

## РЕЛАКСАЦИЯ, РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЗВУКА И ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГАЗАХ

М. Я. АЛИЕВСКИЙ

(Свердловск)

Для молекулярного газа с учетом вращательных и колебательных степеней свободы молекул получена система уравнений, описывающая слабонераспределенные состояния с характерными длиной и временем порядка длины и времени вращательной и колебательной релаксации. Из решений этой системы, описывающих распространение звука и процессы переноса, найдены и проанализированы коэффициент поглощения и дисперсия скорости звука, коэффициенты переноса, в частности коэффициент теплопроводности, а также выражение для полного тензора давлений.

В работе [1] развита кинетическая теория молекулярных газов с внутренними степенями свободы на основе метода, использующего разложение функции распределения в ряд по системе ортогональных полиномов. Этим методом получена система уравнений, позволяющая описывать слабонераспределенные состояния, характерные длина и время которых соизмеримы с длиной и временем релаксационных процессов, протекающих в молекулярном газе. В данной работе эта теория обобщается на случай двух видов внутренних движений молекул, которые интерпретируются как вращения и колебания. Теория может быть применена как к двухатомным, так и многоатомным молекулярным газам, если в последних возбуждена только одна внутримолекулярная колебательная частота, т. е. температура не превышает значений, соответствующих энергии наименьшего колебательного кванта. Благодаря введению еще одного вида внутренних степеней свободы оказывается возможным изучить слабонераспределенные состояния одного и того же молекулярного газа в широком диапазоне значений линейного и временного масштабов этих состояний. В частности, можно рассмотреть распространение звука в широком диапазоне частот, включая область ультразвука, где поглощение и дисперсия определяются поступательными и вращательными степенями свободы, а также область низких звуковых частот, где определяющей является колебательная релаксация. Могут быть найдены непериодические решения системы уравнений, обобщающей аналогичную систему в [1], а именно решения, описывающие процессы переноса. Соответствующие им состояния характеризуются масштабами пространственно-временных изменений, которые, как и в случае звука, велики по сравнению с длиной и временем свободного пробега, но могут принимать значения порядка длины и времени вращательной или колебательной релаксации. Это приводит к появлению в диагональной части тензора давлений «релаксационных» членов, не содержащих градиентов и явно зависящих от координат и времени.

1. Уравнения для макроскопических параметров газа. Состояние молекулярного газа будем описывать функцией распределения  $f_{ij} \equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, E_i^{(r)}, E_j^{(v)}, i)$ , где  $E_i^{(r)}$ ,  $E_j^{(v)}$  — энергии  $i$ -го вращательного и  $j$ -го колебательного уровней. Индексы  $(r)$  и  $(v)$  носят пока формальный характер, так как изложенная в этом разделе теория справедлива для произвольных двух видов внутреннего движения молекул (например, для двух внутримолекулярных колебаний с разными частотами). В дальнейшем после перехода

к макроскопическому описанию неравновесного состояния теория будет развита для газов, в которых возбуждены вращения молекул и внутримолекулярные колебания с одной частотой.

Кинетическое уравнение для  $f_{ij}$  является частным случаем уравнения, записанного в [2], где под  $i$  подразумевается набор квантовых чисел. Его решение будем искать в виде тройного ряда по неприводимым тензорным полиномам Эрмита,  $H_{l_1 \dots l_m}^{(mn)}(\mathbf{v})$  и полиномам  $P^{(q)}(E_i^{(r)})$ ,  $P^{(q)}(E_j^{(v)})$ , записанным для каждого вида внутренней энергии [3]. Коэффициенты разложения в соответствии с условиями ортогональности для полиномов можно выразить через моменты функции распределения, из которых определенный физический смысл имеет 21 момент, а именно

$$\begin{aligned} n &= \sum_i \sum_j \int f_{ij} d\mathbf{c}, & n\mathbf{u} &= \sum_i \sum_j \int \mathbf{v} f_{ij} d\mathbf{c} \quad (\mathbf{c} = \mathbf{v} - \mathbf{u}) \\ nE^{(t)} &= \sum_i \sum_j \int \frac{mc^2}{2} f_{ij} d\mathbf{c}, & nE^{(r)} &= \sum_i \sum_j \int E_i^{(r)} f_{ij} d\mathbf{c} \\ nE^{(v)} &= \sum_i \sum_j \int E_j^{(v)} f_{ij} d\mathbf{c}, & P_{ls} &= m \sum_i \sum_j \int c_l c_s f_{ij} d\mathbf{c} \quad (1.1) \\ \mathbf{q}^{(t)} &= \sum_i \sum_j \int \frac{mc^2}{2} \mathbf{c} f_{ij} d\mathbf{c}, & \mathbf{q}^{(r)} &= \sum_i \sum_j \int E_i^{(r)} \mathbf{c} f_{ij} d\mathbf{c} \\ \mathbf{q}^{(v)} &= \sum_i \sum_j \int E_j^{(v)} \mathbf{c} f_{ij} d\mathbf{c} \end{aligned}$$

Здесь  $m$  — масса молекулы,  $n$ ,  $\mathbf{u}$  — плотность и скорость газа,  $P_{ls}$  — тензор давлений,  $E^{(t)}$ ,  $E^{(r)}$ ,  $E^{(v)}$ ,  $\mathbf{q}^{(t)}$ ,  $\mathbf{q}^{(r)}$ ,  $\mathbf{q}^{(v)}$  — средние энергии и потоки тепла, соответствующие поступательным, вращательным и колебательным степеням свободы молекул.

В приближении 21 момента для функции распределения имеем

$$\begin{aligned} f_{ij} &= f_{ij}^{(0)} \left[ 1 + \frac{1}{3} \frac{\Delta E^{(t)}}{kT} (\xi^2 - 3) + \frac{\Delta E^{(r)}}{c_r T} (\varepsilon_i^{(r)} - \langle \varepsilon^{(r)} \rangle) + \right. \\ &+ \frac{\Delta E^{(v)}}{c_v T} (\varepsilon_j^{(v)} - \langle \varepsilon^{(v)} \rangle) + \frac{\pi_{ls}}{2p} \left( \xi_l \xi_s - \frac{1}{3} \delta_{ls} \xi^2 \right) + \frac{1}{5} \left( \frac{m}{kT} \right)^{1/2} \times \\ &\times \frac{q_l^{(t)} \xi_l}{p} (\xi^2 - 5) + \left( \frac{m}{kT} \right)^{1/2} \frac{q_l^{(r)} \xi_l}{nc_r T} (\varepsilon_i^{(r)} - \langle \varepsilon^{(r)} \rangle) + \\ &\left. + \left( \frac{m}{kT} \right)^{1/2} \frac{q_l^{(v)} \xi_l}{nc_v T} (\varepsilon_j^{(v)} - \langle \varepsilon^{(v)} \rangle) \right] \quad (1.2) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} f_{ij}^{(0)} &= n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} Q_r^{-1} Q_v^{-1} \exp \left( -\frac{1}{2} \xi^2 - \varepsilon_i^{(r)} - \varepsilon_j^{(v)} \right) \\ \xi &= (m/kT)^{1/2} \mathbf{c}, \quad \varepsilon_i^{(r)} = (E_i^{(r)}/kT), \quad \varepsilon_j^{(v)} = (E_j^{(v)}/kT) \quad (1.3) \\ Q_r &= \sum_i \exp(-\varepsilon_i^{(r)}), \quad Q_v = \sum_j \exp(-\varepsilon_j^{(v)}) \end{aligned}$$

При этом  $\pi_{i_s}$  определяется соотношением

$$P_{i_s} = [p + (2/3)n\Delta E^{(t)}]\delta_{i_s} + \pi_{i_s} \quad (1.4)$$

а остальные величины — формулами

$$\begin{aligned} \Delta E^{(t)} &= E^{(t)} - E_0^{(t)}, & \Delta E^{(r)} &= E^{(r)} - E_0^{(r)}, & \Delta E^{(v)} &= E^{(v)} - E_0^{(v)} \\ nE_0^{(t)} &= (3/2)p = (3/2)nkT, & E_0^{(r)} &= \langle \varepsilon^{(r)} \rangle kT, & E_0^{(v)} &= \langle \varepsilon^{(v)} \rangle kT \\ c_r &= (\partial E_0^{(r)} / \partial T)_v = k(\langle \varepsilon^{(r)2} \rangle - \langle \varepsilon^{(r)} \rangle^2) \\ c_v &= (\partial E_0^{(v)} / \partial T)_v = k(\langle \varepsilon^{(v)2} \rangle - \langle \varepsilon^{(v)} \rangle^2) \end{aligned} \quad (1.5)$$

Символ  $\langle \dots \rangle$  означает усреднение с бoльцмановским множителем

$$(Q_r Q_v)^{-1} \exp(-\varepsilon_i^{(r)} - \varepsilon_j^{(v)})$$

Функция распределения (1.2) удовлетворяет обычным условиям, связывающим равновесные и неравновесные значения плотности, скорости и средней энергии  $E = E^{(t)} + E^{(r)} + E^{(v)}$ ; последнее, в частности, связывает температуру  $T$  со средней энергией и несколько отличается от приведенного в [1], именно

$$\sum_i \sum_j \int \left( \frac{mc^2}{2} + E_i^{(r)} + E_j^{(v)} \right) f_{ij} dc = \sum_i \sum_j \int \left( \frac{mc^2}{2} + E_i^{(r)} + E_j^{(v)} \right) f_{ij}^{(0)} dc$$

Использование формулы (1.2) для функции распределения соответствует приближенному описанию неравновесного состояния молекулярного газа при помощи величин  $\rho = mn$ ,  $u$ ,  $T$ ,  $\Delta E^{(t)}$ ,  $\Delta E^{(r)}$ ,  $\Delta E^{(v)}$ ,  $\pi_{i_s}$ ,  $q^{(t)}$ ,  $q^{(r)}$ ,  $q^{(v)}$ , которые выражаются через моменты (1.1). Из (1.6) вытекает

$$\Delta E^{(t)} + \Delta E^{(r)} + \Delta E^{(v)} = 0 \quad (1.7)$$

поэтому число независимых макроскопических параметров, как и число независимых моментов, равно 21, что соответствует 17 моментам в [1] и приближению 13 моментов Грэда для одноатомных газов [4].

Замкнутая система уравнений для этих параметров строится, как и в [1], умножением кинетического уравнения [2] (где индекс  $i$  надо заменить индексами  $i, j$ ) на произведения полиномов

$$H_{i_1 \dots i_m}^{(m,n)}(\xi) P^{(r)}(\varepsilon_i^{(r)}) P^{(v)}(\varepsilon_j^{(v)})$$

которые сохранены в разложении (1.2) с последующим интегрированием по скоростям и суммированием по индексам  $i, j$ . В остальном процедура не отличается от использованной в [1], причем для линеаризации правых частей достаточно предположения о слабой неравновесности изучаемых состояний. Окончательно имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_i}{\partial x_i} &= 0, & \rho \frac{du_i}{dt} + \frac{\partial P_{i_s}}{\partial x_s} &= 0 \\ nc_v \frac{dT}{dt} + P_{i_s} \frac{\partial u_i}{\partial x_s} + \frac{\partial q_i}{\partial x_i} &= 0 \end{aligned} \quad (1.8)$$

$$\frac{d\Delta E^{(r)}}{dt} - \frac{c_r}{nc_v} P_{1s} \frac{\partial u_l}{\partial x_s} + \frac{1}{n} \left( \frac{\partial q_l^{(r)}}{\partial x_l} - \frac{c_r}{c_v} \frac{\partial q_l}{\partial x_l} \right) = -v_{rr} \Delta E^{(r)} - v_{rv} \Delta E^{(v)} \quad (1.9)$$

$$\frac{d\Delta E^{(v)}}{dt} - \frac{c_v}{nc_v} P_{1s} \frac{\partial u_l}{\partial x_s} + \frac{1}{n} \left( \frac{\partial q_l^{(v)}}{\partial x_l} - \frac{c_v}{c_v} \frac{\partial q_l}{\partial x_l} \right) = -v_{vr} \Delta E^{(r)} - v_{vv} \Delta E^{(v)}$$

$$\frac{d\pi_{1s}}{dt} + \frac{4}{5} \left\{ \frac{\partial q_l^{(t)}}{\partial x_s} \right\} + 2 \left\{ \pi_{1k} \frac{\partial u_k}{\partial x_s} \right\} + \pi_{1s} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} + \quad (1.10)$$

$$+ (4/3) n \Delta E^{(t)} \varepsilon_{1s} + 2p\varepsilon_{1s} = -p\pi_{1s}$$

$$\frac{dq_l^{(t)}}{dt} + \frac{7}{5} q_s^{(t)} \frac{\partial u_l}{\partial x_s} + \frac{2}{5} q_s^{(t)} \frac{\partial u_s}{\partial x_l} + \frac{7}{5} q_l^{(t)} \frac{\partial u_s}{\partial x_s} + \frac{\partial}{\partial x_s} \frac{kT}{m} \pi_{1s} +$$

$$+ \frac{5}{3} \frac{\partial}{\partial x_l} \frac{kT}{m} n \Delta E^{(t)} + \frac{5}{2} P_{1s} \frac{\partial}{\partial x_s} \frac{kT}{m} - \frac{\pi_{1s}}{\rho} \frac{\partial P_{1k}}{\partial x_k} - \frac{5}{3} \frac{\Delta E^{(t)}}{m} \frac{\partial P_{1s}}{\partial x_s} =$$

$$= -\frac{5}{2} \frac{k}{m} p^2 \left( b \frac{q_l^{(t)}}{p} + b_r' \frac{q_l^{(r)}}{nc_r T} + b_v' \frac{q_l^{(v)}}{nc_v T} \right)$$

$$\frac{dq_l^{(r)}}{dt} + q_s^{(r)} \frac{\partial u_l}{\partial x_s} + q_l^{(r)} \frac{\partial u_s}{\partial x_s} + \frac{\partial}{\partial x_l} \frac{kT}{m} n \Delta E^{(r)} + P_{1s} \frac{c_r}{m} \frac{\partial T}{\partial x_s} - \quad (1.11)$$

$$- \frac{\Delta E^{(r)}}{m} \frac{\partial P_{1s}}{\partial x_s} = -\frac{k}{m} p^2 \left( g_r \frac{q_l^{(t)}}{p} + g_r' \frac{q_l^{(r)}}{nc_r T} + g_{rv}' \frac{q_l^{(v)}}{nc_v T} \right)$$

$$\frac{dq_l^{(v)}}{dt} + q_s^{(v)} \frac{\partial u_l}{\partial x_s} + q_l^{(v)} \frac{\partial u_s}{\partial x_s} + \frac{\partial}{\partial x_l} \frac{kT}{m} n \Delta E^{(v)} + P_{1s} \frac{c_v}{m} \frac{\partial T}{\partial x_s} -$$

$$- \frac{\Delta E^{(v)}}{m} \frac{\partial P_{1s}}{\partial x_s} = -\frac{k}{m} p^2 \left( g_v \frac{q_l^{(t)}}{p} + g_{vr}' \frac{q_l^{(r)}}{nc_r T} + g_v' \frac{q_l^{(v)}}{nc_v T} \right)$$

Здесь использованы следующие обозначения:

$$(d/dt) = (\partial/\partial t) + u_l(\partial/\partial x_l), \quad \varepsilon_{1s} = (\partial u_l/\partial x_s)$$

$$\{A_{1s}\} = (1/2)(A_{1s} + A_{s1}) - (1/3)\delta_{1s}A_{kk}$$

Полная теплоемкость при постоянном объеме  $c_v$  и полный тепловой поток  $q$  равны соответственно

$$c_v = (3/2)k + c_r + c_v, \quad q = q^{(t)} + q^{(r)} + q^{(v)}$$

Производные  $du_l/dt$ ,  $dT/dt$  исключены из уравнений (1.9), (1.11) с помощью (1.8), а величина  $\Delta E^{(t)}$  из уравнений (1.9) — с помощью (1.7).

Коэффициенты в правых частях уравнений (1.9) — (1.11) удобно выразить через величины размерности обратного времени

$$v_{rr} = \tau_r'^{-1} + (1/3)(c_r c_v / k^2) \tau_{rv}^{-1}$$

$$v_{rv} = (2/3)(c_r / k) \tau_r^{-1} + (1/3)(c_r / k) [(c_v - c_r) / k] \tau_{rv}^{-1}$$

$$v_{vr} = (2/3) (c_v/k) \tau_v^{-1} + (1/3) (c_v/k) [(c_v - c_v)/k] \tau_{rv}^{-1} \quad (1.12)$$

$$v_{vv} = \tau_v'^{-1} + (1/3) (c_r c_v/k^2) \tau_{rv}^{-1}$$

$$a = (p\tau_\eta)^{-1} \quad (1.13)$$

$$b = (m/kp) [(4/15)\tau_\eta^{-1} + (2/9) (c_r/k) \tau_r^{-1} + (2/9) (c_v/k) \tau_v^{-1} + (2/9) (c_r c_v/k^2) \tau_{rv}^{-1}]$$

$$b_r' = g_r = -(1/3) (m/kp) (c_r/k) [\tau_r^{-1} + (1/2) (c_v/k) \tau_{rv}^{-1}]$$

$$b_v' = g_v = -(1/3) (m/kp) (c_v/k) [\tau_v^{-1} + (1/2) (c_r/k) \tau_{rv}^{-1}]$$

$$g_r' = (m/kp) (c_r/k) [\tau_{Dr}^{-1} + (1/2) \tau_r^{-1}]$$

$$g_v' = (m/kp) (c_v/k) [\tau_{Dv}^{-1} + (1/2) \tau_v^{-1}] \quad (1.14)$$

$$g_{rv}' = g_{vr}' = (m/kp) (c_r c_v/k^2) [\tau_{Drv}^{-1} + (1/4) \tau_{rv}^{-1}]$$

причем

$$\tau_r'^{-1} = (2/3) [(c_v - c_v)/k] \tau_r^{-1} = (4/3) [(c_v - c_v)/c_r] n\Omega_r$$

$$\tau_v'^{-1} = (2/3) [(c_v - c_r)/k] \tau_v^{-1} = (4/3) [(c_v - c_r)/c_v] n\Omega_v$$

$$\tau_{rv}^{-1} = 4(k^2/c_r c_v) n\Omega_{rv} \quad (1.15)$$

$$\tau_\eta^{-1} = (8/3) n\Omega_\eta, \quad \tau_{Dr}^{-1} = (8/3) n\Omega_{Dr}$$

$$\tau_{Dv}^{-1} = (8/3) n\Omega_{Dv}, \quad \tau_{Drv}^{-1} = (8/3) (k^2/c_r c_v) n\Omega_{Drv}$$

Величины  $\Omega$  имеют вид

$$\Omega_r = \langle \Delta \varepsilon^{(r)2} \rangle_c, \quad \Omega_v = \langle \Delta \varepsilon^{(v)2} \rangle_c$$

$$\Omega_\eta = \langle \zeta^4 - \zeta^2 \zeta'^2 \cos^2 \chi - (1/8) (\Delta \varepsilon^{(r)} + \Delta \varepsilon^{(v)})^2 \rangle_c \quad (1.16)$$

$$(c_r/k) \Omega_{Dr} = \langle (\varepsilon_i^{(r)} - \langle \varepsilon^{(r)} \rangle) [\zeta^2 (\varepsilon_i^{(r)} - \varepsilon_{i_1}^{(r)}) - \zeta \zeta' (\varepsilon_i^{(r)} - \varepsilon_{i_1}^{(r)}) \cos \chi] \rangle_c$$

$$(c_v/k) \Omega_{Dv} = \langle (\varepsilon_j^{(v)} - \langle \varepsilon^{(v)} \rangle) [\zeta^2 (\varepsilon_j^{(v)} - \varepsilon_{j_1}^{(v)}) - \zeta \zeta' (\varepsilon_j^{(v)} - \varepsilon_{j_1}^{(v)}) \cos \chi] \rangle_c$$

$$\Omega_{Drv} = \langle (\varepsilon_i^{(r)} - \langle \varepsilon^{(r)} \rangle) [\zeta^2 (\varepsilon_j^{(v)} - \varepsilon_{j_1}^{(v)}) - \zeta \zeta' (\varepsilon_j^{(v)} - \varepsilon_{j_1}^{(v)}) \cos \chi] \rangle_c$$

а символом  $\langle \dots \rangle_c$  обозначена операция усреднения по всем столкновениям

$$\langle F \rangle_c = \left( \frac{kT}{\pi m} \right)^{1/2} Q_r^{-1} Q_v^{-1} \sum_{ii', j_1 j_1'} \sum_0^\infty \int_0^{2\pi} d\zeta \int_0^\pi d\varphi \int \sin \chi d\chi \times \quad (1.17)$$

$$\times F \zeta^3 \exp(-\zeta^2 - \varepsilon_i^{(r)} - \varepsilon_{i_1}^{(r)} - \varepsilon_j^{(v)} - \varepsilon_{j_1}^{(v)}) I_{ii', j_1 j_1'}^{i' i_1' j_1' j_1'}(g, \chi)$$

Здесь  $I_{ii', j_1 j_1'}^{i' i_1' j_1' j_1'}(g, \chi)$  — дифференциальное сечение рассеяния, сопровождающегося переходами сталкивающихся молекул по вращательному спектру с уровней  $i, i_1$  на уровни  $i', i_1'$ , а по колебательному спектру — с уровней  $j, j_1$  на уровни  $j', j_1'$ ;  $g = |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|$  — относительная скорость сталкивающихся молекул;  $\varphi$  и  $\chi$  — азимутальный и полярный углы, описывающие ориентацию  $g'$  относительно  $g$ ; штрихами обозначены величины после столкновения; наконец, безразмерные величины  $\zeta, \zeta', \Delta \varepsilon^{(r)}, \Delta \varepsilon^{(v)}$  определены соотношениями

$$\zeta = (m/4kT)^{1/2} g, \quad \zeta'^2 = \zeta^2 - \Delta \varepsilon^{(r)} - \Delta \varepsilon^{(v)}$$

$$\Delta \varepsilon^{(r)} = \varepsilon_{i'}^{(r)} + \varepsilon_{i_1'}^{(r)} - \varepsilon_i^{(r)} - \varepsilon_{i_1}^{(r)}, \quad \Delta \varepsilon^{(v)} = \varepsilon_{j'}^{(v)} + \varepsilon_{j_1'}^{(v)} - \varepsilon_j^{(v)} - \varepsilon_{j_1}^{(v)}$$

2. Релаксационные процессы. Однородное решение уравнений (1.8) — (1.11) описывает релаксацию неравновесных параметров газа к нулю при постоянных значениях  $\rho$ ,  $u$ ,  $T$ , что позволяет установить смысл некоторых времен, введенных в (1.12) — (1.14). В частности, из (1.4), (1.10), (1.13) следует, что в однородном состоянии недиагональная часть тензора давлений (тензор вязких напряжений  $\pi_{ls}$ ) экспоненциально убывает со временем с декрементом  $\tau_v^{-1}$ . Релаксация теплового потока  $q$  в соответствии с (1.11), (1.14) происходит сложным образом и не представляет самостоятельного интереса (см. также [1]).

Наибольший интерес представляет собой релаксация неравновесной добавки к диагональной части тензора давлений,  $(2/3)n\Delta E^{(t)}$ , которая в соответствии с (1.7) выражается через  $\Delta E^{(r)}$ ,  $\Delta E^{(v)}$ . Будем считать индекс  $(r)$  относящимся к вращательным, а индекс  $(v)$  — к колебательным степеням свободы. Тогда, в частности,  $c_r$ ,  $c_v$  — вклады в теплоемкость вращательных и колебательных степеней свободы, которые можно рассчитать по формулам равновесной теории, приведенным, например, в [5]. Частоты  $\tau_r^{-1}$ ,  $\tau_v^{-1}$ ,  $\tau_{rv}^{-1}$  характеризуют соответственно столкновения с вращательными переходами сталкивающихся молекул ( $\Delta\epsilon^{(r)} \neq 0$ ), гораздо более редкие столкновения с колебательными переходами ( $\Delta\epsilon^{(v)} \neq 0$ ) и еще более редкие столкновения, сопровождающиеся переходами как по вращательному, так и по колебательному спектрам ( $\Delta\epsilon^{(r)} \neq 0$ ,  $\Delta\epsilon^{(v)} \neq 0$ ). Исходя из этих соображений, а также из расчетов времен  $\tau_r$ ,  $\tau_v$  для конкретных моделей вращающихся и колеблющихся молекул [6], примем, что времена  $\tau_r$ ,  $\tau_v$ ,  $\tau_{rv}$  связаны соотношением

$$\tau_r \ll \tau_v \ll \tau_{rv} \quad (2.1)$$

Опуская в (1.12) члены, содержащие  $\tau_{rv}^{-1}$ , и сохраняя при расчетах члены, линейные по  $\tau_r/\tau_v$ , из уравнений (1.9) в однородном случае получим, что  $\Delta E^{(t)}$ ,  $\Delta E^{(r)}$ ,  $\Delta E^{(v)}$  можно записать в виде линейных комбинаций величин  $\Delta E_r'$ ,  $\Delta E_v'$ , которые экспоненциально убывают с декрементами

$$\tau_r''^{-1} = [1 + \beta(\tau_r'/\tau_v')] \tau_r'^{-1}$$

$$\tau_v''^{-1} = (1 - \beta) \tau_v'^{-1} = [c_v / (c_v - c_v)] \tau_v'^{-1} \quad (2.2)$$

$$\beta = [c_r c_v / (c_v - c_r) (c_v - c_v)] \quad (2.3)$$

В соответствии с формулами равновесной теории для  $c_r/k$ ,  $c_v/k$  [5] отношение  $\beta$  заметно меньше единицы в достаточно широком интервале температур вплоть до  $T \sim (\hbar\omega_k/k)$ , где  $\hbar\omega_k$  — колебательный квант. Поэтому при таких температурах имеем

$$\Delta E^{(t)} = -\Delta E_r' - (3/2) [k / (c_v - c_v)] \Delta E_v'$$

$$\Delta E^{(r)} = \Delta E_r' - [c_r / (c_v - c_v)] \Delta E_v' \quad (2.4)$$

$$\Delta E^{(v)} = [c_v / (c_v - c_v)] (\tau_r' / \tau_v') \Delta E_r' + \Delta E_v'$$

$$\Delta E_r' = \{\Delta E^{(r)}(0) + [c_r / c_v - c_v] \Delta E^{(v)}(0)\} \exp[-(t/\tau_r')]$$

$$\Delta E_v' = \{-[c_v / c_v - c_r] (\tau_r' / \tau_v') \Delta E^{(r)}(0) + \Delta E^{(v)}(0)\} \exp[-(t/\tau_v'')] \quad (2.5)$$

$$\Delta E^{(r)}(0) = \Delta E^{(r)}(t=0), \quad \Delta E^{(v)}(0) = \Delta E^{(v)}(t=0)$$

Здесь опущены по сравнению с единицей члены вида  $\tau_r'/\tau_v'$  и  $\beta\tau_r'/\tau_v'$ .

Полученные выражения можно рассматривать как описание совместно протекающих процессов вращательной и колебательной релаксации, а времена  $\tau_r'$ ,  $\tau_v''$ , связанные с временами  $\tau_r$ ,  $\tau_v$  формулами (1.15), (2.2), — как соответствующие релаксационные времена. Действительно, за время  $\tau_r'$

экспоненциально убывают значительные части отклонений поступательной и вращательной энергий от их равновесных значений (первые члены в выражениях для  $\Delta E^{(t)}$ ,  $\Delta E^{(r)}$ ) и ничтожно малая часть отклонения колебательной энергии от ее равновесного значения (первый член в  $\Delta E^{(v)}$ ). Следовательно, в течение времени  $\tau_r'$  происходит почти исключительно обмен энергий между поступательными и вращательными степенями свободы молекул, а обменом с колебательными степенями свободы можно пренебречь. Подавляющая часть отклонения колебательной энергии  $\Delta E^{(v)}$ , а также, с учетом сделанных приближений, сумма отклонений энергий  $\Delta E^{(t)} + \Delta E^{(r)}$  экспоненциально убывают уже в течение гораздо большего времени  $\tau_v''$ , причем обмен энергий происходит между вращательными и поступательными степенями свободы пропорционально их теплоемкостям, с одной стороны, и колебательными степенями свободы, с другой стороны.

Так происходит процесс релаксации энергии в замкнутой системе, где в течение всего процесса сохраняется полная средняя энергия молекул газа, т. е. выполняется условие (1.6). В теории релаксационных процессов, использующей уравнения для заселенностей уровней [6], а также в кинетической теории колебательной релаксации [7] обычно записывают уравнения двухтемпературной релаксации при фиксированном значении поступательной температуры  $T_t$ . Соответствующее обобщение теории на случай двух температур сделано в [1] и без труда может быть выполнено в рамках данной теории на случай трех температур по числу различных видов степеней свободы молекул. Для этого достаточно положить в (1.3)

$$\xi = (m/kT_t)^{1/2}c, \quad \varepsilon_i^{(r)} = E_i^{(r)}/kT_r, \quad \varepsilon_j^{(v)} = E_j^{(v)}/kT_v$$

и записать условие (1.6) для каждого вида энергии молекул в отдельности, после чего получится

$$E^{(t)} = E_0^{(t)}(T_t) = (3/2)kT_t \\ E^{(r)} = E_0^{(r)}(T_r), \quad E^{(v)} = E_0^{(v)}(T_v)$$

причем  $E_0^{(r)}(T)$  и  $E_0^{(v)}(T)$  определены в (1.5). В соответствии с этими условиями  $f_{ij}(T_t, T_r, T_v)$  не содержит добавок к  $f_{ij}^{(0)}(T_t, T_r, T_v)$ , зависящих от скалярных полиномов от  $\xi$ ; поэтому для получения уравнений для  $T_t, T_r, T_v$  достаточно знать вид  $f_{ij}^{(0)}(T_t, T_r, T_v)$ .

Правые части уравнений для температур сложным образом зависят от  $T_t, T_r, T_v$  в сильнонеравновесных состояниях и значительно упрощаются в слабонеравновесных состояниях, когда разности температур малы по сравнению с их абсолютными значениями. В этом случае удобно ввести температуру  $T$ , определив ее из соотношения

$$(3/2)kT_t + E_0^{(r)}(T_r) + E_0^{(v)}(T_v) = (3/2)kT + E_0^{(2)}(T) + E_0^{(v)}(T) \quad (2.6)$$

эквивалентного формуле (1.6), если в ней под  $f_{ij}$  подразумевать  $f_{ij}^{(0)}(T_t, T_r, T_v)$ . Разлагая далее правые части в ряд по

$$\Delta T_t = T_t - T, \quad \Delta T_r = T_r - T, \quad \Delta T_v = T_v - T$$

и сохраняя только линейные члены, получаем в итоге уравнения (1.9), если отклонения энергий в этих уравнениях рассматривать как обусловленные отклонениями температур, т. е.

$$\Delta E^{(t)} = (3/2)k\Delta T_t \\ \Delta E^{(r)} = E_0^{(r)}(T_r) - E_0^{(r)}(T) \approx c_r(T)\Delta T_r \\ \Delta E^{(v)} = E_0^{(v)}(T_v) - E_0^{(v)}(T) \approx c_v(T)\Delta T_v \quad (2.7)$$

Можно, однако, разложить правые части уравнений для температур в ряд по малым отклонениям  $\Delta T_{r_i} = T_r - T_i$ ,  $\Delta T_{v_i} = T_v - T_i$  и записать через отклонения энергий

$$\Delta E^{(r)} = E_0^{(r)}(T_r) - E_0^{(r)}(T_i) \approx c_r(T_i) \Delta T_{r_i} \quad (2.8)$$

$$\Delta E^{(v)} = E_0^{(v)}(T_v) - E_0^{(v)}(T_i) \approx c_v(T_i) \Delta T_{v_i}$$

Получим

$$\begin{aligned} \frac{dE_0^{(r)}(T_r)}{dt} + \frac{1}{n} \frac{\partial q_i^{(r)}}{\partial x_i} &= \frac{E_0^{(r)}(T_i) - E_0^{(r)}(T_r)}{\tau_r(T_i)} + \\ &+ \frac{c_r(T_i)}{2k} \frac{E_0^{(v)}(T_i) - E_0^{(v)}(T_v)}{\tau_v(T_i)} \quad (2.9) \\ \frac{dE_0^{(v)}(T_v)}{dt} + \frac{1}{n} \frac{\partial q_i^{(v)}}{\partial x_i} &= \frac{c_v(T_i)}{2k} \frac{E_0^{(r)}(T_i) - E_0^{(r)}(T_r)}{\tau_{rv}(T_i)} + \\ &+ \frac{E_0^{(v)}(T_i) - E_0^{(v)}(T_v)}{\tau_v(T_i)} \end{aligned}$$

Перекрестными членами этих уравнений, в отличие от уравнений (1.9), в силу условия (2.1) можно пренебречь; поэтому их однородное решение описывает независимые процессы вращательной и колебательной релаксации, а времена  $\tau_r(T_i)$ ,  $\tau_v(T_i)$  являются соответствующими релаксационными временами при условии, что  $T_i = \text{const}$ .

Условие  $T_i = \text{const}$  никогда не выполняется точно, по крайней мере в системе, где нет источников и стоков энергии и происходит только релаксация к равновесию; в такой системе в однородном состоянии в соответствии с (1.8) точно сохраняется температура  $T$ . Это условие может выполняться приближенно в газе, где установилось (за время  $\tau_r'$ ) равновесие между вращательными и поступательными степенями свободы, т. е.  $T_i = T_r$  и происходит двухтемпературная колебательная релаксация. В такой ситуации относительно большим изменениям  $T_v$  соответствуют чрезвычайно малые изменения  $T_i$ , если  $c_v \ll (\frac{3}{2})k + c_r$ , поскольку

$$c_v \Delta T_v = \Delta E^{(v)} = -\Delta E^{(t)} - \Delta E^{(r)} = -[(\frac{3}{2})k + c_r] \Delta T_i$$

Однако интервал значений  $T_i$  и  $T_v$  ограничен при этом сверху энергией колебательного кванта, так как при температуре порядка  $(\hbar\omega_k/k)$   $c_v$  становится порядка  $k$  и, следовательно,  $\Delta T_i$  и  $\Delta T_v$  становятся соизмеримыми величинами. В процессе вращательной релаксации изменения  $T_i$  и  $T_r$  заведомо одного порядка. Поэтому уравнения (2.9) в однородном состоянии нельзя использовать для описания начальной, «вращательной» стадии процесса релаксации энергии, а при высоких температурах, когда  $c_v \sim k$ , они не годятся также и для его «колебательной» стадии. В том и другом случае должны быть использованы записанные для однородного состояния уравнения (1.8), т. е. временами вращательной и колебательной релаксации следует считать  $\tau_r'$  и  $\tau_v''$ , определенные в (1.15) и (2.2), а не  $\tau_r$  и  $\tau_v$ . Лишь при температурах, удовлетворяющих условию  $c_v \ll k$ , когда  $\tau_v''$  переходит в  $\tau_v$  (согласно (2.2)), уравнения (2.8), в частности второе из этих уравнений, верно описывают колебательную релаксацию.

**3. Распространение звука.** Будем искать решение уравнений (1.8) — (1.11) в виде плоской монохроматической волны малой амплитуды, распространяющейся в неподвижном газе вдоль оси  $x$ . Равновесные параметры газа  $\rho$  и  $T$  колеблются в такой волне около своих однородных и стационар-



ных значений  $\rho_0, T_0$ , т. е.

$$\rho = \rho_0(1 + s), \quad T = T_0(1 + \theta)$$

Условие малости амплитуды означает, что состояние газа в волне является слабонерновесным, а величины  $s, \theta$  и скорость  $u \equiv u_x$  удовлетворяют неравенствам

$$s \ll 1, \quad \theta \ll 1, \quad u \ll v_T$$

где  $v_T^2 \sim kT/m$ . Это позволяет в дополнение к линеаризации правых частей уравнений (1.9)–(1.11), выполненной ранее для произвольных слабонерновесных состояний, линеаризовать также их левые части и уравнения (1.8).

Записывая  $s, \theta, u$  и все неравновесные параметры газа в виде произведения амплитуд на  $\exp[-i(\omega t - \alpha x)]$ , где  $\omega = 2\pi\nu$ ,  $\nu$  — частота,  $\alpha$  — проекция волнового вектора на ось  $x$ , и подставляя их в линеаризованные и «одномерные» уравнения (1.8)–(1.11), получаем систему уравнений для амплитуд. Из обращения определителя этой однородной системы в нуль следует дисперсионное уравнение, связывающее частоту  $\omega$  и волновой вектор  $\alpha$ . Для его упрощения имеет смысл ограничить диапазон значений  $\alpha$ , т. е. диапазон длин волн, условием

$$\alpha c_0 \tau_\eta \ll 1 \tag{3.1}$$

которое позволяет пренебречь «перекрестными» членами в уравнениях для амплитуд тензорного и векторных неравновесных параметров и получить линейные соотношения, связывающие амплитуды неравновесных и равновесных параметров, с коэффициентами, зависящими от частоты.

Упрощенное дисперсионное уравнение удобно записать в виде

$$1 - \left(\frac{\alpha c_0}{\omega}\right)^2 + i \left(\frac{\alpha c_0}{\omega}\right)^2 \left[ \frac{4}{3} \frac{\omega \eta(\omega)}{\gamma p_0} + \frac{\omega \zeta(\omega)}{\gamma p_0} \right] + \tag{3.2}$$

$$+ i \left(\frac{\alpha c_0}{\omega}\right)^2 \left[ 1 - \frac{1}{\gamma} \left(\frac{\alpha c_0}{\omega}\right)^2 \right] \frac{m \omega \lambda(\omega)}{c_p p_0} - \left(\frac{\alpha c_0}{\omega}\right)^4 \left[ \frac{4}{3} \frac{\omega \eta(\omega)}{\gamma p_0} \frac{m \omega \lambda(\omega)}{c_p p_0} + \right.$$

$$\left. + \frac{\omega \chi_r(\omega)}{\gamma p_0} \frac{m \omega \lambda_r(\omega)}{c_p p_0} + \frac{\omega \chi_v(\omega)}{\gamma p_0} \frac{m \omega \lambda_v(\omega)}{c_p p_0} \right] = 0$$

Здесь использованы известные обозначения

$$c_0^2 = \gamma(p_0 / \rho_0), \quad \gamma_0 = (c_p / c_v), \quad c_p = c_v + k$$

$$p_0 = \rho_0(k/m)T_0$$

Величины  $\eta(\omega), \zeta(\omega), \lambda(\omega)$  можно рассматривать как зависящие от частоты коэффициенты обычной и объемной вязкости и теплопроводности, которые определяются следующими соотношениями:

$$\eta(\omega) = [\eta / (1 - i\omega\tau_\eta)] \quad (\eta \equiv \eta(0) = a^{-1} = p_0\tau_\eta) \tag{3.3}$$

$$\zeta(\omega) = (c_r / c_v)\chi_r(\omega) + (c_v / c_v)\chi_v(\omega) \tag{3.4}$$

$$\chi_r(\omega) = (2/3)p_0[(v_{vv} - v_{vr} - i\omega) / \delta(\omega)]$$

$$\chi_v(\omega) = (2/3)p_0[(v_{rr} - v_{rv} - i\omega) / \delta(\omega)] \tag{3.5}$$

$$\delta(\omega) = (v_{rr} - i\omega)(v_{vv} - i\omega), \quad \lambda(\omega) = \lambda_i(\omega) + \lambda_r(\omega) + \lambda_v(\omega) \tag{3.6}$$

$$\lambda_t(\omega) = \frac{1}{\Delta(\omega)} \begin{vmatrix} 1 & b'_r & b'_v \\ c_r/k & g'_r(\omega) & g_{rv}' \\ c_v/k & g_{vr}' & g'_v(\omega) \end{vmatrix}, \quad \lambda_r(\omega) = \frac{c_r/k}{\Delta(\omega)} \begin{vmatrix} b(\omega) & 1 & b'_v \\ g_r & c_r/k & g_{rv}' \\ g_v & c_v/k & g'_v(\omega) \end{vmatrix}$$

$$\lambda_v(\omega) = \frac{c_v/k}{\Delta(\omega)} \begin{vmatrix} b(\omega) & b'_r & 1 \\ g_r & g'_r(\omega) & c_r/k \\ g_v & g_{vr}' & c_v/k \end{vmatrix}, \quad \Delta(\omega) = \begin{vmatrix} b(\omega) & b'_r & b'_v \\ g_r & g'_r(\omega) & g_{rv}' \\ g_v & g_{vr}' & g'_v(\omega) \end{vmatrix}$$

причем

$$b(\omega) = b - (2/5)i(m\omega/kp_0)$$

$$g'_r(\omega) = g'_r - (c_r/k)i(m\omega/kp_0), \quad g'_v(\omega) = g'_v - (c_v/k)i(m\omega/kp_0)$$

а все коэффициенты  $v$ ,  $b$ ,  $g$ ,  $g'$  определены формулами (1.12) — (1.17).

Выражения для  $\chi_{r,v}(\omega)$  и  $\lambda_{r,v}(\omega)$  значительно упрощаются, если в них опустить члены, пропорциональные частотам  $\tau_{rv}^{-1}$  и  $\tau_{Drv}^{-1}$ , которые определяются только чрезвычайно редкими столкновениями, сопровождающимися как колебательными, так и вращательными (нерезонансными) переходами молекул. После этого упрощения формулы (3.3) — (3.6) будут содержать в качестве параметров только времена  $\tau_r$ ,  $\tau_v$ ,  $\tau_{Dr}$ ,  $\tau_{Dv}$ , которые записываются через время свободного пробега  $\tau$  следующим образом:

$$\tau_r = (4/\pi)\tau, \quad \tau_r = Z_r\tau, \quad \tau_v = Z_v\tau$$

$$\tau_{Dr} = (4/\pi)(\rho_0 D_r/\eta)\tau, \quad \tau_{Dv} = (4/\pi)(\rho_0 D_v/\eta)\tau$$

Здесь  $Z_r$ ,  $Z_v$  — вращательное и колебательное «столкновительные» числа, т. е. числа столкновений, необходимых для установления равновесия по вращательным и колебательным степеням свободы<sup>1</sup>;  $D_r$ ,  $D_v$  — коэффициенты диффузии вращательно- и колебательно-возбужденных молекул в газе невозбужденных молекул, причем  $(\rho_0 D_r/\eta) \sim (\rho_0 D_v/\eta) \sim 1$ . Величина  $\tau^{-1}$  характеризует частоту упругих столкновений, поэтому, очевидно,  $\tau_r^{-1} < \tau^{-1}$ , т. е. в соответствии с условием (2.1)

$$1 < Z_r \ll Z_v \quad (3.7)$$

В пренебрежении членами, пропорциональными  $\tau_{rv}^{-1}$  и  $\tau_{Drv}^{-1}$ , реальные и мнимые части  $\omega\chi_{r,v}(\omega)/\gamma p_0$  и  $\omega\zeta(\omega)/\gamma p_0$  выражаются только через  $\omega\tau_r = Z_r\omega\tau$  и  $\omega\tau_v = Z_v\omega\tau$ ; реальные и мнимые части  $\omega\eta(\omega)/\gamma p_0$ ,  $m\omega\lambda_{r,v}(\omega)/c_p p_0$  и  $m\omega\lambda(\omega)/c_p p_0$  будут также содержать  $\omega\tau$ ,  $(\rho_0 D_r/\eta)\omega\tau$  и  $(\rho_0 D_v/\eta)\omega\tau$ . Анализ поведения перечисленных величин при различных значениях  $\omega\tau$  показывает, что если ограничить диапазон возможных значений  $\omega\tau$  условием

$$\omega\tau < 1, \quad \omega^2\tau^2 \ll 1 \quad (3.8)$$

то реальные части  $\omega\eta(\omega)/\gamma p_0$ ,  $m\omega\lambda_{r,v}(\omega)/c_p p_0$  и  $m\omega\lambda(\omega)/c_p p_0$  будут пропорциональны  $\omega\tau$ , а мнимые части этих величин будут пропорциональны  $\omega^2\tau^2$  с коэффициентами пропорциональности, не превышающими значения порядка единицы. В соответствии с (3.7) реальные и мнимые части  $(c_{r,v}/c_v)\omega\chi_{r,v}(\omega)/\gamma p_0$  и  $\omega\zeta(\omega)/\gamma p_0$  ведут себя более сложным образом в области значений  $\omega\tau$ , определенной неравенством (3.8), однако и они нигде в этой области не превышают по величине  $kc_v/c_p(c_v - c_v)$ , т. е. остаются заметно меньше единицы.

Результаты проведенного анализа позволяют утверждать, что коэффициенты дисперсионного уравнения (3.2), точнее их реальные и мнимые

<sup>1</sup> Хотя временами вращательной и колебательной релаксации следует считать времена  $\tau_r'$ ,  $\tau_v''$ , связанные с  $\tau_r$ ,  $\tau_v$  формулами (1.15) и (2.2).

части, содержат члены нулевого, первого и более высоких порядков малости при выполнении условия (3.8). Поэтому точное решение уравнения (3.2), не представляющее, очевидно, самостоятельного интереса в силу приближенного характера самого уравнения, может быть значительно упрощено в диапазоне частот, удовлетворяющих условию (3.8). Дополнительное упрощение достигается благодаря тому, что полученные решения, выражающие  $\text{Re } \alpha$  и  $\text{Im } \alpha$  через  $\omega$ , должны удовлетворять условию (3.1), при выполнении которого справедливо само приближенное дисперсионное уравнение. При этом возникают дополнительные ограничения диапазона частот, более жесткие, чем (3.8), а именно

$$(\omega\tau)^{1/2} \ll [(8/\gamma\pi)(m\lambda/c_v\eta)]^{1/2} \sim 1 \quad (\lambda \equiv \lambda(0)) \quad (3.9)$$

Окончательно в диапазоне частот, удовлетворяющих условию (3.9), первые два решения (биквадратного) уравнения (3.2), которые обозначим индексом плюс, имеют вид

$$\begin{aligned} \text{Re} \frac{\alpha_+ c_0}{\omega} = \pm & \left( \frac{2m\lambda}{\gamma c_p \eta} \right)^{-1/2} \left( \frac{p_0}{\omega\eta} \right)^{1/2} \left[ 1 + \left( 1 - \frac{c_p}{m} \frac{\rho_0 D_v}{\lambda} \right) \times \right. \\ & \left. \times \frac{c^2 - c_0^2}{2c^2} \left( 1 + \frac{1}{\omega\tau_v''} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.10)$$

$$\begin{aligned} \text{Im} \frac{\alpha_+ c_0}{\omega} = \pm & \left( \frac{2m\lambda}{\gamma c_p \eta} \right)^{-1/2} \left( \frac{p_0}{\omega\eta} \right)^{1/2} \left[ 1 + \left( 1 - \frac{c_p}{m} \frac{\rho_0 D_v}{\lambda} \right) \times \right. \\ & \left. \times \frac{c^2 - c_0^2}{2c^2} \left( 1 - \frac{1}{\omega\tau_v''} \right) \right] \end{aligned}$$

где  $\tau_v''$  связано с  $\tau_v$  формулой (2.2),  $c$  — скорость звука, определяемая из другой пары решений, с индексом минус.

Для второй пары решений удобно разбить диапазон частот, ограниченный (3.9), на две части. В низкочастотной области, примыкающей к значению  $\omega \sim \tau_v^{-1}$  и удовлетворяющей неравенствам

$$\omega\tau\omega\tau_v \ll [kc_v/\gamma(c_v - c_0)^2], \quad \omega\tau_r\omega\tau_v \ll (c_v/c_r)$$

имеем с точностью до членов выше первого порядка малости

$$\text{Im } \alpha_- = \pm \frac{1}{2} \frac{kc_v}{c_p(c_v - c_0)}, \quad \frac{c_0^3}{c^3} \frac{\omega^2 \tau_v''}{1 + \omega^2 \tau_v''} \quad (3.11)$$

$$\frac{c_0^2}{c^2} \equiv \left( \text{Re} \frac{\alpha - c_0}{\omega} \right)^2 = 1 - \frac{kc_v}{c_p(c_v - c_0)} \frac{\omega^2 \tau_v''^2}{1 + \omega^2 \tau_v''^2}$$

В области высоких частот, удовлетворяющих условиям

$$\omega\tau\omega\tau_v \gg [kc_v/\gamma(c_v - c_0)^2], \quad \omega\tau_r\omega\tau_v \gg (c_v/c_r)$$

т. е. в области ультразвука

$$\begin{aligned} \text{Im } \alpha_- = \pm & \left[ \frac{\omega^2}{2\rho_0 c_1^3} \left( \frac{4}{3} \eta + \frac{m\lambda}{c_v} \frac{\gamma - 1}{\gamma} \right) + \right. \\ & \left. + \frac{\omega^2}{2\rho_0 c_0^3 c_p(c_v - c_0)} \left( \frac{m\lambda}{c_p} - \rho_0 D_v \right) + \frac{kc_r}{\gamma(c_v - c_0)^2 c_1^3} \frac{c_0^3 \omega^2 \tau_r}{2c_0} \right] \end{aligned} \quad (3.12)$$

где  $c_1$  — скорость звука, которая устанавливается при  $\omega^2 \tau_v^2 \gg 1$  и сохраняется вплоть до верхней границы диапазона частот, удовлетворяющих (3.9). Формула для  $c_1$ , очевидно, следует из (3.11) при  $\omega^2 \tau_v^{1/2} \rightarrow \infty$ .

Решения с индексом минус описывают «акустическую» ветвь колебаний, которую обычно получают в феноменологической теории распространения звука в произвольной релаксирующей среде. Формулы (3.11) и (3.12) для скорости звука  $c$  и коэффициента поглощения  $\text{Im } \alpha$  совпадают с феноменологическими формулами, приведенными, например, в [8], с точностью до множителя в «релаксационной» части и добавочного члена в «классической», «стоксовской» части коэффициента поглощения, которые являются (незначительными) поправками кинетической теории.

Решения с индексом плюс обычно не рассматриваются в феноменологической теории; такого типа решения изучаются в кинетической теории распространения звука в одноатомных газах и приведены в [9] для «максвелловского» потенциала взаимодействия атомов. Как и в случае одноатомных газов, колебания этого типа чрезвычайно быстро затухают по сравнению с акустической ветвью, по крайней мере в диапазоне частот, ограниченном сверху условием (3.9). Действительно, поглощение на длине волны, т. е. величина  $2\pi(c/c_0) \text{Im}(\alpha c_0/\omega)$ , в соответствии с формулами (3.10) — (3.12) для данного типа колебаний (с индексом плюс) обратно пропорционально  $\sqrt{\omega\tau}$ , а для акустической ветви (с индексом минус) пропорционально  $\omega\tau$ .

**4. Процессы переноса.** Рассмотрим решения уравнений (1.8) — (1.11), удовлетворяющие условию

$$l \ll L, \quad \tau \ll \tau_L \quad (4.1)$$

Здесь  $l, \tau$  — средняя длина и время свободного пробега молекул,  $L, \tau_L$  — линейный и временной масштабы изменений макроскопических параметров газа. В связи с появлением в теории наряду со временем  $\tau$  существенно отличных от него времен  $\tau_r, \tau_v$ , таких что  $\tau < \tau_r \ll \tau_v$ , можно следующим образом разбить весь диапазон значений  $L, \tau_L$ , ограниченный сверху условием (4.1)

$$\begin{aligned} \tau_L \gg \tau_v, \quad L \gg l_v; \quad \tau_L \sim \tau_v, \quad L \sim l_v \\ \tau_v \gg \tau_L \gg \tau_r, \quad l_v \gg L \gg l_r; \quad \tau_L \gtrsim \tau_r, \quad L \gtrsim l_r \end{aligned}$$

(Здесь длины  $l_r, l_v$  соответствуют временам  $\tau_r, \tau_v$ .)

При выполнении условия  $\tau_L \gg \tau_v, L \gg l_v$  в левых частях всех уравнений (1.9) — (1.11) можно пренебречь производными по времени и нелинейными произведениями неравновесных параметров на пространственные производные  $u, T$ . Пространственные производные неравновесных параметров будем также считать пренебрежимо малыми<sup>1</sup>. В результате получим линейные соотношения переноса, т. е. следующие выражения для тензора давлений  $P_{is}$  и теплового потока  $q$ :

$$P_{is} = p\delta_{is} - \zeta \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{is} - \eta \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_s} + \frac{\partial u_s}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{is} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) \quad (4.2)$$

$$q_i = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} \quad (4.3)$$

Выражения для коэффициентов вязкости  $\eta, \zeta$  и коэффициента теплопроводности  $\lambda$  следуют из (3.3) — (3.6) при  $\omega \rightarrow 0$ ; с точностью до членов,

<sup>1</sup> Их роль в некоторых, в частности неоднородных, задачах указана в [4].

содержащих  $\tau_{rv}^{-1}$   $\tau_{Drv}^{-1}$

$$\eta = p\tau_\eta \quad (4.4)$$

$$\zeta = \zeta_r + \zeta_v, \quad \zeta_r = (kc_r / c_v^2) p\tau_r, \quad \zeta_v = (kc_v / c_v^2) p\tau_v \quad (4.5)$$

$$\lambda = \lambda_t + \lambda_r + \lambda_v \quad (4.6)$$

$$\frac{m\lambda_t}{\eta} = \frac{15}{4}k - \frac{5}{\pi\Delta} \left[ \frac{c_r}{Z_r} \left( \frac{5}{2} - \frac{\rho D_r}{\eta} \right) \left( 1 + \frac{2\rho D_v}{\pi Z_v \eta} \right) + \frac{c_v}{Z_v} \left( \frac{5}{2} - \frac{\rho D_v}{\eta} \right) \left( 1 + \frac{2\rho D_r}{\pi Z_r \eta} \right) \right]$$

$$\frac{m\lambda_r}{\eta} = \frac{\rho D_r c_r}{\eta} \left\{ 1 + \frac{2}{\pi Z_r \Delta} \left[ \left( \frac{5}{2} - \frac{\rho D_r}{\eta} \right) \left( 1 + \frac{2\rho D_v}{\pi Z_v \eta} \right) + \frac{10}{3} \frac{c_v}{k} \frac{\rho(D_v - D_r)}{\pi Z_v \eta} \right] \right\}$$

$$\frac{m\lambda_v}{\eta} = \frac{\rho D_v c_v}{\eta} \left\{ 1 + \frac{2}{\pi Z_v \Delta} \left[ \left( \frac{5}{2} - \frac{\rho D_v}{\eta} \right) \left( 1 + \frac{2\rho D_r}{\pi Z_r \eta} \right) + \frac{10}{3} \frac{c_r}{k} \frac{\rho(D_r - D_v)}{\pi Z_r \eta} \right] \right\}$$

$$\Delta = 1 + \frac{2}{\pi Z_r} \left( \frac{5}{3} \frac{c_r}{k} + \frac{\rho D_r}{\eta} \right) \left( 1 + \frac{2\rho D_v}{\pi Z_v \eta} \right) + \frac{2}{\pi Z_v} \left( \frac{5}{3} \frac{c_v}{k} + \frac{\rho D_v}{\eta} \right) \times \left( 1 + \frac{2\rho D_r}{\pi Z_r \eta} \right) - 4 \frac{\rho^2 D_r D_v}{\pi^2 Z_r Z_v \eta^2}$$

Здесь  $D_r$ ,  $D_v$  можно рассматривать подобно тому как это делается в [10], как коэффициенты диффузии вращательно-возбужденных и колебательно-возбужденных молекул среди невозбужденных молекул газа. Действительно

$$D_r = \frac{p}{\rho} \tau_{Dr} = \frac{3kT}{8\rho\Omega_{Dr}}, \quad D_v = \frac{p}{\rho} \tau_{Dv} = \frac{3kT}{8\rho\Omega_{Dv}} \quad (4.7)$$

где  $\Omega_{Dr}$ ,  $\Omega_{Dv}$  записаны в (4.16) и из них можно выделить величину  $\Omega_D = \langle \zeta^2 - \zeta\zeta' \cos \chi \rangle$  и добавки. Если эти добавки малы, то  $D_r$ ,  $D_v$  мало отличаются от коэффициента самодиффузии газа  $D = 3kT / 8\rho\Omega_D$ .

Формула (4.6) для коэффициента теплопроводности  $\lambda$  значительно упрощается, если линеаризовать ее в соответствии с условиями (3.7), именно

$$\frac{m\lambda}{c_v \eta} = \frac{k}{c_v} \left[ \frac{15}{4} + \frac{\rho D_r}{\eta} \frac{c_r}{k} + \frac{\rho D_v}{\eta} \frac{c_v}{k} - \frac{2}{\pi} \left( \frac{5}{2} - \frac{\rho D_r}{\eta} \right) \frac{2c_r}{Z_r k} \right] \quad (4.8)$$

Полученные для коэффициента теплопроводности выражения (3.6), (4.6) и (4.8) переходят в аналогичные выражения работы [11], если положить  $D_r = D_v = D$ , и не совпадают с результатами работы [10], где отличие  $D_r$  и  $D_v$  от  $D$  учитывается, но применяется неправильная процедура перехода от одного вида внутренних степеней свободы к нескольким видам.

Рассмотрим состояния с меньшими значениями  $L$ ,  $\tau_L$  из области, ограниченной условием (4.1), а именно  $\tau_L \sim \tau_v$ ,  $L \sim l_v$ . В этом случае, подобно тому как это сделано выше, могут быть упрощены все уравнения (1.9) — (1.11), за исключением уравнения для  $\Delta E^{(v)}$ . По сравнению с предыдущим случаем, т. е. по сравнению с формулами (4.2) — (4.6), изменятся лишь выражения для тензора давлений  $P_{is}$  и коэффициента объемной вязкости  $\zeta$  (4.9)

$$P_{is} = p\delta_{is} - \zeta \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{is} - \frac{k}{c_v - c_v} n \Delta E^{(v)} \delta_{is} - \eta \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_s} + \frac{\partial u_s}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{is} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right)$$

$$\zeta = \frac{kc_\tau}{c_v(c_v - c_v)} p\tau_\tau \quad (4.10)$$

Величина  $\Delta E^{(v)}$  удовлетворяет второму уравнению (1.9), где можно пренебречь нелинейными членами и дивергенциями потоков энергии.

В состояниях с еще меньшими значениями масштабов пространственно-временных изменений  $L$ ,  $\tau_L$ , когда они удовлетворяют условиям  $\tau_v \gg \tau_L \gg \tau_\tau$ ,  $l_v \gg L \gg l_\tau$ , остаются справедливыми формулы (4.3), (4.4), (4.6) для  $q_i$ ,  $\eta$ ,  $\lambda$  и формулы (4.9), (4.10) для  $P_{is}$  и  $\zeta$ , а в уравнении (1.9) для  $\Delta E^{(v)}$  можно, вообще говоря, опустить правую часть по сравнению с производной по времени от  $\Delta E^{(v)}$ .

Наконец, если характерные длина  $L$  и время  $\tau_L$  не слишком сильно превышают длину  $l_\tau$  и время  $\tau_\tau$ , оставаясь при этом много больше  $l$  и  $\tau$  в соответствии с (4.1)<sup>1</sup>, то становится невозможным преобразование к виду линейных соотношений переноса двух уравнений (1.9). Поэтому в таких состояниях вообще нельзя ввести коэффициент объемной вязкости, а для полного тензора давлений нужно использовать следующее выражение:

$$P_{is} = p\delta_{is} - \frac{2}{3} n (\Delta E^{(\tau)} + \Delta E^{(v)}) \delta_{is} - \eta \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_s} + \frac{\partial u_s}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{is} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) \quad (4.11)$$

где  $\Delta E^{(\tau)}$  и  $\Delta E^{(v)}$  удовлетворяют уравнениям (1.9). Нелинейные члены и пространственные производные тепловых потоков в этих уравнениях можно опустить. Поток тепла и коэффициенты обычной вязкости и теплопроводности по-прежнему определяются формулами (4.3), (4.4) и (4.6).

Анализ результатов, полученных для слабо меняющихся состояний, удовлетворяющих условиям (4.1), показывает, что наиболее существенные изменения, связанные с появлением в теории времен  $\tau_\tau$ ,  $\tau_v$ , касаются неравновесной добавки к диагональной части тензора давлений  $P_{is}$ . За счет этой добавки лишь при очень больших значениях  $L$ ,  $\tau_L$ , на много порядков превышающих  $l$ ,  $\tau$ , тензор давлений имеет обычный вид (4.2), соответствующий «нормальному» решению, для которого характерна неявная зависимость  $P_{is}$  и  $q_i$  от координат и времени, через  $n$ ,  $T$ ,  $u$  и их пространственные производные. С уменьшением линейного и временного масштабов  $L$ ,  $\tau_L$  до значений порядка  $l_v$ ,  $\tau_v$  и ниже нормальные члены в диагональной части  $P_{is}$  согласно формулам (4.9) и (4.11) частично заменяются «релаксационными», удовлетворяющими уравнениям (1.9), т. е. явно зависящими от координат и времени. Последние, очевидно, нельзя получить в рамках обычного метода Энского, дающего лишь нормальные решения кинетического уравнения, но можно получить, хотя и в несколько ином

<sup>1</sup>  $\tau_\tau \gg \tau$  для легких газов, таких как  $H_2$ .

виде, при использовании такой модификации этого метода, которая возможна в кинетической теории двух- (или много-) температурной релаксации [7]. В [12] на основании такого подхода получено выражение для тензора давлений, соответствующее тому случаю, для которого здесь записана формула (4.9), причем  $p = nkT$  в (4.9) и  $p = nkT_i$  в [12].

Автор благодарит В. М. Жданова за ценные советы и замечания, а также Ю. Я. Поляка и Б. М. Чистосердова за полезные обсуждения.

Поступило 16 VI 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Жданов В. М. К кинетической теории многоатомного газа. ЖЭТФ, 1967, т. 53, № 6, стр. 2099.
2. Wang-Chang C. S., Uhlenbeck G. E., de Boer J. The heat conductivity and viscosity of polyatomic gases. In: Studies in Statistical Mechanics, 1964, vol. 2.
3. Waldmann L., Trübenbacher E. Formale Kinetische Theorie von Gas, Gemischen aus Anregbaren Molekülen. Z. Naturforsch., 1962, Bd 17a, S. 363—376.
4. Grad H. On the kinetic theory rarefied gases. Commun. Pure and Appl. Math., 1949, vol. 2, No. 4, pp. 331—407. (Рус. перев.: Механика. Сб. перев. и обз. ин. период. лит., 1952, т. 4 (14), стр. 71; т. 5 (15), стр. 61.)
5. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика, т. 5. Статистическая физика. М., «Наука», 1964.
6. Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осипов А. И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М., «Наука», 1965.
7. Кузнецов В. М. Кинетические коэффициенты в теории двухтемпературной колебательной релаксации. Изв. АН СССР, Механика, 1965, № 3.
8. Свойства газов, жидкостей и растворов. М., «Мир», 1968.
9. Шерман, Толбот Сравнение кинетической теории с экспериментом для разреженных газов. В кн. «Газодинамика разреженных газов», М., Изд-во иностр. лит., 1963.
10. Monchick L., Pereira A. N. G., Mason E. A. Heat conductivity of polyatomic and polar gases and gas mixtures. J. Chem. Phys., 1965, vol. 42, No. 9, pp. 3241—3256.
11. Monchick L. Small periodic disturbances in polyatomic gases. Phys. Fluids, 1964, vol. 7, p. 882.
12. Кузнецов В. М. К теории коэффициента объемной вязкости. Изв. АН СССР, МЖГ, 1967, № 6.