

## ПРОСТРАНСТВЕННО ОДНОРОДНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ МОЛЕКУЛ $CO$ С УЧЕТОМ РЕЗОНАНСНЫХ $VE$ -ОБМЕНОВ\*

*А. И. Мишина, Е. В. Кустова*

Санкт-Петербургский государственный университет,

Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

В данной работе исследуется колебательная релаксация молекул газа  $CO$  с возбужденными электронными уровнями. Учитываются три электронных терма; в системе происходят  $VV$ -обмены колебательной энергией внутри каждого электронного терма,  $VT$ -переходы колебательной энергии в поступательную и  $VE$ -обмены колебательной энергией между электронными термами. Начальное колебательное состояние газа является сильнонеравновесным. Подробно изучается влияние  $VE$ -обменов на процесс колебательной релаксации молекул газа  $CO$  для разных начальных распределений, в частности, распределений Тринора и Гордиеца, обобщенных на случай электронного возбуждения. Численно решается система уравнений поуровневой колебательной кинетики и газодинамики, записанная в нулевом приближении метода Энскога—Чепмена для пространственно-однородного случая. Были получены следующие результаты: если не учитывать  $VE$ -процессы, то происходит неверная оценка числовых плотностей для каждого электронного уровня, однако для основного электронного состояния ошибка незначительна; показано, что  $VE$ -обмены влияют на зависимость колебательной температуры от времени. Библиогр. 17 назв. Ил. 5.

*Ключевые слова:* колебательная релаксация, неравновесная кинетика, электронное возбуждение, поуровневое приближение,  $VE$ -обмены.

**1. Введение.** Изучение кинетики молекул газа  $CO$  важно для многих современных приложений, от экологических проблем, физики разрядов и лазеров, до входа в атмосферу Марса. Особенностью кинетики  $CO$  является наличие каналов колебательной релаксации, связанных с резонансными переходами между электронными термами. Необходимо отметить, что даже небольшая концентрация частиц с различными электронными состояниями может приводить к изменению излучения газа из нагретой области, что важно для интерпретации экспериментов.

Изучению колебательной релаксации в двухатомных газах посвящено большое количество работ [1–8]. Однако наибольшее внимание в литературе уделяется компонентам воздуха в основном электронном состоянии:  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $NO$ . Процессы обмена колебательной энергией в  $CO$  изучены довольно слабо; по этой теме можно указать лишь несколько работ [9–11].

В настоящей работе подробно рассматривается пространственно-однородная релаксация молекул газа  $CO$  с возбужденными колебательными и электронными уровнями в изолированной системе. При решении задачи используется наиболее строгая модель неравновесной газовой динамики — приближение поуровневой кинетики.

Задача о пространственно-однородной релаксации предполагает, что в начальный момент времени система выведена из равновесия; заселенности колебательных уровней описываются сильнонеравновесным распределением. Примерами такого начального состояния могут быть системы, выведенные из равновесия электрическим разрядом или накачкой энергии  $CO$ -лазером. В ходе работы проводились расчеты для

---

\*Работа выполнена при финансовой поддержке СПбГУ (проект 6.37.206.2016) и РФФИ (проект 15-08-03371).

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2017

различных начальных колебательно-неравновесных состояний газа  $CO$ : обобщенного неравновесного распределения Гринора и составного распределения по колебательно-электронным уровням. Неравновесное колебательное состояние обычно характеризуется перенаселенностью высших колебательных уровней. Этот процесс может регулироваться  $VE$ -обменами колебательной энергией между электронными термами.

**2. Постановка задачи.** В данной работе исследуется колебательная релаксация молекул газа  $CO$  с возбужденными электронными уровнями, находящимися в изолированной системе. Учитываются три электронных терма; в системе происходят  $VV$ -обмены колебательной энергией внутри каждого электронного терма,  $VT$ -переходы колебательной энергии в поступательную и  $VE$ -обмены колебательной энергией между электронными термами.

Рассмотрим процесс пространственно-однородной релаксации молекул  $CO$  в приближении поуровневой кинетики. Поуровневая модель справедлива, когда характерные времена  $VV$ -,  $VT$ - и  $VE$ -процессов много меньше характерного времени изменения макроскопических параметров газа  $\theta$ .

Для решения поставленной задачи необходимо разрешить систему уравнений для макропараметров, которая выводится из кинетического уравнения Больцмана [2]. Так как в нашем случае система изолированная, газ покоится, а релаксация пространственно однородная, то в нулевом приближении метода Энского—Чепмена система уравнений записывается в следующем виде:

$$\frac{dn_{ci}}{dt} = R_{ci}^{vibr}, \quad c = 1, \dots, L, \quad i = 0, \dots, L_c, \quad (1)$$

$$\frac{dE}{dt} = 0, \quad (2)$$

$$\rho = \rho_0, \quad (3)$$

где  $n_{ci}$  и  $E$  — макропараметры системы: заселенность колебательного уровня  $i$  электронного состояния  $c$  и полная энергия единицы массы соответственно;  $R_{ci}^{vibr}$  — релаксационные члены, характеризующие изменение заселенностей колебательных уровней молекул за счет  $VV$ -,  $VT$ - и  $VE$ -обменов. Для того чтобы разрешить эту систему уравнений, необходимо задать релаксационные члены  $R_{ci}^{vibr}$  в правой части уравнения (1) и полную энергию частиц.

**3. Молекулы газа  $CO$ . Энергия внутренних степеней свободы.** Каждая молекула может совершать различные виды движений и обладает поступательными и внутренними степенями свободы. При соударениях может происходить обмен энергией между частицами. Общая энергия  $\varepsilon$  молекулы газа может быть записана в виде

$$\varepsilon = \frac{mu^2}{2} + \varepsilon_{cij}^{int},$$

где первое слагаемое описывает поступательное движение частицы ( $m$  — масса молекулы,  $\mathbf{u}$  — ее скорость), а  $\varepsilon_{cij}^{int}$  — внутренняя энергия молекулы, находящейся на  $i$ -м колебательном,  $j$ -м вращательном и  $c$ -м электронном уровнях. Внутренняя энергия определяется следующим образом:

$$\varepsilon_{cij}^{int} = \varepsilon_{cij}^{vibr-el} + \varepsilon_{cij}^{rot},$$

где  $\varepsilon_{cij}^{vibr-el}$  — колебательно-электронная и  $\varepsilon_{cij}^{rot}$  — вращательная энергии частицы.

Как известно, еще Нильс Бор предположил, что молекула не может существовать в состояниях с произвольной энергией, а может находиться только в некоторых дискретных энергетических состояниях. Поэтому значения внутренней энергии частицы задаются дискретными величинами, определяющимися как набор собственных значений уравнения Шредингера. Более подробная информация о молекулярных энергетических спектрах дана в [12, 13]. В настоящей работе для двухатомной молекулы  $CO$  будет использована простейшая модель вращательного движения — модель жесткого ротатора. Данная модель предполагает независимость вращательной и колебательной энергий. Выражение для нахождения вращательных уровней энергии выглядит следующим образом:

$$\varepsilon_{cij}^{rot} = \varepsilon_j^c = \frac{j(j+1)h^2}{8\pi^2 I_c},$$

где  $I_c$  — момент инерции молекулы, находящейся на электронном уровне  $c$ , относительно оси вращения,  $h$  — постоянная Планка ( $h = 6,6261 \cdot 10^{-34}$  Дж · с).

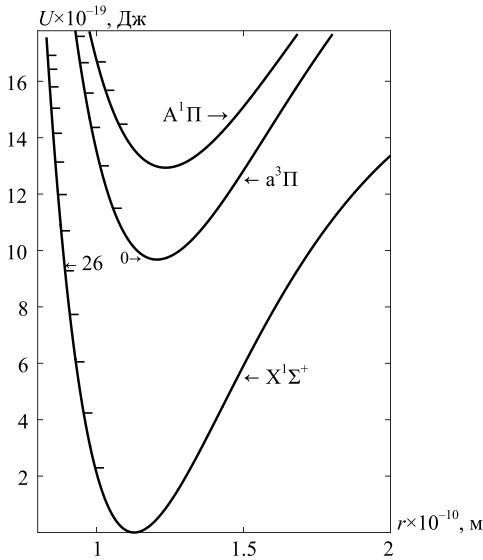


Рис. 1. Зависимость потенциальной энергии молекулы от межъядерного расстояния атомов.

Колебательно-электронная энергия молекулы обычно считается не зависящей от вращательного уровня:  $\varepsilon_{cij}^{vibr-el} = \varepsilon_{ci}$ . Для того чтобы найти  $\varepsilon_{ci}$ , необходимо рассмотреть строение молекулы  $CO$ , которое подробно описано в работе [14]. Основные электронные состояния атомов  $C(^3P) + O(^3P)$  могут привести к 18 возможным электронным состояниям  $CO$ , но только 8 из них реализуются на практике. В дальнейшем рассматриваются три наиболее важных состояния:  $X^1\Sigma^+$ ,  $a^3\Pi$  и  $A^1\Pi$ , электронные термы которых представлены на рис. 1. Для каждого электронного состояния нанесены стрихи, соответствующие отдельным колебательным уровням, а сами кривые моделируются с помощью потенциала Морзе

$$U(r) = D \left( 1 - e^{-\beta(r-r_e)} \right)^2 + T_e,$$

где  $D$  — энергия диссоциации молекул,  $(r - r_e)$  — изменение межъядерного расстояния относительно положения равновесия  $r_e$ ,  $\beta$  — параметр потенциала,  $T_e$  — элек-

тронная энергия. Потенциал Морзе позволяет учесть ангармоничность колебаний, и колебательно-электронную энергию молекулы можно записать следующим образом:

$$\varepsilon_{ci} = \varepsilon_c + \varepsilon_i^c = \varepsilon_c + \omega_e^c \left( i + \frac{1}{2} \right) - \omega_e^c x_e^c \left( i + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (4)$$

где  $\omega_e^c$  и  $x_e^c$  — спектроскопические постоянные,  $\varepsilon_c$  — энергия электронного уровня  $c$ .

В итоге выражение для внутренней энергии одной частицы переписывается в виде

$$\varepsilon_{cij} = \varepsilon_{ci} + \varepsilon_j^c = \varepsilon_c + \varepsilon_i^c + \varepsilon_j^c, \quad c = 1, \dots, L, \quad i = 0, \dots, L_c, \quad j = 0, \dots, M_c. \quad (5)$$

Число колебательных и вращательных уровней каждого электронного терма определяется так, чтобы суммарная энергия не превосходила энергию диссоциации. В данной работе:  $L = 3$ ,  $L_1 = 68$ ,  $L_2 = 34$ ,  $L_3 = 18$ .

**4. Полная энергия.** Полная средняя энергия частиц в расчете на единицу массы  $E$  выражается соотношением  $E = E_{tr} + E_{rot} + E_{vibr-el} + E_f$ , где  $E_{tr}$ ,  $E_{rot}$ ,  $E_{vibr-el}$ ,  $E_f$  — удельная поступательная, вращательная, колебательно-электронная энергии и энергия образования частиц соответственно. Для данной задачи справедливы формулы

$$\rho E_{tr} = \frac{3}{2} n k_b T, \quad \rho E_{rot} = n k_b T, \quad \rho E_{vibr-el} = \sum_{i,c} \varepsilon_{ci} n_{ci}, \quad \rho E_f = n \varepsilon_m,$$

где  $\rho = nm$  — массовая плотность,  $k_b$  — постоянная Больцмана,  $T$  — поступательно-вращательная температура газа,  $\varepsilon_m$  — энергия образования молекулы. В газе без химических реакций энергия образования  $\varepsilon_m = \text{const}$ , и поэтому она не появляется в уравнении (2).

В итоге выражение для полной энергии будет иметь вид

$$E = \frac{5}{2} \frac{k_b T}{m} + \frac{1}{\rho} \sum_c \sum_i \varepsilon_{ci} n_{ci} + \frac{\varepsilon_m}{m}. \quad (6)$$

**5. Релаксационные члены.** Релаксационные члены характеризуют изменение заселенностей колебательных уровней молекул за счет неупругих соударений, которые могут изменить колебательное состояние молекул. Выражение для  $R_{ci}^{vibr}$  при учете  $VV$ -,  $VT$ -,  $VE$ -переходов запишется следующим образом:

$$R_{ci}^{vibr} = R_{ci}^{VV} + R_{ci}^{VT} + R_{ci}^{VE}. \quad (7)$$

При  $VV$ -обменах происходит обмен колебательными энергиями молекул, находящихся в одном электронном состоянии. Рассматриваются одноквантовые  $VV$ -обмены:

$$CO(i) + CO(l-1) \Leftrightarrow CO(i-1) + CO(l),$$

где  $i$ ,  $(l-1)$  — номера колебательных уровней молекул до столкновения.

При  $VT$ -обменах молекула изменяет свою колебательную энергию, а у ее партнера меняется поступательная энергия:

$$CO(i) + M \Leftrightarrow CO(i-1) + M,$$

где партнер по столкновению  $M$  — молекула, которая может находиться в любом колебательно-электронном состоянии.

$VE$ -обмен описывает процесс, при котором происходит одновременное изменение электронного и колебательного состояний:

$$CO(c, i) + M \Leftrightarrow CO(d, l) + M,$$

$c$  — начальное электронное состояние молекулы,  $i$  — начальный колебательный уровень. В дальнейшем для каждого колебательно-электронного состояния частицы будут учитываться три различных  $VE$ -обмена: резонансный  $VE$ -процесс, который характеризуется минимумом дефекта энергии  $|\Delta\varepsilon^{vibr-el}| = |\varepsilon_{ci} - \varepsilon_{dk}|$ , и два процесса, близких к резонансному. Приведем пример таких обменов: рассмотрим колебательное состояние  $i = 26$  основного электронного уровня  $X^1\Sigma^+$ . Для данного колебательно-электронного состояния молекулы  $CO$  резонансным переходом является переход на нулевой колебательный уровень электронного состояния  $a^3\Pi$ , что хорошо видно на рис. 1. Значения колебательно-электронной энергии  $\varepsilon_{ci}$  для  $c = X^1\Sigma^+$ ,  $i = 26$ , и  $c = a^3\Pi$ ,  $i = 0$  оказываются близкими. Энергия  $|\Delta\varepsilon^{vibr-el}|$ , характеризующая столкновения молекул, приводящих к рассматриваемому переходу, оказывается минимальной. С увеличением  $|\Delta\varepsilon^{vibr-el}|$  вероятность  $VE$ -обменов резко уменьшается, что позволяет нам учитывать лишь ближайшие к резонансным обмены.

Здесь и в дальнейшем в записи релаксационных членов для  $VV$ - и  $VT$ -обменов индекс  $c$  будет опущен, так как данные процессы происходят внутри каждого электронного терма и не описывают переходы между ними. При этом следует отметить, что коэффициенты скорости  $VV$ - и  $VT$ -обменов  $k_{i,i-1}^{c,l,l+1}$ ,  $k_{i,i-1}^c$  зависят от электронного состояния  $c$ , а индекс опускается лишь из соображений упрощения записи. Релаксационные члены для описанных выше процессов выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned} R_{ci}^{VV} &= \sum_l \left( k_{i+1,i}^{l,l+1} n_{i+1} n_l + k_{i-1,i}^{l,l-1} n_{i-1} n_l \right) - \sum_l \left( k_{i,i+1}^{l+1,l} n_i n_{l+1} + k_{i,i-1}^{l-1,l} n_i n_{l-1} \right), \\ R_{ci}^{VT} &= n(k_{i+1,i} n_{i+1} + k_{i-1,i} n_{i-1} - k_{i,i+1} n_i - k_{i,i-1} n_i), \\ R_{ci}^{VE} &= n \sum_d \left( k_{l-1 \rightarrow i}^{d \rightarrow c} n_{d(l-1)} + k_{l \rightarrow i}^{d \rightarrow c} n_{dl} + k_{l+1 \rightarrow i}^{d \rightarrow c} n_{d(l+1)} - \right. \\ &\quad \left. - k_{i \rightarrow l-1}^{c \rightarrow d} n_{ci} - k_{i \rightarrow l}^{c \rightarrow d} n_{ci} - k_{i \rightarrow l+1}^{c \rightarrow d} n_{ci} \right), \end{aligned}$$

где  $k_{i,i-1}^{l,l+1}$ ,  $k_{i,i-1}$  и  $k_{i \rightarrow l}^{c \rightarrow d}$  — коэффициенты скорости соответствующих обменов.

Для нахождения коэффициентов скорости  $VV$ - и  $VT$ -обменов для каждого электронного терма были использованы формулы модели Делеона [9], которая является полумпирической моделью, относящейся только к молекулам  $CO$ . Коэффициент скорости  $VE$ -обмена моделируется с помощью функции Гаусса от изменения энергии, его выражение можно найти в работе [10].

Выражения, связывающие коэффициенты скорости прямых и обратных процессов, следуют из соотношений детального баланса после их осреднения с учетом максвелл-больцмановского распределения по скоростям и вращательным энергиям.

**6. Квазистационарные модели колебательной релаксации.** Рассмотрим некоторые квазистационарные модели колебательной релаксации, которые необходимо обобщить на случай газа с электронным возбуждением. Удобство многотемпературных квазистационарных моделей заключается в том, что заселенности колебательных уровней выражаются через небольшое количество макропараметров. Рассмотрим обобщенное распределение Тринора, которое является примером многотемпературной модели.

При выводе многотемпературных распределений предполагается, что часть обменов колебательной энергией идет быстрее, а часть — медленнее. Как известно из экспериментов [15], в газах с колебательным возбуждением близкий к резонансному обмен колебательной энергией между молекулами происходит значительно быстрее, чем переходы колебательной энергии в другие виды энергии и химические реакции. Для характерных времен релаксации выполняется следующее условие:

$$\tau_{tr} \lesssim \tau_{rot} < \tau_{VV} \ll \tau_{TRV} < \tau_{VE} < \tau_{react} \sim \theta, \quad (8)$$

где  $\tau_{tr}$ ,  $\tau_{rot}$  и  $\tau_{react}$  — соответственно времена релаксации поступательных, вращательных степеней свободы и время химической релаксации;  $\tau_{VV}$ ,  $\tau_{TRV}$  — средние времена  $VV$ -обменов колебательной энергией и  $TRV$ -переходов колебательной энергии в другие виды энергии.

Для условия (8) Тринором было получено выражение для заселенностей колебательных уровней основного электронного состояния молекул [16]. При учете электронного возбуждения в предположении, что  $VE$ -обмены являются медленными, распределение Тринора можно обобщить:

$$f_{cij}^{(0)} = \left( \frac{m}{2\pi k_b T} \right)^{3/2} s_{cij} \frac{n}{Z^{int}} \exp \left( -\frac{mc^2}{2k_b T} - \frac{\varepsilon_{cij}}{k_b T} - \theta_c i_c \right), \quad (9)$$

где  $T$  — температура газа,  $c$  — собственная скорость частицы,  $n$  — числовая плотность молекул,  $\varepsilon_{cij}$  — внутренняя энергия молекулы (5). Величина  $s_{cij} = s_c s_i^c s_j^{ci}$  называется статистическим весом и характеризует вырождение состояния молекулы с внутренней энергией  $\varepsilon_{cij}$ ;  $s_c$  — статистический вес электронных степеней свободы ( $s_{X^1\Sigma^+} = 1$ ,  $s_{a^3\Pi} = 6$ ,  $s_{A^1\Pi} = 2$ );  $s_i^c$  — колебательный статистический вес ( $s_i^c = 1$  для двухатомных молекул);  $s_j^{ci}$  — вращательный статистический вес ( $s_j^{ci} = s_j^c = 2j + 1$ );  $\theta_c$  — дополнительный параметр, который характеризует рассматриваемые  $VV$ -процессы;  $Z^{int}(T)$  — неравновесная статистическая сумма внутренних степеней свободы:

$$Z^{int} = \sum_{cij} s_{cij} \exp \left( -\frac{\varepsilon_{cij}}{k_b T} - \theta_c i_c \right).$$

Обобщим выражение для заселенностей колебательных уровней. Проблема состоит в том, что в газе с электронным возбуждением не удастся представить статистическую сумму внутренних степеней свободы  $Z^{int}(T)$  как произведение статистических сумм вращательной, колебательной и электронных мод. Запишем локально-равновесное максвелл-болцмановское распределение молекул по скоростям и вращательным энергиям в поуровневом приближении с учетом электронного возбуждения молекул:

$$f_{cij}^{(0)} = \left( \frac{m}{2\pi k_b T} \right)^{3/2} s_j^{ci} \frac{n_{ci}}{Z_{ci}^{rot}(T)} \exp \left( -\frac{mc^2}{2k_b T} - \frac{\varepsilon_j^c}{k_b T} \right), \quad (10)$$

где  $Z_{ci}^{rot}(T)$  — статистическая сумма вращательных степеней свободы:

$$Z_{ci}^{rot}(T) = \sum_j s_j^{ci} \exp \left( -\frac{\varepsilon_j^c}{k_b T} \right). \quad (11)$$

Для модели жесткого ротатора, когда вращательная и колебательная энергии независимы, вращательная статистическая сумма имеет следующий вид  $Z_{ci}^{rot} = Z_c^{rot} = 8\pi^2 I_c k_b T / (\sigma h^2)$ . Здесь  $\sigma$  — фактор симметрии ( $\sigma = 1$  для гетероядерных молекул),  $I_c$  — момент инерции молекулы, находящейся на электронном уровне  $c$ , относительно оси вращения.

Уравнения(9), (10) позволяют получить выражение для заселенности колебательного уровня  $i$  молекулы, находящейся на электронном уровне  $c$ :

$$n_{ci} = s_c s_i^c \frac{n Z_c^{rot}}{Z^{int}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{ci}}{k_b T} - \theta_c i_c\right).$$

Также можно ввести температуру первого колебательного уровня  $T_1^c$  для каждого электронного состояния  $c$ , аналогично тому, как это делалось для однокомпонентного газа без электронного возбуждения [16]. Положим

$$\theta_c = \frac{\varepsilon_{c1} - \varepsilon_{c0}}{k_b} \left(\frac{1}{T_1^c} - \frac{1}{T}\right). \quad (12)$$

С учетом уравнения (12) выражение для колебательных заселенностей примет вид

$$n_{ci} = s_c s_i^c \frac{n Z_c^{rot}}{Z^{int}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{ci}}{k_b T} - \frac{i_c \varepsilon_{c1} - i_c \varepsilon_{c0}}{k_b} \left(\frac{1}{T_1^c} - \frac{1}{T}\right)\right), \quad (13)$$

$$Z^{int} = \sum_{cij} s_{cij} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{cij}}{k_b T} - \frac{i_c \varepsilon_{c1} - i_c \varepsilon_{c0}}{k_b} \left(\frac{1}{T_1^c} - \frac{1}{T}\right)\right). \quad (14)$$

Формула (13) позволяет учитывать электронное возбуждение в неравновесном квазистационарном распределении Гринора. Особенностью обобщенного распределения Гринора является необходимость рассчитывать колебательно-электронную энергию  $\varepsilon_{ci}$  от минимального значения, а не от энергии нулевого колебательного уровня [16]. При отсчете энергии от нулевого колебательного уровня возникает сложность с пересчетом электронной составляющей  $\varepsilon_c$ , неявно содержащейся в формуле (13).

Мы рассмотрели функции распределения и уравнения для колебательных заселенностей при условии, что вероятность близких к резонансным  $VV$ -переходов колебательной энергии между молекулами значительно превосходит вероятности  $VT$ - и  $TRV$ -процессов в газах. При сильном колебательном возбуждении этому условию удовлетворяют не все вероятности колебательных переходов, и на разных группах колебательных уровней механизм обмена энергией при столкновениях оказывается различным. Вследствие такой ситуации мы получаем разные условия для характерных времен колебательной релаксации в зависимости от номера колебательного уровня [15]:

$$\tau_{VV'} \ll \tau_{VT} \sim \theta, \quad 0 \leq i \leq i_*, \quad (15)$$

$$\tau_{VV''} \ll \tau_{VT} \sim \theta, \quad i_* < i \leq i_{**}, \quad (16)$$

$$\tau_{VV} \sim \tau_{VT} \ll \theta, \quad i_{**} < i \leq L_c, \quad (17)$$

$VV'$  — нерезонансный обмен квантами, наиболее вероятный на нижних уровнях:

$$CO(i) + CO(k) \Leftrightarrow CO(i') + CO(k'), \quad i' = i \pm m, \quad k' = k \mp m.$$

На средних уровнях наиболее вероятным становится  $VV''$  обмен колебательными квантами между соседними уровнями:

$$CO(i) + CO(i \pm 1) \Leftrightarrow CO(i \pm 1) + CO(i).$$

Соотношение (15) задает уже известную нам функцию распределения (9) для нижних уровней,  $i_*$  — колебательный уровень, для которого распределение Тринора принимает минимальное значение. Уровень  $i_{**}$  определяется приближенно с учетом условия, что при  $i > i_{**}$  вероятности  $VV$ - и  $VT$ -процессов сравнимы по порядку величин. Условие (17), записанное для верхних колебательных уровней, задает распределение Больцмана. При соотношении характерных времен колебательной релаксации (15)–(17) функция распределения в нулевом приближении метода Энскога–Чепмена состоит из трех различных частей, соответствующих разным группам колебательных уровней [2].

**7. Результаты.** Для численного решения системы была написана программа в среде Matlab, для интегрирования использовался встроенный метод переменного порядка с адаптивным шагом интегрирования. В качестве начальных данных для системы (1)–(3) выбраны

$$T_0 = 4000 \text{ К}, \quad p_0 = 10^5 \text{ Па}, \quad n_0 = \frac{p^0}{k_b T^0} \text{ м}^{-3}.$$

Начальное колебательное состояние газа является сильнонеравновесным. В качестве такого начального распределения  $n_{ci}$  используем распределение Тринора, которое можно обобщить при учете электронного возбуждения в предположении, что  $VE$ -обмены являются медленными. Отличием данного распределения Тринора от аналогичного выражения, записанного без учета  $VE$ -процессов, является необходимость рассчитывать колебательно-электронную энергию  $\varepsilon_{ci}$  от минимального значения, а не от энергии нулевого колебательного уровня [16]. Также обобщенное на случай электронного возбуждения распределение Тринора позволяет ввести колебательную температуру  $T_1^c$  для каждого электронного терма; в нашем случае  $T_1^1 = T_1^2 = T_1^3 = 1000 \text{ К}$ .

На рис. 2 представлены заселенности колебательных состояний в зависимости от номера колебательного уровня в начальный момент времени и в моменты времени, когда система достигла квазиравновесия (относительное изменение параметров на каждом шаге не превышает  $1 \cdot 10^{-4}$ ) с учетом  $VE$ -процессов и без них. Полученные распределения сравниваются с равновесным больцмановским распределением с температурой  $T$ , равной температуре газа на последнем рассчитанном шаге.

Как можно заметить из графиков, равновесные заселенности колебательных уровней, рассчитанные с учетом  $VE$ -процессов, совпадают с распределением Больцмана. Если же  $VE$ -процессы не учитывать, то разница заселенностей колебательных состояний  $a^3\Pi$  и  $A^1\Pi$  значительна, хотя качественно внешний вид графиков совпадает. Такая ситуация логична,  $VE$ -процессы регулируют переход молекул из одного электронного состояния в другое, и общее количество молекул, находящихся на определенном электронном уровне  $n_c$ , может меняться. Не учитывая столкновения, приводящие к смене электронного состояния, мы фиксируем определенное начальное состояние заселенностей количества молекул, находящихся на каждом электронном уровне, что и приводит к ошибке. Для основного электронного состояния  $X^1\Sigma^+$  эта ошибка мала, и относительная разница между числом молекул для распределения Больцмана и числом молекул, полученным с помощью расчета без учета



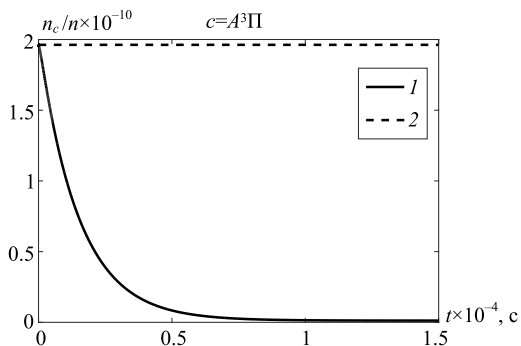
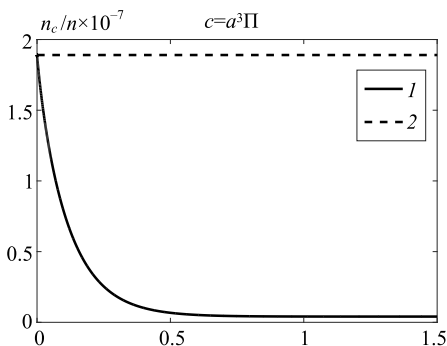
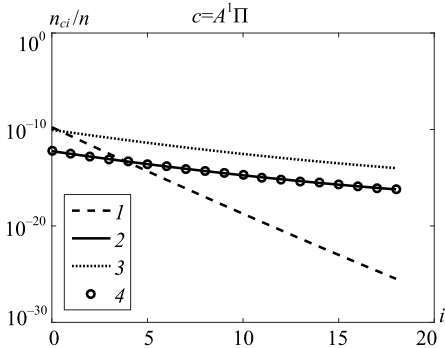
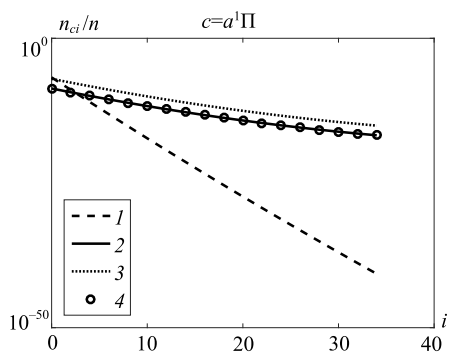
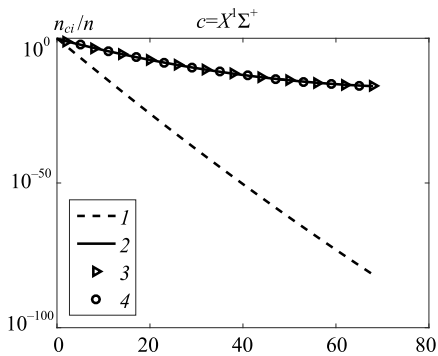


Рис. 3. Зависимость  $n_c/n$  от времени: 1 — с учетом  $VV$ -,  $VT$ - и резонансных  $VE$ -обменов, 2 — при учете только  $VV$ - и  $VT$ -процессов.

Рис. 2. Колебательное распределение каждого электронного термина: 1 — в начальный момент времени; 2 — с учетом  $VV$ -,  $VT$ - и резонансных  $VE$ -обменов; 3 — при учете только  $VV$ - и  $VT$ -процессов; 4 — локально-равновесное максвелл-болцмановское распределение с температурой газа  $T$ .

$VE$ -процессов, составляет  $10^{-5}\%$ . Но для  $a^3\Pi$  и  $A^1\Pi$  разница становится значительной, она достигает нескольких порядков, что можно увидеть на рис. 3, где показано изменение  $n_c/n$  от времени.

На рис. 4 представлены графики зависимости температуры газа  $T$  и колебательных температур  $T_1^c$  для каждого электронного уровня в зависимости от времени, где колебательная температура вычисляется по формуле  $T_1^c = \varepsilon_{c1} / [k_b \ln(n_{c0}/n_{c1})]$ .

Можно заметить, что колебательная температура  $T_1^c$  для электронных состояний  $a^3\Pi$  и  $A^1\Pi$  с течением времени ведет себя по-разному в случае учета резонансных  $VE$ -обменов и без них. Если переходы из одного электронного состояния в другое не учитываются, то  $T_1^c$  плавно растет до равновесной температуры, равной температуре газа  $T$ . При учете  $VE$ -обменов происходят переходы молекул с электронных

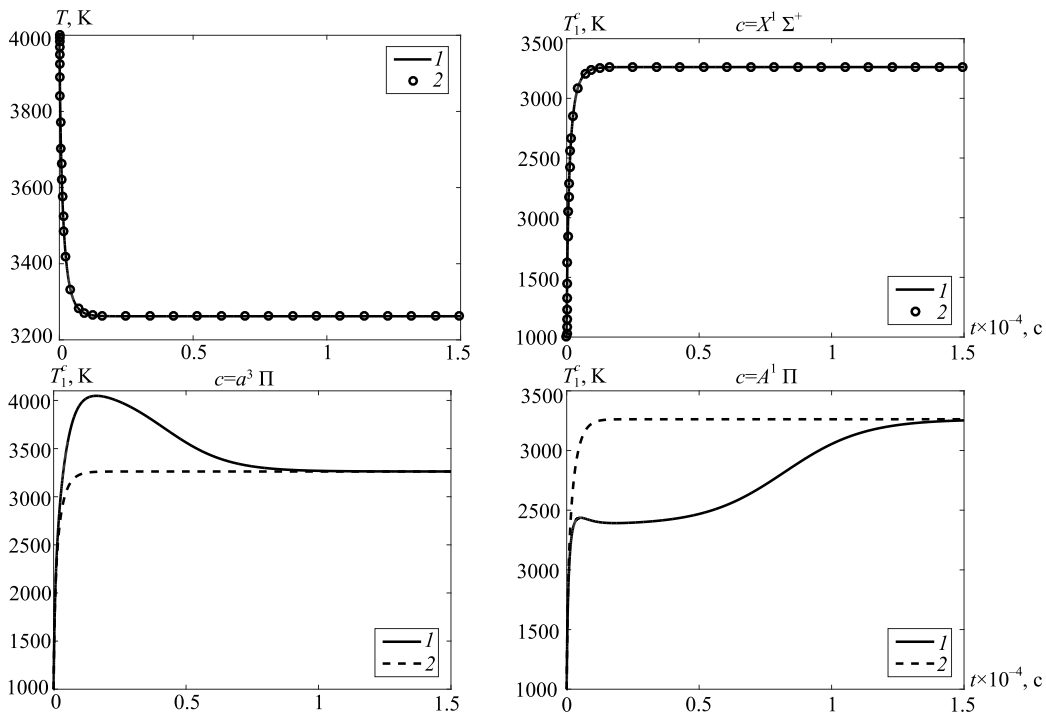


Рис. 4. Температура как функция  $t$ : 1 — с учетом  $VV$ -,  $VT$ - и резонансных  $VE$ -обменов, 2 — при учете только  $VV$ - и  $VT$ -процессов.

состояний  $a^3\Pi$  и  $A^1\Pi$  на основной электронный уровень  $X^1\Sigma^+$ , что и повлияло на зависимость колебательной температуры  $T_1^c$ . Также отметим, что  $VE$ -процессы значительно замедляют процесс релаксации, что явно прослеживается по двум нижним графикам на рис. 4.

Влияние  $VE$ -процессов на поведение колебательной температуры возбужденных электронных состояний проявляется в появлении немонотонной зависимости  $T_1^c(t)$ , однако на колебательную температуру основного электронного состояния  $X^1\Sigma^+$  и на температуру газа резонансные  $VE$ -процессы практически не влияют.

Рассмотрим, как ведет себя колебательное распределение при других начальных данных. Например, при выборе в качестве начального распределения составного сильнонеравновесного квазистационарного распределения (распределения Гордиеца) [17], обобщенного на случай электронного возбуждения:

$$T_0 = 1000 \text{ К}, \quad p_0 = 10^5 \text{ Па}, \quad n_0 = \frac{p^0}{k_b T^0} \text{ м}^{-3}, \quad (18)$$

$$T_1^1 = 5000 \text{ К}, \quad T_1^2 = 5500 \text{ К}, \quad T_1^3 = 6000 \text{ К}. \quad (19)$$

На рис. 5 представлены графики для заселенностей колебательных уровней каждого электронного состояния. Можно заметить, что мы получили ситуацию аналогичную той, что наблюдалась в первом случае. Вид графиков заселенностей колебательных уровней, находящихся на уровнях  $a^3\Pi$  и  $A^1\Pi$ , похож в случае учета резонансных  $VE$ -обменов, и без переходов между электронными термами, но числовые плотности  $n_c$  неверно оцениваются во втором случае.

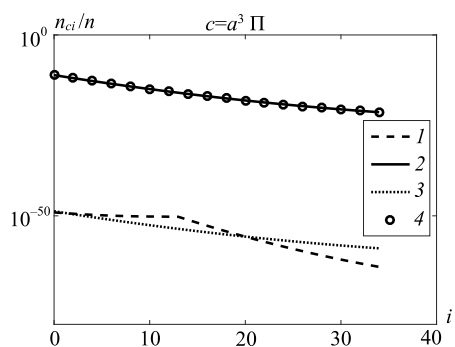
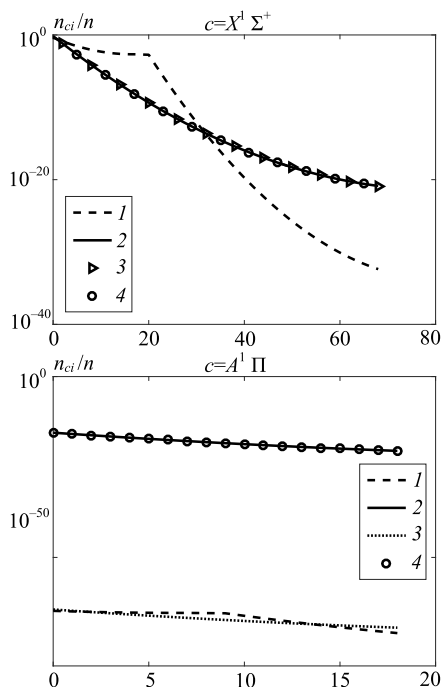


Рис. 5. Колебательное распределение каждого электронного термина: 1 — в начальный момент времени; 2 — с учетом  $VV$ -,  $VT$ - и резонансных  $VE$ -обменов; 3 — при учете только  $VV$ - и  $VT$ -процессов; 4 — локально-равновесное максвелл-болцмановское распределение с температурой газа  $T$ .

**8. Заключение.** В данной работе исследовалось влияние  $VE$ -обменов колебательной энергией между электронными терминами на процесс колебательной релаксации молекул газа  $CO$ . При решении системы (1)–(3), соответствующей пространственно-однородной релаксации газа с электронным возбуждением, находящегося в изолированной системе, были сделаны следующие выводы: если не учитывать  $VE$ -процессы, происходит неверная оценка числовых плотностей  $n_c$  для каждого электронного уровня, однако для основного электронного состояния  $X^1\Sigma^+$  ошибка незначительна; также  $VE$ -обмены влияют на зависимость колебательной температуры  $T_1^c$  от времени, при учете переходов молекул между электронными терминами поведение  $T_1^c(t)$  для возбужденных состояний становится немонотонным.

## Литература

1. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980. 512 с.
2. Нагнибеда Е. А., Кустова Е. В. Кинетическая теория процессов переноса и релаксации в потоках неравновесных реагирующих газов. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2003. 272 с.
3. Shizgal B., Lordet F. Vibrational nonequilibrium in a supersonic expansion with reactions: Application to  $O_2 - O$  // J. Chem. Phys. 1996. Vol. 104(10). P. 3579–3597.
4. Capitelli M., Armenise I., Gorse C. State-to-state approach in the kinetics of air components under re-entry conditions // J. Thermophys. Heat Transfer. 1997. Vol. 11, N 4. P. 570–578.
5. Adamovich I. V., Macheret S. O., Rich J. W., Treanor C. E. Vibrational Energy Transfer Rates Using a Forced Harmonic Oscillator Model // J. Thermophys. Heat Transfer. 1998. Vol. 12, N 1. P. 57–65.
6. Курнова О. В., Нагнибеда Е. А. О влиянии моделей обменных химических реакций на параметры течения воздуха за сильными ударными волнами // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 1. Математика. Механика. Астрономия, 2014. Т. 1(59), вып. 1. С. 124–133.
7. Kunova O., Naghibeda E. State-to-state description of reacting air flows behind shock waves // Chemical Physics. 2014. Vol. 441. P. 66–76.

8. Мишина Л. Д., Кустова Е. В. О влиянии многоквантовых обменов на газодинамические параметры в релаксационной зоне за ударной волной // Вестн. С.-Петербург. ун-та. Сер. 1. Математика. Механика. Астрономия, 2016. Т. 3(61), вып. 2. С. 300–308.
9. Deleon R., Rich J. W. Vibrational Energy Exchange Rates in Carbon Monoxide // Chem. Phys. 1986. Vol. 107(2). P. 283–292.
10. Chiroux de Gavelle de Roany A., Flament C., Rich J. W. et al. Strong Vibrational Nonequilibrium in Supersonic Nozzle Flows // AIAA Journal. 1983. Vol. 31(1). P. 119–128.
11. Aliat A., Chikhaoui A., Kustova E. V. Non-equilibrium kinetics of a radiative CO flow behind a shock wave // Phys. Review E. 2003. Vol. 68. P. 056306.
12. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: ИЛ, 1949. 648 с.
13. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. М.: ИЛ, 1949. 403 с.
14. Paul H. Krupenie. The Band Spectrum of Carbon Monoxide. Institute for Basic Standards National Bureau of Standards Washington, D.C. P. 95. 1966.
15. Гордиец Б. Ф., Мамедов Ш. С. Функция распределения и скорость релаксации колебательной энергии в системе ангармонических осцилляторов // Прикл. мех. и техн. физ. 1974. № 3. С. 13–22.
16. Treanor C. E., Rich J. W., Rehm R. G. Vibrational relaxation of anharmonic oscillators with exchange dominated collisions // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 48. P. 1798–1807.
17. Кустова Е. В. Кинетическая модель динамики молекулярного газа в сильнонеравновесных условиях // Вестн. С.-Петербург. ун-та. Сер. 1. Математика. Механика. Астрономия. 1995. Вып. 2. С. 60–65.

Статья поступила в редакцию 7 ноября 2016 г.; рекомендована в печать 22 декабря 2016 г.

#### Сведения об авторах

Мишина Алена Игоревна — аспирант; alena.i.mishina@gmail.com

Кустова Елена Владимировна — доктор физико-математических наук, профессор; e.kustova@spbu.ru

### SPATIALLY HOMOGENEOUS RELAXATION OF CO MOLECULES WITH RESONANT VE TRANSITIONS

Alena I. Mishina, Elena V. Kustova

St. Petersburg State University, Universitetskaya nab., 7–9, St. Petersburg, 199034, Russian Federation; alena.i.mishina@gmail.com, e.kustova@spbu.ru

In this paper we study vibrational relaxation of CO molecules with excited electronic states. We consider three electronic terms and account for VV exchanges of vibrational energy within each electronic term, VT transitions of vibrational energy into translational and VE exchange of vibrational energy between electronic terms. The initial vibrational state of the gas is strongly non-equilibrium. The effect of VE exchange on the vibrational relaxation of CO molecules is evaluated for different kinds of initial vibrational distributions, in particular, the Treanor and Gordiets ones generalized for gases with electronically excited states. The set of equations of state-to-state vibrational kinetics coupled to the gas-dynamic equations is solved numerically in the zero-order approximation of the Chapman-Enskog method for the case of spatially homogeneous relaxation. The following results were obtained: neglecting VE exchanges leads to an incorrect assessment of the numerical density for each electronic level, however, the error is small for the ground electronic state. It is shown that VE exchanges qualitatively affect the time dependence of the vibrational temperature. Refs 17. Figs 5.

*Keywords:* vibrational relaxation, non-equilibrium kinetics, electronic excitation, state-to-state approach, VE exchanges.

#### References

1. Gordiets B., Osipov A., Shelepin L., *Kinetic Processes in Gases and Molecular Lasers* (Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 1988).
2. Nagnibeda E. A., Kustova E. V., *Kinetic Theory of Transport Processes and Relaxation in Nonequilibrium Reacting Flows* (St. Petersburg, St. Petersburg University Press, 2003).
3. Shizgal B., Lordet F., “Vibrational nonequilibrium in a supersonic expansion with reactions: Application to O<sub>2</sub> – O”, *J. Chem. Phys.* **104**(10), 3579–3597 (1996).

4. Capitelli M., Armenise I., Gorse C., “State-to-state approach in the kinetics of air components under re-entry conditions”, *J. Thermophys. Heat Transfer* **11**(4), 570–578 (1997).
5. Adamovich I. V., Macheret S. O., Rich J. W., Treanor C. E., “Vibrational Energy Transfer Rates Using a Forced Harmonic Oscillator Model”, *J. Thermophys. Heat Transfer* **12**(1), 57–65 (1998).
6. Kunova O. V., Nagnibeda E. A., “On the influence of models of exchanging chemical reactions on parameters of flows behind strong shock waves”, *Vestnik SPbSU* issue 1, 124–133 (2014).
7. Kunova O., Nagnibeda E., “State-to-state description of reacting air flows behind shock waves”, *Chemical Physics* **441**, 66–76 (2014).
8. Mishin L. D., Kustova E. V., “On the Influence of Multi-Quantum Vibrational Transitions on Gas-Dynamic Parameters of Flows Behind Shock Waves”, *Vestnik SPbSU* issue 2, 300–308 (2016).
9. Deleon R., Rich J. W., “Vibrational Energy Exchange Rates in Carbon Monoxide”, *Chem. Phys.* **107**(2), 283–292 (1986).
10. Chiroux de Gavelle de Roany A., Flament C., Rich J. W. et al., “Strong Vibrational Nonequilibrium in Supersonic Nozzle Flows”, *AIAA Journal* **31**(1), 119–128 (1983).
11. Aliat A., Chikhaoui A., Kustova E. V., “Non-equilibrium kinetics of a radiative CO flow behind a shock wave”, *Phys. Review E* **68**, 056306 (2003).
12. Herzberg G., *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* (Van Nostrand, New York, 1951).
13. Herzberg G., *Molecular spectra and molecular structure. I. Spectra of Diatomic Molecules* (Van Nostrand, New York, 1950).
14. Paul H. Krupenie. *The Band Spectrum of Carbon Monoxide* (Institute for Basic Standards National Bureau of Standards Washington, D.C., p.95, 1966).
15. Gordiets B., Mamedov S., “Distribution function and vibrational energy relaxation rate in a system of anharmonic oscillators”, *Prikl. Mekh. Tekhn. Phys.* **3**, 13–22 (1974).
16. Treanor C. E., Rich J. W., Rehm R. G., “Vibrational relaxation of anharmonic oscillators with exchange dominated collisions”, *J. Chem. Phys.* **48**, 1798–1807 (1968).
17. Kustova E. V., “Kinetic model of molecular gas dynamics under strongly non-equilibrium conditions”, *Vestnik SPbSU* issue 2, 60–65 (1995).

**Для цитирования:** Мишина А. И., Кустова Е. В. Пространственно однородная релаксация молекул CO с учетом резонансных VE-обменов // Вестник СПбГУ. Математика. Механика. Астрономия. 2017. Т. 4 (62). Вып. 2. С. 310–322. DOI: 10.21638/11701/spbu01.2017.215

**For citation:** Mishina A. I., Kustova E. V. Spatially homogeneous relaxation of CO molecules with resonant VE transitions. *Vestnik SPbSU. Mathematics. Mechanics. Astronomy*, 2017, vol. 4 (62), issue 2, pp. 310–322. DOI: 10.21638/11701/spbu01.2017.215