Номенклатура:

h – постоянная Планка
k_B – постоянная Больцмана
ρ – плотность смеси
p – давление смеси
T – температура смеси
v – скорость
m_c – масса частиц сорта c
n_{ci} – число молекул сорта c на i-ом колебательном уровне
n_c – числовая плотность частиц сорта c
n – общая числовая плотность смеси
n_m – общая числовая плотность молекул
n_a – общая числовая плотность атомов
ε_i^c – колебательная энергия молекул сорта c на i-ом колебательном уровне (отсчитывается от энергии нулевого уровня ε_0^c)
ε_c – энергия образования частиц сорта c
E – полная энергия смеси в единице объема

1 Поуровневая модель

1.1 Система уравнений

Система уравнений в общем виде (течение невязкой смеси):

$$\frac{dn_{ci}}{dt} + n_{ci}\nabla v = R_{ci}, \tag{1}$$

$$\rho\frac{dv}{dt} + \nabla p = 0, \tag{2}$$

$$\frac{dE}{dt} + (p+E)\nabla v = 0. \tag{3}$$

Здесь

$$\rho = \sum_c m_c n_c, \tag{4}$$

$$p = nk_BT = \sum_c n_c k_B T, \tag{5}$$

$$E = \frac{5}{2}n_m k_B T + \frac{3}{2}n_a k_B T + \sum_{ci} n_{ci}(\varepsilon_i^c + \varepsilon_0^c) + \sum_c n_c \varepsilon_c. \tag{6}$$

Система уравнений, описывающая 1D стационарное течение:

$$v\frac{\partial n_{ci}}{\partial x} + n_{ci}\frac{\partial v}{\partial x} = R_{ci}, \tag{7}$$

$$\rho v\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial p}{\partial x} = 0, \tag{8}$$

$$v\frac{\partial E}{\partial x} + (p+E)\frac{\partial v}{\partial x} = 0. \tag{9}$$

Распишем уравнения (8)–(9) более подробно:

$$\left(\sum_c m_c n_c\right) v\frac{\partial v}{\partial x} + k_B T\sum_c \frac{\partial n_c}{\partial x} + \left(\sum_c n_c\right) k_B \frac{\partial T}{\partial x} = 0, \tag{10}$$

$$\frac{5}{2}k_BT\frac{\partial n_m}{\partial x}+\frac{5}{2}n_mk_B\frac{\partial T}{\partial x}+\frac{3}{2}k_BT\frac{\partial n_a}{\partial x}+\frac{3}{2}n_ak_B\frac{\partial T}{\partial x}+\sum_{ci}(\varepsilon_i^c+\varepsilon_0^c)\frac{\partial n_{ci}}{\partial x}+\sum_c\varepsilon_c\frac{\partial n_c}{\partial x}+$$

$$+\frac{1}{v}\left(\frac{7}{2}n_mk_BT+\frac{5}{2}n_ak_BT+\sum_{ci}n_{ci}(\varepsilon_i^c+\varepsilon_0^c)+\sum_c n_c\varepsilon_c\right)\frac{\partial v}{\partial x}=$$

$$k_BT\left(\frac{5}{2}\frac{\partial n_m}{\partial x}+\frac{3}{2}\frac{\partial n_a}{\partial x}\right)+\left(\frac{5}{2}n_m+\frac{3}{2}n_a\right)k_B\frac{\partial T}{\partial x}+\sum_{ci}(\varepsilon_i^c+\varepsilon_0^c)\frac{\partial n_{ci}}{\partial x}+\sum_c\varepsilon_c\frac{\partial n_c}{\partial x}+$$

$$+\frac{1}{v}\left(\frac{7}{2}n_mk_BT+\frac{5}{2}n_ak_BT+\sum_{ci}n_{ci}(\varepsilon_i^c+\varepsilon_0^c)+\sum_c n_c\varepsilon_c\right)\frac{\partial v}{\partial x}=0. \tag{11}$$

Систему (7), (10) и (11) приведем к безразмерному виду. Для этого введем следующие безразмерные величины:

$$\bar n_{ci}=\frac{n_{ci}}{n_0},\quad \bar v=\frac{v}{v_0},\quad \bar T=\frac{T}{T_0},\quad \bar x=\frac{x}{\Delta},\quad \bar\varepsilon_i^c=\frac{\varepsilon_i^c}{k_BT_0},\quad \bar\varepsilon_c=\frac{\varepsilon_c}{k_BT_0},\quad \bar k^r=\frac{k^rn_0\Delta}{v_0},\quad \bar k^{rec}=\frac{k^{rec}n_0^2\Delta}{v_0},$$

$$\bar R_{ci}=R_{ci}\frac{\Delta}{v_0n_0},\quad \bar m_c=\frac{m_c}{m_0}.$$

Получим:

$$\bar v v_0\frac{\partial \bar n_{ci}n_0}{\partial\bar x\Delta}+\bar n_{ci}n_0\frac{\partial\bar v v_0}{\partial\bar x\Delta}=\bar R_{ci}\frac{v_0n_0}{\Delta}\Rightarrow$$

$$\bar v\frac{\partial\bar n_{ci}}{\partial\bar x}+\bar n_{ci}\frac{\partial\bar v}{\partial\bar x}=\bar R_{ci}. \tag{12}$$

$$\left(\sum_c\bar m_cm_0\bar n_cn_0\right)\bar vv_0\frac{\partial\bar vv_0}{\partial\bar x\Delta}+k_B\bar TT_0\sum_c\frac{\partial\bar n_cn_0}{\partial\bar x\Delta}+\left(\sum_c\bar n_cn_0\right)k_B\frac{\partial\bar TT_0}{\partial\bar x\Delta}=0\Rightarrow$$

$$\frac{m_0n_0v_0^2}{\Delta}\left(\sum_c\bar m_c\bar n_c\right)\bar v\frac{\partial\bar v}{\partial\bar x}+\frac{k_BT_0n_0}{\Delta}\bar T\sum_c\frac{\partial\bar n_c}{\partial\bar x}+\frac{k_BT_0n_0}{\Delta}\left(\sum_c\bar n_c\right)\frac{\partial\bar T}{\partial\bar x}=0\Rightarrow$$

$$\frac{m_0v_0^2}{k_BT_0}\left(\sum_c\bar m_c\bar n_c\right)\bar v\frac{\partial\bar v}{\partial\bar x}+\bar T\sum_c\frac{\partial\bar n_c}{\partial\bar x}+\left(\sum_c\bar n_c\right)\frac{\partial\bar T}{\partial\bar x}=0. \tag{13}$$

$$k_B\bar TT_0\left(\frac{5}{2}\frac{\partial\bar n_mn_0}{\partial\bar x\Delta}+\frac{3}{2}\frac{\partial\bar n_an_0}{\partial\bar x\Delta}\right)+\left(\frac{5}{2}\bar n_mn_0+\frac{3}{2}\bar n_an_0\right)k_B\frac{\partial\bar TT_0}{\partial\bar x\Delta}+\sum_{ci}(\bar\varepsilon_i^c+\bar\varepsilon_0^c)k_BT_0\frac{\partial\bar n_{ci}n_0}{\partial\bar x\Delta}+\sum_c\bar\varepsilon_ck_BT_0\frac{\partial\bar n_cn_0}{\partial\bar x\Delta}+$$

$$+\frac{1}{\bar vv_0}\left(\frac{7}{2}\bar n_mn_0k_B\bar TT_0+\frac{5}{2}\bar n_an_0k_B\bar TT_0+\sum_{ci}\bar n_{ci}n_0(\bar\varepsilon_i^c+\bar\varepsilon_0^c)k_BT_0+\sum_c\bar n_cn_0\bar\varepsilon_ck_BT_0\right)\frac{\partial\bar vv_0}{\partial\bar x\Delta}=0\Rightarrow$$

$$\bar T\left(\frac{5}{2}\frac{\partial\bar n_m}{\partial\bar x}+\frac{3}{2}\frac{\partial\bar n_a}{\partial\bar x}\right)+\left(\frac{5}{2}\bar n_m+\frac{3}{2}\bar n_a\right)\frac{\partial\bar T}{\partial\bar x}+\sum_{ci}(\bar\varepsilon_i^c+\bar\varepsilon_0^c)\frac{\partial\bar n_{ci}}{\partial\bar x}+\sum_c\bar\varepsilon_c\frac{\partial\bar n_c}{\partial\bar x}+$$

$$+\frac{1}{\bar v}\left(\frac{7}{2}\bar n_m\bar T+\frac{5}{2}\bar n_a\bar T+\sum_{ci}\bar n_{ci}(\bar\varepsilon_i^c+\bar\varepsilon_0^c)+\sum_c\bar n_c\bar\varepsilon_c\right)\frac{\partial\bar v}{\partial\bar x}=0. \tag{14}$$

Составим таблицу множителей перед производными для смеси (черту над переменными упустим):

	$\frac{\partial n_{ci}}{\partial x}$, $c = mol$	$\frac{\partial n_c}{\partial x}$, $c = at$	$\frac{\partial v}{\partial x}$	$\frac{\partial T}{\partial x}$
(12)	v	v	n_{ci}	-
(13)	T	T	$\frac{m_0 v_0^2}{k_B T_0}\left(\sum_c m_c n_c\right) v$	$\sum_c n_c$
(14)	$2.5T + \varepsilon_i^c + \varepsilon_0^c + \varepsilon_c$	$1.5T + \varepsilon_c$	$\frac{1}{v}\left(\frac{7}{2}n_m T + \frac{5}{2}n_a T + \sum_{ci} n_{ci}(\varepsilon_i^c + \varepsilon_0^c) + \sum_c n_c \varepsilon_c\right)$	$2.5n_m + 1.5n_a$

Таблица 1: Множители перед производными в системе уравнений.

1.2 Релаксационные члены

Далее рассмотрим правые части уравнения (7):

$$R_{ci} = R_{ci}^{VT} + R_{ci}^{VV} + R_{ci}^{VV'} + R_{ci}^{dis-rec} + R_{ci}^{exch}. \tag{15}$$

$$R_{ci}^{VT} = \sum_d n_d \sum_{i'} \left(n_{ci'} k_{c,i'i}^d - n_{ci} k_{c,ii'}^d\right), \tag{16}$$

здесь d – партнер по столкновению, $k_{c,ii'}^d$ и $k_{c,i'i}^d$ – коэффициенты скорости VT-перехода молекулы сорта c с i на i' уровень и наоборот, при столкновении с частицей сорта d.

Связь коэффициентов прямых и обратных переходов:

$$k_{c,i'i}^d = k_{c,ii'}^d \exp\left(\frac{\varepsilon_{i'}^c - \varepsilon_i^c}{k_B T}\right). \tag{17}$$

В случае одноквантовых переходов $i' = i \pm 1$:

$$R_{ci}^{VT} = \sum_d n_d \left(n_{c,i+1} k_{c,i+1,i}^d - n_{ci} k_{c,i,i+1}^d + n_{c,i-1} k_{c,i-1,i}^d - n_{ci} k_{c,i,i-1}^d\right), \tag{18}$$

Для ангармонического осциллятора:

$$k_{c,i,i+1}^d = k_{c,i+1,i}^d \exp\left(\frac{\varepsilon_i^c - \varepsilon_{i+1}^c}{k_B T}\right) = k_{c,i+1,i}^d \exp\left(\frac{hc}{k_B T}(-\omega_e + 2\omega_e x_e \cdot (i+1))\right), \tag{19}$$

для гармонического осциллятора:

$$k_{c,i,i+1}^d = k_{c,i+1,i}^d \exp\left(\frac{\varepsilon_i^c - \varepsilon_{i+1}^c}{k_B T}\right) = k_{c,i+1,i}^d \exp\left(-\frac{hc\omega_e}{k_B T}\right). \tag{20}$$

При численной реализации:

- рассчитывается массив, содержащий все коэффициенты переходов с $i+1$-го на i-й уровень:

$$k_{down}^{vt} = \begin{bmatrix} 1 & \to & 0 \\ & \dots & \\ i+1 & \to & i \\ & \dots & \\ l-2 & \to & l-3 \\ l-1 & \to & l-2 \\ l & \to & l-1 \end{bmatrix},$$

  L – общее число колебательных уровней молекулы, $l = L - 1$ – номер последнего уровня. Тогда номер уровня меняется в пределах $i = 0 \dots l-1$, а массив $k_{down}^{vt} = [L-1 \times 1]$.

- далее находится массив коэффициентов скорости обратных процессов k^{vt}_{up}, используя (19) или (20).

- тогда (18) можно записать в виде (i – номер в массиве, соответствующий i=i+1):

$$\mathrm{R^{VT}_c[i]} = \sum_{\mathrm{d}} \mathrm{n_d} \left(\mathrm{n_c[i+1]k^d_{c,down}[i] + n_c[i-1]k^d_{c,up}[i-1] - n_c[i]} \left(\mathrm{k^d_{c,up}[i] + k^d_{c,down}[i-1]}\right)\right). \tag{21}$$

- учитываем, что с 0-го уровня нет перехода вниз, а с вверхнего – вверх.

Далее рассмотрим релаксациооный член, описывающий переходы колебательной энергии при столкновении молекул одного сорта:

$$R^{VV}_{ci} = \sum_{ki'k'} \left(n_{ci'}n_{ck'}k^{k'k}_{i'i} - n_{ci}n_{ck}k^{kk'}_{ii'}\right). \tag{22}$$

Связь коэффициентов скорости прямых и обратных переходов:

$$k^{k'k}_{i'i} = k^{kk'}_{ii'} \exp\left(\frac{\varepsilon_{i'} + \varepsilon_{k'} - \varepsilon_i - \varepsilon_k}{k_B T}\right). \tag{23}$$

Для ангармонического осциллятора:

$$k^{k+1,k}_{i-1,i} = k^{k,k+1}_{i,i-1} \exp\left(\frac{\varepsilon_{i-1} + \varepsilon_{k+1} - \varepsilon_i - \varepsilon_k}{k_B T}\right) = k^{k,k+1}_{i,i-1} \exp\left(\frac{2\omega_e x_e hc}{k_B T} \cdot (i-k-1)\right), \tag{24}$$

для гармонического осциллятора:

$$k^{k+1,k}_{i-1,i} = k^{k,k+1}_{i,i-1} \exp\left(\frac{\varepsilon_{i-1} + \varepsilon_{k+1} - \varepsilon_i - \varepsilon_k}{k_B T}\right) = k^{k,k+1}_{i,i-1}. \tag{25}$$

Рассмотрим только одноквантовые переходы, причем, если $i' = i \pm 1$, то $k' = k \mp 1$ (индекс сорта c упустим):

$$R^{VV}_{ci} = \sum_{k} \left(n_{i+1}n_{k-1}k^{k-1,k}_{i+1,i} - n_i n_k k^{k,k-1}_{i,i+1} + n_{i-1}n_{k+1}k^{k+1,k}_{i-1,i} - n_i n_k k^{k,k+1}_{i,i-1}\right). \tag{26}$$

При численной реализации:

- рассчитывается массив, содержащий все коэффициенты переходов $k^{k,k+1}_{i,i-1}$:

$$k^{vv}_{down} = \begin{bmatrix} k^{0\to1}_{1\to0} & k^{1\to2}_{1\to0} & k^{2\to3}_{1\to0} & \dots & k^{k\to k+1}_{1\to0} & \dots & k^{l-1\to l}_{1\to0} \\ k^{0\to1}_{2\to1} & k^{1\to2}_{2\to1} & k^{2\to3}_{2\to1} & \dots & k^{k\to k+1}_{2\to1} & \dots & k^{l-1\to l}_{2\to1} \\ k^{0\to1}_{3\to2} & k^{1\to2}_{3\to2} & k^{2\to3}_{3\to2} & \dots & k^{k\to k+1}_{3\to2} & \dots & k^{l-1\to l}_{3\to2} \\ \dots & & & & & & \\ k^{0\to1}_{i\to i-1} & & & & & & \\ \dots & & & & & & \\ k^{0\to1}_{l\to l-1} & & & \dots & & & k^{l-1\to l}_{l\to l-1} \end{bmatrix},$$

номера уровней меняются в пределах $i = 1 \dots l$ и $k = 0 \dots l-1$, а массив $k^{vv}_{down} = [L-1 \times L-1]$.

- далее находится массив коэффициентов скорости обратных процессов k^{vv}_{up}, используя (24) или (25).

- тогда (26) можно записать в виде (i,k – индексация в массиве, соответствующие i=i+1, k=k+1):

$$\mathrm{R}^{\mathrm{VV}}_{\mathrm{c}}[\mathrm{i}] = \mathrm{n}[\mathrm{i}+1]\cdot\mathrm{sum}\left(\mathrm{n}[1:\mathrm{end}-1]\cdot\mathrm{k}^{\mathrm{vv}}_{\mathrm{down}}[\mathrm{i},:]\right) - \mathrm{n}[\mathrm{i}]\cdot\mathrm{sum}\left(\mathrm{n}[2:\mathrm{end}]\cdot\mathrm{k}^{\mathrm{vv}}_{\mathrm{up}}[\mathrm{i},:]\right) +$$
$$+\mathrm{n}[\mathrm{i}-1]\cdot\mathrm{sum}\left(\mathrm{n}[2:\mathrm{end}]\cdot\mathrm{k}^{\mathrm{vv}}_{\mathrm{up}}[\mathrm{i}-1,:]\right) - \mathrm{n}[\mathrm{i}]\cdot\mathrm{sum}\left(\mathrm{n}[1:\mathrm{end}-1]\cdot\mathrm{k}^{\mathrm{vv}}_{\mathrm{down}}[\mathrm{i}-1,:]\right). \quad (27)$$

Аналогично находим релаксациооный член, описывающий переходы колебательной энергии при столкновении молекул **разного** сорта:

$$R^{VV'}_{ci} = \sum_{dki'k'}\left(n_{ci'}n_{dk'}k^{d,k'k}_{c,i'i} - n_{ci}n_{dk}k^{d,kk'}_{c,ii'}\right). \quad (28)$$

Связь коэффициентов скорости прямых и обратных переходов:

$$k^{d,k'k}_{c,i'i} = k^{d,kk'}_{c,ii'}\exp\left(\frac{\varepsilon^c_{i'}+\varepsilon^d_{k'}-\varepsilon^c_i-\varepsilon^d_k}{k_BT}\right). \quad (29)$$

Рассмотрим только одноквантовые переходы, причем, если $i' = i \pm 1$, то $k' = k \mp 1$ (индекс сорта c упустим):

$$R^{VV'}_{ci} = \sum_{dk}\left(n_{c,i+1}n_{d,k-1}k^{d,k-1,k}_{c,i+1,i} - n_{ci}n_{dk}k^{d,k,k-1}_{c,i,i+1} + n_{c,i-1}n_{d,k+1}k^{d,k+1,k}_{c,i-1,i} - n_{ci}n_{dk}k^{d,k,k+1}_{c,i,i-1}\right). \quad (30)$$

Для ангармонического осциллятора:

$$k^{d,k+1,k}_{c,i-1,i} = k^{d,k,k+1}_{c,i,i-1}\exp\left(\frac{\varepsilon_{i-1}+\varepsilon_{k+1}-\varepsilon_i-\varepsilon_k}{k_BT}\right) = k^{d,k,k+1}_{c,i,i-1}\exp\left(\frac{hc}{k_BT}\cdot\left(\omega^d_e-\omega^c_e+2\omega^c_ex^c_e\cdot i-2\omega^d_ex^d_e\cdot(k+1)\right)\right), \quad (31)$$

для гармонического осциллятора:

$$k^{d,k+1,k}_{c,i-1,i} = k^{d,k,k+1}_{c,i,i-1}\exp\left(\frac{\varepsilon_{i-1}+\varepsilon_{k+1}-\varepsilon_i-\varepsilon_k}{k_BT}\right) = k^{d,k,k+1}_{c,i,i-1}\exp\left(\frac{hc}{k_BT}\cdot\left(\omega^d_e-\omega^c_e\right)\right). \quad (32)$$

При численной реализации:

- рассчитывается массив, содержащий все коэффициенты переходов $k^{d,k,k+1}_{c,i,i-1}$:

$$k^{vv'}_{down} = \begin{bmatrix} k^{0\to1}_{1\to0} & k^{1\to2}_{1\to0} & k^{2\to3}_{1\to0} & \dots & k^{k\to k+1}_{1\to0} & \dots & k^{l_d-1\to l_d}_{1\to0} \\ k^{0\to1}_{2\to1} & k^{1\to2}_{2\to1} & k^{2\to3}_{2\to1} & \dots & k^{k\to k+1}_{2\to1} & \dots & k^{l_d-1\to l_d}_{2\to1} \\ k^{0\to1}_{3\to2} & k^{1\to2}_{3\to2} & k^{2\to3}_{3\to2} & \dots & k^{k\to k+1}_{3\to2} & \dots & k^{l_d-1\to l_d}_{3\to2} \\ \dots & & & & & & \\ k^{0\to1}_{i\to i-1} & & & & & & \\ \dots & & & & & & \\ k^{0\to1}_{l_c\to l_c-1} & & & \dots & & & k^{l_d-1\to l_d}_{l_c\to l_c-1} \end{bmatrix},$$

номера уровней меняются в пределах $i = 1\dots l_c$ и $k = 0\dots l_d-1$, а массив $k^{vv'}_{down} = [L_c-1\times L_d-1]$.

- далее находится массив коэффициентов скорости обратных процессов $k_{up}^{vv'}$, используя (31) или (32).

- тогда (30) можно записать в виде (i,k – индексация в массиве, соответствующие i=i+1, k=k+1):

$$\mathrm{R_c^{VV'}[i]} = \sum_{\mathrm{d}} \Big\{ \mathrm{n_c[i+1] \cdot sum} \left(\mathrm{n_d[1:end-1] \cdot k_{down}^{vv'}[i,:]} \right) - \mathrm{n_c[i] \cdot sum} \left(\mathrm{n_d[2:end] \cdot k_{up}^{vv'}[i,:]} \right) +$$

$$+ \mathrm{n_c[i-1] \cdot sum} \left(\mathrm{n_d[2:end] \cdot k_{up}^{vv'}[i-1,:]} \right) - \mathrm{n_c[i] \cdot sum} \left(\mathrm{n_d[1:end-1] \cdot k_{down}^{vv'}[i-1,:]} \right) \Big\}. \quad (33)$$

Релаксационные члены, описывающие бимолекулярные обменные реакции и реакции диссоциации-рекомбинации, имеют вид:

$$R_{ci}^{exch} = \sum_{dc'd'} \sum_{ki'k'} \left(n_{c'i'} n_{d'k'} k_{c'i',ci}^{d'k',dk} - n_{ci} n_{dk} k_{ci,c'i'}^{dk,d'k'} \right), \quad (34)$$

$$R_{ci}^{dis-rec} = \sum_{d} n_d \left(n_{c'} n_{f'} k_{rec,ci}^{d} - n_{ci} k_{dis,ci}^{d} \right). \quad (35)$$

Связь прямых и обратных химических реакций определяется соотношениями:

$$k_{c'i',ci}^{d'k',dk} = k_{ci,c'i'}^{dk,d'k'} \left(\frac{m_c m_d}{m_{c'} m_{d'}} \right)^{3/2} \frac{Z_c^{rot} Z_d^{rot}}{Z_{c'}^{rot} Z_{d'}^{rot}} \exp\left(\frac{\varepsilon_{i'}^{c} + \varepsilon_{k'}^{d} - \varepsilon_i^c - \varepsilon_k^d}{k_B T} \right) \exp\left(\frac{D_c + D_d - D_{c'} - D_{d'}}{k_B T} \right), \quad (36)$$

$$k_{rec,ci}^{d} = k_{dis,ci}^{d} \left(\frac{m_c}{m_{c'} m_{f'}} \right)^{3/2} h^3 (2\pi k_B T)^{-3/2} Z_c^{rot} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^c - D_c}{k_B T} \right). \quad (37)$$