и численное интегрирование системы (2.10) для конкретных релаксационных задач [11], которое теперь не нужно связывать с интегрированием системы для моментов (например, для запаса колебательных квантов в случае колебательной релаксации). Этот подход, однако, требует большей по сравнению с первым гладкости функции распределения (из-за наличия в $J_{\nu,\lambda}^{(2)}$ отношений вида $f_{ss_1}(\nu, \lambda)/f_{s_1 s}(\lambda, \nu)$) и, кроме того, значительно увеличивает размерность исходной системы уравнений.

Систему (2.10) необходимо дополнить уравнениями для $z_{ss_1}(0, \lambda)$. Из (2.5) при $\nu = 0$ вытекает

$$\dot{y}_{ss_1}(0, \lambda) = \sum_{\gamma} \sum_{i=1,2} \mathbf{S}I_{0,\lambda;\gamma}^{(i)}(s, s_1 | \mathbf{y}).$$

Переходя последовательно к переменным (2.6) и адиабатическим переменным, получаем

$$(2.12) \quad \frac{d}{dt} \ln z_{ss_1}(0, \lambda) + [\varepsilon_s(0) - \langle \varepsilon_s \rangle + \varepsilon_{s_1}(\lambda) - \langle \varepsilon_{s_1} \rangle] \frac{d}{dt} \ln T = \\ = \sum_{\gamma} \left\{ \Pi_{0,\lambda;\gamma}^+(s, s_1) \prod_{\delta=1}^{\gamma} f_{ss_1}(\delta, \lambda) - P_{0\gamma}^{\lambda\lambda}(s, s_1) + \Pi_{\lambda,0;\gamma}^+(s_1, s) \pi_{s_1 s}(\lambda, 0, \gamma; \lambda) f_{s_1 s}^{\gamma}(\lambda, 0) - \right. \\ \left. - P_{\lambda\lambda+\gamma}^{00}(s_1, s) - P_{\lambda\lambda-\gamma}^{00}(s_1, s) + \Pi_{\lambda,0;\gamma}^-(s_1, s) \pi_{s_1 s}^-(\lambda - \gamma, 0, \gamma; \lambda) f_{s_1 s}^{\gamma}(\lambda, 0) + \right. \\ \left. + P_{0\gamma}^{\lambda\lambda-\gamma}(s, s_1) \left[\Phi_{0,\lambda;\gamma}(s, s_1) \prod_{\delta=1}^{\gamma} f_{ss_1}(\delta, \lambda) / f_{s_1 s}(\lambda - \gamma + \delta, \gamma) - 1 \right] \right\}.$$

Наконец, для обратного перехода от адиабатических переменных к концентрациям нужно последовательно воспользоваться определениями (2.8), (2.6), (2.4)

$$y_{ss_1}(\nu, \lambda) = x_s(\nu) x_{s_1}(\lambda) = x_s^{\mathbb{B}}(\nu) x_{s_1}^{\mathbb{B}}(\lambda) z_{ss_1}(0, \lambda) \prod_{\delta=1}^{\nu} b_{\delta,\lambda}(s, s_1) f_{s_1 s}(\delta, \lambda),$$

откуда с учетом нормировки концентраций (в силу (1.2)) имеем

$$(2.13) \quad x_s(\nu) = \sum_{\lambda, s_1} y_{ss_1}(\nu, \lambda) = x_s^{\mathbb{B}}(\nu) \sum_{\lambda, s_1} x_{s_1}^{\mathbb{B}}(\lambda) z_{ss_1}(0, \lambda) \prod_{\delta=1}^{\nu} b_{\delta,\lambda}(s, s_1) f_{s_1 s}(\delta, \lambda).$$

3. Релаксация в больцмановском термостате. Одноквантовое приближение. Выше не предполагалось выполнение принципа детального баланса между вероятностями неупругих переходов, что позволяет использовать описанные методы для изучения релаксации газовых смесей в больцмановском термостате (например, при наличии источников возбужденных частиц [7, 9]) или выделенных мод многоатомных молекул. Если же принцип детального баланса выполняется (больцмановский термостат), т. е.

$$(3.1) \quad P_{\mu\nu}^{\kappa\lambda}(s, s_1) \exp[-(\varepsilon_s(\mu) + \varepsilon_{s_1}(\kappa))] = P_{\nu\mu}^{\lambda\kappa}(s, s_1) \exp[-(\varepsilon_s(\nu) + \varepsilon_{s_1}(\lambda))],$$

то структура полученных в п. 2 уравнений сильно упрощается, так как при этом $b_{\nu,\lambda}(s, s_1) = 1$, $\Pi_{\nu,\lambda;\gamma}^+(s, s_1) = P_{\nu\nu+\gamma}^{\lambda\lambda}(s, s_1)$, $\Pi_{\nu,\lambda;\gamma}^-(s, s_1) = P_{\nu\nu-\gamma}^{\lambda\lambda}(s, s_1)$, $\Phi_{\nu,\lambda;\gamma}(s, s_1) = 1$. Формула (2.13) для обратного перехода от адиабатических переменных к концентрациям в этом случае принимает вид

$$(3.2) \quad x_s(\nu) = x_s^{\mathbb{B}}(\nu) \sum_{\lambda, s_1} z_{ss_1}(0, \lambda) x_{s_1}^{\mathbb{B}}(\lambda) \prod_{\delta=1}^{\nu} f_{s_1 s}(\delta, \lambda).$$

Учитывая, что вероятности переходов, как правило, быстро убывают с увеличением числа переданных квантов γ , решение уравнений колебательной кинетики в нулевом приближении можно искать в рамках модели одноквантовых переходов. Тогда при выполнении соотношения (3.1) в рамках первого подхода для функций $f_s(v)$ получаем систему вида (1.8) с $\gamma = 1$, в которой эффективные вероятности (2.1) определяются равенствами

$$(3.3) \quad P_{v+1v}^*(s) = \sum_{s_1} \left[P_{v+1v}(s, s_1) + \sum_{\kappa} P_{v+1v}^{\kappa-1\kappa}(s, s_1) x_{s_1}(\kappa - 1) \right],$$

$$P_{vv+1}^*(s) = \sum_{s_1} \left[P_{vv+1}(s, s_1) + \sum_{\kappa} P_{vv+1}^{\kappa\kappa-1}(s, s_1) x_{s_1}(\kappa) \right],$$

а в рамках второго подхода система (2.10), (2.15) сводится к уравнениям для $f_{ss_1}(v, \lambda)$ (индекс $\gamma = 1$ далее опускаем):

$$(3.4) \quad \frac{d}{dt} \ln f_{ss_1}(v, \lambda) = A_{v,\lambda}(s, s_1) f_{ss_1}(v, \lambda) + B_{v,\lambda}(s, s_1) +$$

$$+ C_{v,\lambda}(s, s_1) f_{ss_1}^{-1}(v, \lambda) + \sum_{i=1,2} E_{v,\lambda}^{(i)}(s, s_1) + \Gamma_{v,\lambda}(s, s_1),$$

где

$$A_{v,\lambda}(s, s_1) = P_{vv+1}^{\lambda\lambda}(s, s_1) - P_{v-1v}^{\lambda\lambda}(s, s_1); C_{v,\lambda}(s, s_1) = P_{vv-1}^{\lambda\lambda}(s, s_1) - P_{v-1v-2}^{\lambda\lambda}(s, s_1);$$

$$B_{v,\lambda}(s, s_1) = -[A_{v,\lambda}(s, s_1) + C_{v,\lambda}(s, s_1)]; \Gamma_{v,\lambda}(s, s_1) =$$

$$= -[\varepsilon_s(v) - \varepsilon_s(v-1)] \frac{d}{dt} \ln T;$$

$$E_{v,\lambda}^{(1)}(s, s_1) = f_{ss_1}(v, \lambda) P_{vv+1}^{\lambda\lambda}(s, s_1) [f_{ss_1}(v+1, \lambda)/f_{ss_1}(v, \lambda) - 1] -$$

$$- f_{ss_1}^{-1}(v, \lambda) P_{v-1v-2}^{\lambda\lambda}(s, s_1) [f_{ss_1}(v, \lambda)/f_{ss_1}(v-1, \lambda) - 1];$$

$$E_{v,\lambda}^{(2)}(s, s_1) = P_{vv+1}^{\lambda\lambda-1}(s, s_1) [f_{ss_1}(v+1, \lambda)/f_{s_1s}(\lambda, v+1) - 1] -$$

$$- P_{v-1v}^{\lambda\lambda-1}(s, s_1) [f_{ss_1}(v, \lambda)/f_{s_1s}(\lambda, v) - 1] + P_{vv-1}^{\lambda\lambda+1}(s, s_1) [f_{s_1s}(\lambda+1, v)/f_{ss_1}(v,$$

$$\lambda+1) - 1] - P_{v-1v-2}^{\lambda\lambda+1}(s, s_1) [f_{s_1s}(\lambda+1, v-1)/f_{ss_1}(v-1, \lambda+1) - 1],$$

и уравнениям для $z_{ss_1}(0, \lambda)$:

$$(3.5) \quad \frac{d}{dt} \ln z_{ss_1}(0, \lambda) + [\varepsilon_s(0) - \langle \varepsilon_s \rangle + \varepsilon_{s_1}(\lambda) - \langle \varepsilon_{s_1} \rangle] \frac{d}{dt} \ln T =$$

$$= P_{01}^{\lambda\lambda}(s, s_1) [f_{ss_1}(1, \lambda) - 1] + P_{\lambda\lambda+1}^{00}(s_1, s) [f_{s_1s}(\lambda+1, 0) - 1] +$$

$$+ P_{\lambda\lambda-1}^{00}(s_1, s) [f_{s_1s}^{-1}(\lambda, 0) - 1] + P_{01}^{\lambda\lambda-1}(s, s_1) [f_{ss_1}(1, \lambda)/f_{s_1s}(\lambda, 1) - 1].$$

В нулевом приближении по $E_{v,\lambda}$ и $\Gamma_{v,\lambda}$ из (3.4) при этом получаем общее уравнение Риккати с нулевой суммой коэффициентов, общее решение которого можно выписать в квадратурах при произвольных вероятностях переходов [7].

4. Пример: однокомпонентный газ, гармоническое приближение.

Чтобы сравнить предложенные в п. 2 способы перехода к адиабатическим переменным в квадратичной части интеграла столкновений, рассмотрим модельную задачу: термализацию колебательно-возбужденного (с $T_v \neq T$) газа из двухатомных молекул, моделируемых гармоническими осцилляторами, предполагая выполнение условия (3.1). Поскольку в гармоническом приближении разрешены только одноквантовые переходы с вероятностями [1]

$$(4.1) \quad P_{v+1v} = (v+1)P_{10}, \quad P_{vv+1} = (v+1)P_{01},$$

$$P_{v-1v}^{\kappa-1\kappa} = \kappa(v+1)Q_{10}, \quad P_{vv+1}^{\kappa\kappa-1} = \kappa(v+1)Q_{10},$$

в качестве исходных уравнений будем использовать упрощенные представления п. 3.

В рамках первого подхода (п. А), учитывая, что в силу (3.3) и (4.1) эффективные вероятности в рассматриваемой ситуации имеют вид

$$P_{v+1v}^* = (v+1)[P_{10} + Q_{10}(\alpha+1)], P_{vv+1}^* = (v+1)[P_{01} + Q_{10}\alpha]$$

($\alpha \equiv \sum_x \kappa x(\kappa)$ — запас колебательных квантов), для переменных $x(0)$, $f(v)$ ($v \geq 1$) получаем

$$(4.2) \quad \frac{d}{dt} \ln f(v) = Af(v) + B + Cf^{-1}(v) + E_v(f) + \Gamma, \frac{d}{dt} \ln x(0) = A(f(1) - 1),$$

где

$$A = P_{01} + \alpha Q_{10}; C = P_{10} + (\alpha + 1) Q_{10}; B = -(A + C); \Gamma = -\frac{\partial}{\partial t} \ln \frac{A}{C};$$

$$E_v(f) = A(v+1)f(v)[f(v+1)/f(v) - 1] - C(v-1)f^{-1}(v)[f(v)/f(v-1) - 1].$$

Если начальное распределение является бoльцмановским с неравновесной колебательной температурой T_v^0 , т. е. если

$$(4.3) \quad x(v|t=0) = x^B(v|T_v^0) = [1 - \exp(-\Theta_v^0)] \exp(-v\Theta_v^0)$$

($\Theta_v = \hbar\omega_e/k_B T_v$), то эту систему необходимо дополнить начальными условиями

$$(4.4)$$

$$f(v|t=0) = f^0(v) = (C^0/A^0) \exp(-\Theta_v^0), x(0|t=0) = x^0(0) = 1 - \exp(-\Theta_v^0).$$

Как нетрудно убедиться, для распределения вида (4.3) недиагональное слагаемое $E_v(f)$ в первом уравнении тождественно равно нулю, поэтому это уравнение (с учетом вида «источникового члена» Γ) можно переписать как

$$(4.5) \quad \frac{\partial}{\partial t} \ln g(v) = Cg(v) + B + Ag^{-1}(v)$$

($g(v) \equiv Af(v)/C$, $g^0(v) = \exp(-\Theta_v^0)$). Поскольку коэффициенты в (4.5) удовлетворяют условию $A + B + C \equiv 0$, решение задачи Коши (4.2), (4.4) легко выписывается в квадратурах (см. [7, 8]). Не приводя здесь этого решения, отметим лишь, что, так как ни начальные данные, ни коэффициенты в (4.5) не зависят от v , вид начального распределения (4.4) в ходе релаксационного процесса в данном случае сохраняется (известный принцип канонической инвариантности), меняются лишь колебательная T_v и поступательная T температуры газа, связанные в силу закона сохранения энергии соотношением

$$(4.6) \quad \Theta^{-1} + \frac{2}{5} (\exp \Theta_v - 1)^{-1} = \text{const}, \Theta = \hbar\omega_e/k_B T,$$

а найденное решение задачи Коши представляет собой интегральное уравнение для $\Theta_v(t)$ (так как $\Theta_v(t) = -\ln g(t)$), из которого легко получить известное уравнение для запаса колебательных квантов

$$(4.7) \quad \dot{\alpha} = P_{10}(\Theta(\alpha))[(1 + \alpha) \exp(-\Theta(\alpha)) - \alpha], \alpha = (\exp \Theta_v - 1)^{-1},$$

где зависимость $\Theta(\alpha)$ определяется соотношением (4.6).

В рамках второго подхода (п. Б) из уравнений (3.4), (3.5) для однокомпонентного газа при использовании вероятностей вида (4.1) и начальных условий (4.3) для функций f получаем задачу Коши

$$(4.8) \quad \frac{d}{dt} \ln f(v) = A_\lambda f(v) + B_\lambda + C_\lambda f^{-1}(v) + \frac{d}{dt} \ln \frac{C}{A}; f^0(v) = \exp(\Theta^0 - \Theta_v^0),$$

где $A_\lambda = P_{01}^{\lambda\lambda}$; $C_\lambda = P_{11}^{\lambda\lambda}$; $B_\lambda = -(A_\lambda + C_\lambda)$ и учтено, что при выполнении принципа детального баланса

$$f(v, \lambda) = \frac{C_\lambda}{A_\lambda} \frac{x(v)}{x(v-1)} = e^{\Theta} \frac{x(v)}{x(v-1)} = f(v).$$

Как и выше, уравнение (4.8) легко интегрируется в квадратурах, а отсутствие зависимости в коэффициентах и начальных данных от v вновь приводит к принципу канонической инвариантности. При этом, однако, поскольку коэффициенты в (4.8) не зависят явно от α , получаемое решение задачи Коши определяет временную зависимость $\Theta_v(t)$, если $\Theta(t)$ задана внешними условиями. Если же $\Theta(t)$ и $\Theta_v(t)$ связаны законом (4.6), то оба подхода оказываются эквивалентными.

Таким образом, предложены два варианта описания релаксационных процессов в смесях молекулярных газов в терминах адиабатических переменных. Обсуждаются преимущества и недостатки каждого из них. Переход к адиабатическим переменным в уравнениях поуровневой кинетики позволяет выявлять общие закономерности релаксационных процессов для произвольных моделей скоростных коэффициентов [8, 9], получать приближенные аналитические решения этих уравнений [7, 8], а также строить эффективные численные алгоритмы их численного интегрирования [11]. Приведена наиболее простая форма релаксационных уравнений в адиабатических переменных для релаксации газовой смеси в больцмановском термостате в приближении одноквантовых переходов. Применение предлагаемых подходов иллюстрируется на простой модельной задаче о колебательной релаксации двухатомных гармонических молекул в больцмановском термостате.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры.— М.: Наука, 1980.
2. Дулов В. Г., Лукьянов Г. А. Газодинамика процессов истечения.— Новосибирск: Наука, 1984.
3. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М. Математическая теория горения и взрыва.— М.: Наука, 1980.
4. Kötake S., Glass I. I. Flows with nucleation and condensation // Progr. Aerospace Sci.— 1981.— V. 19, N 2/4.
5. Дубровский Г. В. Упрощенные кинетические подходы к динамике структурного релаксирующего газа // ЖТФ.— 1982.— Т. 52, № 10.
6. Васильев А. П., Дубровский Г. В., Стрельчя В. М. Приближенное аналитическое описание колебательной релаксации слабоангармонических осцилляторов // ПМТФ.— 1984.— № 5.
7. Дубровский Г. В., Стрельчя В. М. Релаксация ангармонических молекул // ПМТФ.— 1986.— № 3.
8. Стрельчя В. М. Аналитическое описание релаксационных процессов в свободных струях // ПМТФ.— 1987.— № 2.
9. Дубровский Г. В. Об одном аналитическом методе описания кинетических процессов в газодинамике // Изв. АН СССР. МЖГ.— 1987.— № 6.
10. Богданов А. В., Горбачев Ю. Е., Дубровский Г. В. и др. Теоретические модели релаксационной газодинамики и методы расчета неравновесных течений структурного газа. 1.— Л., 1983.— (Препр./ФТИ АН СССР; № 828).
11. Богданов А. В., Горбачев Ю. Е., Станкус Н. В. Полуаналитический метод исследования кинетики вращательно-неравновесных течений в струях и соплах // Тр. ИОФАН.— 1988.— Т. 12.

г. Санкт-Петербург

Поступила 21/IX 1989 г.,
в окончательном варианте — 26/XI 1990 г.