

ФИЗИКА

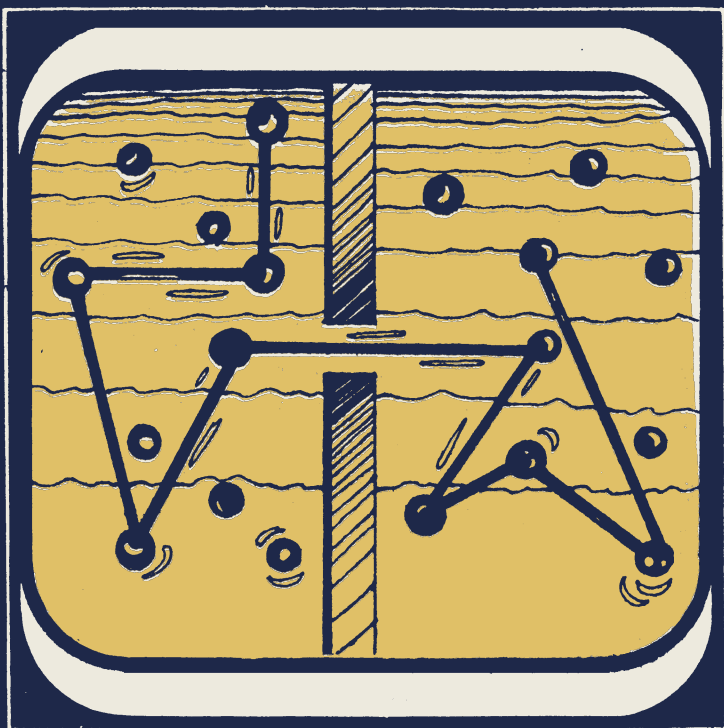
ПОДПИСНАЯ НАУЧНО-ПОПУЛЯРНАЯ СЕРИЯ



1984/11

А.И. Осипов

НЕРАВНОВЕСНЫЙ ГАЗ



ЗНАНИЕ

НОВОЕ В ЖИЗНИ, НАУКЕ, ТЕХНИКЕ

НОВОЕ В ЖИЗНИ, НАУКЕ, ТЕХНИКЕ

ПОДПИСНАЯ НАУЧНО-ПОПУЛЯРНАЯ СЕРИЯ

ФИЗИКА

11/1984

Издается ежемесячно с 1967 г.

А. И. Осипов

**НЕРАВНОВЕСНЫЙ
ГАЗ**

Издательство «Знание» Москва 1984

Алексей Иосифович ОСИПОВ — доктор физико-математических наук, специалист в области физико-химической кинетики и физической газодинамики, автор нескольких монографий, старший научный сотрудник физического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

Рецензент: С. Д. Захаров, кандидат физико-математических наук.

СОДЕРЖАНИЕ

I. Введение	3
II. Равновесный газ	7
III. Как возникают неравновесные процессы в газах .	11
IV. Максвеллизация неравновесного газа	14
V. Вращательная неравновесность	31
VI. Колебательная релаксация	45
VII. Заключение	63
Литература	64

Осипов А. И.

О 73 Неравновесный газ.—М.: Знание, 1984.—64 с.—
(Новое в жизни, науке, технике. Сер. «Физика»;
№ 11).
11 к.

В брошюре в популярной форме рассказывается о новом направлении физической кинетики — исследовании свойств неравновесного газа. После краткого исторического введения в физику газов подробно обсуждаются основные физические закономерности процессов установления равновесия по поступательным, вращательным и колебательным степеням свободы молекул в газах. Особое внимание уделяется рассмотрению практических применений неравновесных свойств газов в области физической газодинамики, теории явлений переноса и лазерной физики.

Брошюра рассчитана на широкий круг читателей, интересующихся проблемами и достижениями современной физики.

1805000000

ББК 35.114
53

I. ВВЕДЕНИЕ

Одна из старейших ветвей могучего дерева знаний принадлежит физике газов. Как и вся современная европейская наука, физика газов начала развиваться с XVII века. Слово «Gas» было введено в физику в 1640 г. бельгийским химиком, врачом и фармацевтом Ж. Б. ван Гельмонтом (1580—1644) и по смыслу являлось синонимом латинского слова «spiritus» и, по-видимому, происходит от слова «Gäsch» («Gischt» — пена, отделяемая при брожении).

Трехсотлетняя история современной физики газов выявила основную особенность этой области науки — она всегда развивалась в тесном взаимодействии с техникой и сейчас остается ее теоретической основой, а запросы техники, в свою очередь, стимулировали развитие физики газов.

Поясним это на примерах. XVII век вошел в историю как век опытной науки. Физика развивалась в этот период на фоне решающих успехов капитализма. Капиталистический прагматизм выдвинул на первый план те задачи, которые непосредственно связаны с производством. Мануфактурная техника требовала исследований материалов, применяемых в строительном деле и машиностроении. Потребности развивающегося мореплавания и заморской торговли стимулировали развитие оптики и магнетизма. Необходимость в изучении свойств воздуха и других газов привела к развитию физики газов, в частности, физики атмосферы.

XVII век выдвинул много выдающихся исследователей, вошедших в историю науки как создатели физики газов. Крупнейшими среди них являются Г. Галилей, его самый блестящий ученик Э. Торричелли, французский математик, физик и философ Б. Паскаль, немецкий военный инженер О. фон Герике, английский физик и химик Р. Бойль, французский физик Э. Мариотт и многие другие.

XVIII и первая половина XIX века — это годы превращения физики в самостоятельную науку. Существующее в этот период резкое противоречие между уровнем развития науки и прогрессом техники по-прежнему стимулирует развитие физических исследований. Физика газов в это время развивается преимущественно как физика тепловых явлений. Машиностроительная и химическая промышленность остро нуждалась в точном измерении тепловых величин, поскольку этим определялось постоянство технологических условий и качество выпускаемой продукции. Поэтому в этот период в первую очередь развивалась термометрия, которая была создана трудами амстердамского коммерсанта и физика-любителя Д. Фаренгейта, французского естествоиспытателя и инженера Р. Реомюра, шведского астронома А. Цельсия, петербургского академика О. Н. Деллиля и др.

Собственно физика газов занималась в это время тепловым расширением (Ж. Гей-Люссак), давлением паров (Д. Дальтон), сжижением газов (М. Фарадей), теплоемкостью газов (П. Дюлонг).

В мировоззренческом плане этот период характеризуется господством теории теплорода и постепенным усилением кинетической теории теплоты (Д. Бернулли; Л. Эйлер; М. В. Ломоносов; Д. Дальтон; А. Авогадро и др.).

Вторая половина XIX и начало XX века — это годы утверждения, дальнейшего развития и триумфа кинетической теории. О роли молекулярно-кинетических представлений в современной физике очень хорошо сказал Р. Фейнман в своих «Лекциях по физике»: «Если бы в результате какой-то мировой катастрофы все накопленные научные знания оказались бы уничтоженными и к грядущим поколениям живых существ перешла бы только одна фраза, то какое утверждение, составленное из наименьшего количества слов, принесло бы наибольшую информацию? Я считаю, что это — атомная гипотеза (можете называть ее не гипотезой, а фактом, но это ничего не меняет): все тела состоят из атомов — маленьких телец, которые находятся в непрерывном движении, притягиваются на небольшом расстоянии, но отталкиваются, если одно из них плотнее прижать к другому. В одной этой фразе, как вы убедитесь, содержится невероятное количество информации о мире, сто-

ит лишь приложить к ней немного воображения и чуть соображения».

Торжество молекулярно-кинетических представлений на долгие годы определило, да и сейчас определяет успех в таких областях, как молекулярная и химическая физика, физико-химическая кинетика, физическая химия и т. д.

Возрождение молекулярно-кинетических представлений во второй половине XIX века стало возможным благодаря открытию закона сохранения энергии и созданию термодинамики, развитие которой во многом определялось успехами теплотехники в тот период.

У истоков кинетической теории газов стояли такие выдающиеся представители науки, как Д. Джоуль, А. Крёниг, Р. Клаузиус, Дж. Максвелл, Л. Больцман и др.

Как уже говорилось, физика газов со дня своего рождения шла рука об руку с техникой. Достижения техники стимулировали развитие физики газов, а затем развитие физики газов стало стимулировать успехи техники. С особой силой это проявилось в наше время, когда наука приобрела ведущую роль производительной силы общества и смогла диктовать технике пути ее развития. Вспомним атомную энергетику, создание МГД-генераторов, лазерную технику и т. д.

Если рассматривать трехсотлетний путь развития физики газов и историю техники за этот же период, то можно установить следующую закономерность. Физика газов развивалась по пути все более глубокого проникновения в природу газов, а техника использовала их все более глубинные свойства.

Поясним это на примерах. Первые технические применения газов — насосы — использовали *механические* свойства окружающего нас воздуха. Изобретение паровой машины в XVIII веке означало использование более глубоких *тепловых* свойств газов. Во второй половине XIX века появился двигатель внутреннего сгорания. Техника поставила на службу *химические* процессы, происходящие в газах. Развитие энергетики и создание МГД-генераторов в наше время означали вовлечение в сферу технических приложений *электрических* процессов в газах (низкотемпературная плазма). Наконец, лазерная революция в физике и химии и оснащение техники ла-

зерами означали использование еще более глубоких свойств газов — *неравновесности*.

Неравновесный газ стал привлекать внимание физиков с конца прошлого столетия, т. е. с момента возникновения кинетической теории газов. Исторически датой возникновения кинетической теории газов, как мы ее понимаем сегодня, следует считать 1859 г., когда Максвелл на заседании Британской ассоциации содействия развитию науки прочитал свой доклад, в котором был впервые использован статистический подход к проблеме. Первоначально интерес к статистической механике газов носил академический характер. После создания формальных основ кинетической теории неоднородных газов Больцманом и Лоренцом неравновесным состоянием газа занимался довольно узкий круг исследователей, интересовавшихся явлениями переноса, связанными с вязкостью, теплопроводностью и диффузией. Была разработана математическая теория явлений переноса в одноатомных газах, а начиная с 40-х годов нашего столетия стала развиваться кинетическая теория многоатомных газов.

В 30-е годы нашего столетия выяснилось, что аномальные дисперсия и поглощение ультразвука в многоатомных газах, наблюдавшиеся физиками неоднократно, объясняются нарушением равновесия по внутренним степеням свободы при прохождении звуковой волны. Таким образом, неравновесные состояния, которые казались присущими только неоднородным газам с градиентами температуры, скорости и концентрации, оказались существенными и в другой группе явлений, относящихся уже к молекулярной акустике. Развитие ультразвуковых исследований в дальнейшем сформировалось в новое научное направление — акустическую спектроскопию, которое в настоящее время переживает период расцвета.

В 40—50-х годах развитие ракетной техники сделало актуальным изучение структуры ударных волн. Оказалось, что толщина ударной волны (скачок уплотнения), от которой во многом зависят сопротивление и теплообмен при движении летательных аппаратов со сверхзвуковой скоростью, определяется процессами установления равновесия по внутренним степеням свободы. Эти исследования послужили началом еще одного нового направления — физической газодинамики.

В 60-е годы в связи с развитием лазерной физики резко возрос интерес к изучению существенно неравновесного газа, являющегося активной средой газовых лазеров. В последние годы этот интерес еще более усилился в связи с бурным проникновением лазерной техники в химию.

Таким образом, интерес к неравновесным явлениям в газе, зародившийся первоначально в довольно узкой области физики при изучении явлений переноса, очень скоро распространился на всю физику быстротекающих процессов.

II. РАВНОВЕСНЫЙ ГАЗ

Одним из постулатов статистической физики является утверждение о существовании термодинамического (статистического) равновесия. Считается, что система, находящаяся при определенных неизменных внешних условиях (при постоянных значениях внешних параметров и постоянной температуре окружающих тел), с течением времени рано или поздно придет в состояние равновесия. Поясним это на примере.

Рассмотрим газ, занимающий некоторый объем. Внешние условия определяются положением стенок сосуда и их температурой. С течением времени в газе, находящемся в неподвижном сосуде, пройдут все химические реакции, плотность выровняется и давление во всех точках примет определенное значение, зависящее только от объема и температуры. В конце концов установится такое состояние, когда все процессы прекратятся — это и будет состояние термодинамического (статистического) равновесия.

В идеальном однокомпонентном газе, находящемся в состоянии термодинамического равновесия с термостатом температуры T , плотность вероятности того, что данная молекула имеет заданную скорость v , определяется распределением Максвелла:

$$f(v) = \frac{1}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right), \quad (1)$$

где V — объем, в котором находится газ, m — масса молекулы.

Пусть полное число частиц в объеме V равно n , тогда $nf(v)$ соответствует средней плотности числа частиц, имеющих скорость v . Если выразить скорости мо-

лекул в относительных единицах, приняв за единицу наивероятнейшую скорость молекул $\sqrt{2kT/m}$, то нормированное распределение Максвелла в новых переменных $u = v/\sqrt{2kT/m}$ приобретает универсальный вид:

$$f(v) = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{3/2} \exp(-u^2), \quad (2)$$

который не зависит ни от рода газа, ни от температуры. Подчеркнем, что процесс установления максвелловского распределения (максвеллизация), приводящий к формированию универсального распределения (2), сопровождается полной потерей информации о начальном виде функции распределения. Единственными сохранившимися данными о начальных условиях являются полное число частиц и полная энергия.

Функция распределения (1), или (2), дает полное статистическое описание газовой системы (идеального газа) и позволяет рассчитать макроскопические внутренние параметры, такие, как плотность, давление и энергия.

Постулат о существовании равновесного состояния для газовой системы в определенных внешних условиях опирается на наши интуитивные представления, основанные на огромном опыте. Однако при более глубоком рассмотрении эта фундаментальная закономерность природы представляется не столь уж очевидной и во всяком случае трудно обосновываемой. Более того, постулаты о существовании термодинамического равновесия и о приближении адиабатически замкнутой системы к равновесию, сопровождающемся возрастанием энтропии (второе начало термодинамики), на первый взгляд кажутся противоречащими законам классической механики. В самом общем виде это противоречие следует из того, что законы классической механики инвариантны относительно перемены направления (знака) времени, или, как говорят, обратимы во времени, в то время как следствие второго начала термодинамики о возрастании энтропии во времени необратимо.

В наиболее отчетливой форме это противоречие было сформулировано в виде парадоксов Лошмидта и Цермело.

Лошмидт в 1876 г. первым указал на то, что если в некоторый момент времени скорости всех молекул изменить на противоположные, то эволюция газовой си-

стемы пойдет в противоположном направлении. Если опираться на современную технику, то мы как бы прокручиваем фильм о механическом движении в обратном направлении. И если в первом случае система эволюционировала так, что ее энтропия возросла, то после смены знака скоростей система будет изменяться так, что ее энтропия станет убывать. Отсюда Лошмидт сделал вывод, что энтропия имеет столько же шансов возрасти, сколько убывать. Следовательно, эволюция газа не обязательно происходит в одном направлении, как это следует из термодинамики или теории Больцмана.

Говорят, что на это возражение Больцман ответил: «Ступайте, поверните их!»

При настоящем уровне наших знаний парадокс обратимости Лошмидта разрешается следующим образом. Считается, что состояние газовой системы, полученное из ее естественного состояния путем обращения скоростей всех молекул на противоположные, в высшей степени невероятно и практически в природе никогда не реализуется.

Для того чтобы сделать наглядным утверждение о малой вероятности состояния системы с обращенными скоростями молекул, рассмотрим пример движения молекул в двух смежных сосудах, в общей стенке которых имеется отверстие (рис. 1). Если скорость частицы, влетевшей в большой сосуд *A* из малого сосуда *B* и испытавшей в нем небольшое число столкновений изменить на противоположную, то частица через короткий промежуток времени влетит обратно в сосуд *B*. Однако достаточно изменить направление обращенной скорости на малую величину (при этом состояние частицы кажется

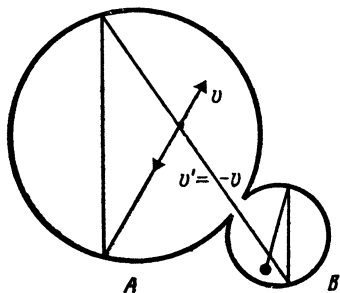


Рис. 1. Движение молекулы в двух смежных сосудах *A* и *B*

столь же «вероятным»), чтобы частица осталась в большом сосуде A практически навсегда.

Таким образом, вероятность монотонного изменения энтропии в неравновесном процессе (в изолированной системе) очень высока.

Парадокс обратимости Цермело (1896 г.) основан на возвратной теореме Пуанкаре. Теорема Пуанкаре утверждает, что изолированная динамическая система с ограниченной энергией и конечными размерами за достаточно большой промежуток времени (называемый временем возврата, или периодом цикла Пуанкаре) вернется в состояние, сколь угодно близкое к первоначальному. Однако этот промежуток времени неестественно велик. Для газа, заключенного в объем умеренных размеров, время возврата превышает оцениваемый возраст Вселенной, составляющей $\sim 10^{10}$ лет.

Рассказывают, что, столкнувшись с возражением Э. Цермело, Больцман ответил: «Вам придется долго ждать».

К рассуждениям Цермело Больцман относился настолько отрицательно, что однажды он посоветовал ему не вмешиваться в дела статистической механики.

Обсуждение парадоксов Лошмидта и Цермело имело принципиальное значение для понимания природы необратимых процессов и состояния равновесия.

По Больцману, возрастание энтропии при необратимых процессах есть следствие перехода системы от менее вероятных состояний к более вероятным; состояние равновесия выступает при этом как наиболее вероятное. Это утверждение базируется на принципе Больцмана, который математически выражается краткой формулой:

$$S = k \ln W,$$

где S — энтропия газа, k — постоянная Больцмана, а W — термодинамическая вероятность, равная числу различных способов, которыми можно задать фиксированное микросостояние газа.

Как мы уже говорили, с точки зрения принципа Больцмана, процесс, обратный необратимому, есть переход от наиболее вероятного распределения к менее вероятному. В макроскопической системе сколько-нибудь существенные отклонения от наиболее вероятного распределения (флуктуации) происходят чрезвычайно редко, и вероятность их мала. Тем не менее как бы ни

был велик временной промежуток, на протяжении которого господствует макроскопическая необратимость, т. е. верен закон возрастания энтропии, в принципе для еще больших промежутков времени с неизбежностью должны иметь место возвраты к исходному состоянию, т. е. будет восстанавливаться обратимость, заложенная в микроскопических законах движения. Таким образом, понятие необратимости связано с масштабом времени. Можно сделать следующее совершенно общее заключение: процесс является необратимым (или обратимым) в зависимости от того, характеризуется ли начальное состояние большим (или малым) средним временем повторяемости по сравнению с интервалами времени, в течение которых система находится под наблюдением.

Подчеркнем, что на уровне физических идей классической механики происхождение необратимых процессов представляется достаточно ясным, однако на уровне вывода уравнений необратимой кинетики задача еще далека от решения.

III. КАК ВОЗНИКАЮТ НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ГАЗАХ

В соответствии со сформулированным Больцманом законом о равнораспределении энергии по степеням свободы на каждую классическую степень свободы (на каждый аддитивный квадратичный член в выражении для энергии) в состоянии статистического равновесия приходится энергия, равная $kT/2$. Каждая бесструктурная частица имеет три степени свободы, соответствующие трем независимым движениям вдоль координат x , y , z . Многоатомная молекула, состоящая из N атомов, имеет $3N$ степеней свободы, из которых три обусловлены движением центра тяжести (т. е. движением молекулы как целого), три — вращением молекулы как целого (в случае линейных молекул число вращательных степеней свободы равно двум). Остальные $3N-6$ (или $3N-5$) степеней свободы характеризуют внутренние (колебательные) движения атомов в молекуле.

В состоянии равновесия на каждую степень свободы в среднем приходится вполне определенная энергия. Таким образом, классический газ, состоящий из n молекул, имеет энергию поступательного движения, равную $\frac{3}{2} kTn$, вращательного движения — $\frac{3}{2} kTn$, энергию

колебания — $(3N-6)kTn$. Квантовые эффекты, вообще говоря, уменьшают запас энергии. Именно поэтому при вычислении степеней свободы N -атомной молекулы не учитывались электроны (в обычных условиях электронные степени свободы не вносят вклада в энергию системы). Это обстоятельство позволило Зоммерфельду еще в 1911 г. высказать свое знаменитое утверждение, что «степени свободы следует взвешивать, а не считать».

Образно говоря, запас энергии молекулярного газа в состоянии равновесия распределен по трем энергетическим «резервуарам», соответствующим поступательным, вращательным и колебательным степеням свободы. Эти резервуары сообщаются, и энергия довольно свободно переливается из одного в другой (обмен энергией между различными степенями свободы происходит при молекулярных столкновениях), однако в среднем энергия каждого резервуара не меняется. Предположим теперь, что мы изменили (например, увеличили) запас энергии в одном из резервуаров. Ясно, что избыточная энергия начнет тотчас же переливаться в соседние. Так возникает представление о неравновесных (необратимых) процессах, которые в газах идут за счет механизма молекулярных столкновений. О необратимых процессах, приводящих к установлению в системе статистического равновесия (или некоторого квазистационарного состояния, соответствующего неполному статистическому равновесию), говорят еще как о релаксационных процессах.

В обычных условиях неравновесность в газе (например, неравновесные начальные условия) возникает, если газовая система подвергается внешнему воздействию.

Известно, например, что верхние слои атмосфер планет (Земли, Венеры, Марса и т. д.) — разреженные газы, которые подвергаются воздействию корпускулярного и электромагнитного излучения Солнца. Воздействие солнечных потоков нарушает равновесное распределение энергии и равновесный химический состав верхней атмосферы. Это, в частности, сказывается на характеристиках излучения, например на характере инфракрасного излучения при колебательно-вращательных переходах. Такое излучение играет чрезвычайно важную роль в тепловом режиме верхних слоев атмосферы и может дать интересную информацию о процессах в этих средах.

Распространение сильной ударной волны в газах сопровождается интенсивным нагревом. Вспомним разогрев спускаемого летательного аппарата при входе в плотные слои атмосферы или сгорание метеоритов. Обычно саму ударную волну рассматривают как скачок плотности, температуры и давления. Так, например, поступают математики и механики.

С точки зрения физика, газ не может мгновенно перейти из одного состояния в другое. Этот процесс требует конечного времени. Поэтому в действительности скачок в ударной волне превращается в область конечной толщины с плавным изменением параметров, в которой «разыгрываются» неравновесные процессы, приводящие газ в новое состояние равновесия.

Поглощение мощного лазерного излучения в газах приводит к накоплению энергии на отдельных степенях свободы. Возникает система с неравновесным распределением энергии, которая обладает особыми оптическими характеристиками, уникальной реакционной способностью и т. д.

Тлеющий разряд в молекулярном газе, происходящий, например, в длинной цилиндрической трубке с электродами в торцах при давлении в несколько миллиметров ртутного столба, приводит к возникновению сильно неравновесного состояния. При разряде в молекулярном газе непосредственно в тепло преобразуется не более 1—5% вводимой электрической энергии, основная же часть расходуется на колебательное возбуждение молекул.

Химические реакции, например, в процессе горения сопровождаются, как правило, появлением «горячих» частиц, имеющих неравновесное распределение энергии по поступательным и внутренним степеням свободы.

До сих пор мы рассматривали интенсивное внешнее воздействие — мощное излучение, ударную волну, разряд, химическую реакцию. Однако нарушение равновесия возникает и при слабом возмущении. Например, при прохождении звуковой волны или при наличии градиентов температуры, скорости и давления. Существенно, что малые возмущения равновесной функции распределения в ряде случаев определяют не поправки к эффектам, а сами эффекты.

Неравновесный газ представляет собой совершенно своеобразную систему с рядом уникальных свойств. На-

пример, при поглощении лазерного излучения газ в первые моменты времени может не нагреваться, а охлаждаться. С понижением температуры газа скорость реакции может не уменьшаться, а увеличиваться и т. д.

Анализ неравновесных свойств молекулярного газа удобнее всего проводить, рассмотрев неравновесность по отдельным степеням свободы. В газе многоатомных молекул имеются поступательные, вращательные, колебательные и электронные степени свободы. (Последние здесь рассматриваться не будут, так как они возбуждаются при очень высоких температурах.) Кроме того, могут идти химические реакции, т. е. можно говорить о «химических» степенях свободы.

Одной из основных (но не единственной) характеристикой процесса установления равновесия (релаксационного процесса) является время релаксации средней энергии на данной степени свободы. Оно определяется как время достижения такого значения энергии, которое отличается от равновесного на $1/10$ или на $1/e$ своей величины. Эта характеристика релаксационного процесса задает масштаб времени существования неравновесности. Если исследуемое явление рассматривается в промежутке времени, много большем времени релаксации, то можно считать (в нулевом приближении), что релаксационные процессы уже закончились и установилось состояние равновесия. Если характерное время изучаемого явления порядка времени релаксации, то неравновесность оказывается существенной. По этим причинам рассмотрение каждого релаксационного процесса в дальнейшем мы будем начинать с оценки его характерного времени.

IV. МАКСВЕЛЛИЗАЦИЯ НЕРАВНОВЕСНОГО ГАЗА

Процесс установления равновесия по поступательным степеням свободы (поступательная релаксация, максвеллизация) принадлежит к числу наиболее быстрых релаксационных процессов, происходящих при молекулярных столкновениях. Этим определяется его исключительная роль в физико-химической кинетике.

Пусть, например, при взрыве в какой-то момент времени образуется газ с произвольным неравновесным начальным распределением молекул по скоростям. Если

такой газ находится в сосуде с теплоизолирующими стенками, то по прошествии времени порядка среднего времени свободного пробега молекул в каждом физически бесконечно малом объеме (этот малый объем содержит, однако, много частиц) установится максвелловское распределение с некоторой своей температурой. Такое состояние газа еще не будет полностью равновесным, поскольку температура, плотность и давление могут меняться от точки к точке. Для установления полного равновесия должно произойти выравнивание температуры, плотности и давления, а это требует значительно большего времени.

Медленными процессами выравнивания занимается гидродинамика, и они сейчас нас не интересуют. Нам важно, что в каждом физически бесконечно малом объеме спустя время, соответствующее нескольким столкновениям молекул, установится максвелловское распределение. Поскольку максвелловское распределение характеризуется температурой, то можно говорить о температуре газа, находящегося в физически бесконечно малом объеме. Чтобы не повторять слова «физически бесконечно малый объем», говорят о локальной температуре, или о локальном максвелловском распределении в точке. При этом подразумевается температура, или распределение частиц по скоростям, не в точке, а в физически бесконечно малом объеме с центром в данной точке.

Таким образом, можно сказать, что в изолированной системе с произвольными начальными условиями локальное максвелловское распределение (равновесное распределение частиц по скоростям поступательного движения) устанавливается за время порядка нескольких столкновений между молекулами. Строго говоря, локальное распределение будет не совсем максвелловским, поскольку медленные процессы выравнивания температуры, давления и плотности будут нарушать равновесие. Эти нарушения очень малы, и их обычно учитывают только при изучении явлений переноса.

В чем причина такой высокой скорости процесса максвеллизации (релаксации)? Ответ на этот вопрос можно получить, оценив время протекания этого процесса τ .

Для оценки времени τ можно воспользоваться следующими соображениями. Пусть при каждом столкно-

вании в рассматриваемые степени свободы одной молекулы в среднем передается энергия $\Delta\bar{E}$. Для того чтобы молекула набрала энергию, равную равновесному значению E_0 , необходимо в среднем $E_0/\Delta\bar{E}$ столкновений. Если среднее время между столкновениями равно τ_0 , то время релаксации

$$\tau = \tau_0 \frac{E_0}{\Delta\bar{E}}. \quad (3)$$

Обмен поступательной энергией при молекулярных столкновениях происходит очень интенсивно. Если сталкиваются две молекулы одинаковой массы, то переданная энергия $\Delta\bar{E}$ примерно равна энергии равновесного состояния E_0 . Вспомним столкновения двух бильiardных шаров. Если до столкновения первый шар двигался с некоторой скоростью, а второй покоился, то после столкновения вдоль линии центров первый шар остановится, а второй будет двигаться со скоростью первого шара, которую тот имел до столкновения. Таким образом, в однокомпонентной системе $\tau \sim \tau_0$. При атмосферном давлении время релаксации $\tau_0 \sim 10^{-10}$ с.

При столкновении партнеров разной массы обмен энергией затруднен, в особенности если сталкивающиеся частицы сильно различаются по массе. Действительно, удар пингпонгового шарика о спортивное ядро не приведет к заметному изменению скорости (энергии) ядра.

Процесс максвеллизации легкой примеси в тяжелом газе или тяжелой примеси в легком газе происходит аналогично столкновениям тяжелого ядра с легким шариком, поэтому он идет значительно медленнее, чем в однокомпонентной системе, состоящей из одинаковых молекул.

Максвеллизация газа приводит к формированию в изолированной системе максвелловского распределения. Это распределение, как видно, например, из (1), обладает интересной особенностью. В состоянии равновесия основная масса частиц имеет скорости, близкие к наивероятнейшей, т. е. к скорости $v^* = (2kT/m)^{1/2}$. Этот результат не является очевидным. На заре развития молекулярно-кинетической теории считалось, что скорости всех молекул одинаковы (Д. Бернулли).

Чтобы, так сказать, почувствовать максвелловское

распределение, сравним его с распределением частиц в обычном пространстве.

Рассмотрим сосуд достаточно больших размеров, наполненный газом. Если на этот газ не действуют внешние поля, например поле тяготения, то распределение молекул газа по объему сосуда будет однородным. Это значит, что в каждом физически бесконечно малом объеме содержится в среднем одинаковое число частиц. Теперь рассмотрим такой же физически бесконечно малый объем, но не в обычном пространстве x, y, z , а в пространстве скоростей v_x, v_y, v_z . В соответствии с распределением Максвелла в разных частях пространства скоростей, соответствующих различным скоростям, будет находиться неодинаковое число частиц.

Из формулы Максвелла (2) видно, что плотность числа частиц в пространстве скоростей (т. е. число частиц с заданным значением скорости) будет убывать с увеличением скорости, т. е. с увеличением расстояния от начала координат, соответствующего нулевой скорости. Можно подумать, что в центре пространства скоростей действует некоторое гравитационное поле, которое приводит к экспоненциальному спаду числа молекул с удалением от начала координат, аналогично тому, как это имеет место в земной атмосфере, где число частиц с высотой убывает по экспоненциальному закону.

В действительности никакого такого поля нет. Мы рассматриваем изолированную систему, на которую не действуют внешние поля. Неоднородное распределение в пространстве скоростей возникает в результате действия законов сохранения энергии и импульса при столкновении двух частиц. Эти законы приводят к тому, что две частицы, находящиеся в разных точках пространства скоростей и имеющие, следовательно, разные скорости, после столкновения переходят во вполне определенные точки этого пространства. Достижения периферийных областей пространства скоростей требуют, вообще говоря, многих столкновений, а переход из периферийных областей к центру пространства осуществляется практически при каждом столкновении. Это и приводит к уменьшению числа частиц в области больших скоростей, т. е. к уменьшению плотности числа частиц в периферийных районах. Конечно, законы сохранения действуют и в обычном пространстве. Однако в отсутствие силовых полей они в принципе не запрещают частицам

достигнуть любой точки пространства, что и приводит к однородному распределению.

Таким образом, экспоненциальный характер зависимости максвелловской функции распределения от скорости является следствием ограничений, которые накладывают законы сохранения на изменение скоростей при столкновении. В свою очередь, сами законы сохранения являются следствием однородности времени и пространства. Поэтому максвелловский закон распределения отражает фундаментальные свойства классического пространства и времени.

Распределение, названное его именем, Максвелл вывел на вступительном экзамене в аспирантуру. Вот как пишет об этом академик П. Л. Капица: «Происходило это в Кембридже, во второй половине прошлого века. Теоретическую физику тогда преподавал Стокс. К нему пришел сдавать аспирантский экзамен один молодой человек. Аспирантский экзамен в те времена был довольно трудный, потому что аспирантур тогда было мало — всего две-три, и состязание за право попасть в аспирантуру было очень трудным. Стокс давал задачу, причем система была такая: давался десяток задач, и студент сам выбирал те, которые он хотел решить. Ему давалось определенное число часов, и Стокс, не стесняясь, ставил часто неразрешимые задачи, чтобы посмотреть, знает ли студент, что эта задача неразрешима. Он ставил, например, такую задачу (то были домаксвелловские времена): найти распределение скоростей в газе. Тогда это распределение скоростей не было известно. Бернулли и все остальные считали, что скорости примерно равны. Один молодой человек, к удивлению Стокса, решил эту задачу, и решил правильно. Вы догадываетесь, что этот молодой человек был не кто иной, как Максвелл».

Процесс установления равновесия по поступательным степеням свободы протекает очень быстро, за время порядка среднего времени свободного пробега молекул. Как уже указывалось, время свободного пробега при атмосферном давлении порядка 10^{-10} с. Казалось бы, оно очень мало, и его можно не учитывать, считая, что в системе уже установилось максвелловское распределение. Однако это не так.

Структура сильной ударной волны в одноатомном газе. Ударная волна, или скачок уплотнения, была тео-



Рис. 2. Волна сжатия, образующаяся при движении поршня в трубе с газом

ретически открыта в работах немецкого математика Б. Римана, шотландского инженера и физика У. Ранкина и французского военного инженера А. Гюгонио в 60—80-х годах прошлого столетия.

Механизм образования ударной волны можно пояснить, рассматривая процесс сжатия поршнем газа в трубе (рис. 2). Начнем медленно вдвигать поршень в трубу с газом. Газ будет сжиматься, передняя граница сжатого газа побегит со скоростью звука по несжатому газу. (Любое малое возмущение в газе распространяется со скоростью звука.) Таким образом в газе образуется волна сжатия, в которой воздух нагрет и движется вперед. Если теперь поршень начнет ускорять свое движение, это обязательно скажется на передней границе волны сжатия. Действительно, дополнительное поджатие, осуществляемое ускоренно движущимся поршнем, непременно нагонит переднюю границу первоначального возмущения, поскольку в нагретом газе скорость звука больше и, кроме того, она складывается со скоростью течения.

Пусть в какой-то момент времени профиль волны сжатия, т. е. распределение давления в ней в зависимости от координаты, имеет вид, изображенный на рис. 3, а. С течением времени, по мере того как к фронту будут подходить дополнительные возмущения, он будет становиться все более крутым. Казалось бы, области с большим давлением должны не только догнать, но и перегнать области с меньшим давлением. Однако это невозможно. Если бы такое случилось, то профиль, изображенный на рис. 3, а, перестроился бы в профиль, соответствующий рис. 3, б. А этот профиль отвечает физически абсурдной ситуации, когда в одной и той же точке, например А, давление имеет два значения.

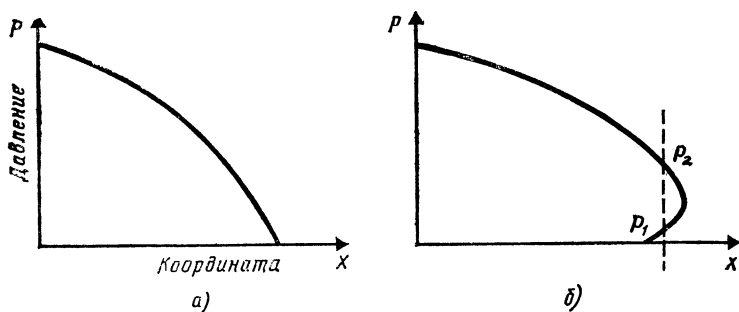


Рис. 3. Профиль давления газа в волне сжатия: *а* — устойчивая волна; *б* — неустойчивая волна

Невозможность существования кривой давления, изображенной на рис. 3, *а*, можно пояснить на примере морского прибоя. Если волны набегают на отлогий берег, их гребни имеют скорость большую, чем впадины (скорость волны пропорциональна корню квадратному из глубины: такой же вид имеет зависимость скорости падения тела от высоты). Поскольку гребни бегут быстрее впадин, они вырываются вперед. У волн появляется вертикальный участок переднего фронта, который затем наклоняется вперед. При такой форме волны бежать дальше не могут и обрушиваются в виде прибоя.

Профиль волны сжатия в газе изменяется аналогичным образом. Прежде чем возникнет физически невозможное перехлестывание, в некоторой точке профиля должен образоваться вертикальный участок. Это приведет к тому, что давление слева будет продолжать повышаться и перехлест не произойдет. В результате образуется разрыв давления. Поверхность, на которой возникает разрыв давления, называется ударной волной, или скачком уплотнения, так как изменение давления (а также плотности, скорости и температуры) при переходе через нее происходит скачком, как при ударе.

Авторы, сделавшие это открытие, как говорят, «на кончике пера», сомневались в его физической реальности, исходя из метафизического предрассудка, что «природа не делает скачков». Жизнь, однако, очень скоро опровергла это мнение. Ударная волна оказалась не физическим курьезом, а широко распространенным явлением. Одним из наиболее часто встречающихся приме-

ров ударных волн, с которыми человек сталкивается на протяжении всей своей жизни, является гром.

Человеческий глаз не видит ударную волну ни в газе, ни в жидкости, ни в твердом теле. Поэтому ударные волны естественного происхождения, возникающие, например, при грозе, землетрясениях, падении метеоритов и т. д., воспринимаются через побочные эффекты.

Интенсивное изучение ударных волн началось после второй мировой войны и было вызвано потребностями техники, связанными с исследованием процессов при обычных и ядерных взрывах и при сверхзвуковых полетах самолетов.

В лабораторных условиях ударные волны создаются, например, в ударных трубах. Это устройство представляет собой металлическую или стеклянную трубу квадратного или прямоугольного сечения длиной от одного до десятка метров с площадью сечения порядка нескольких квадратных сантиметров (рис. 4). Труба разделена тонкой диафрагмой (иногда двумя) на две камеры. В первой находится газ под давлением в десятки и сотни атмосфер. Во второй камере заключен исследуемый газ под давлением порядка нескольких миллиметров ртутного столба. При повышении давления в первой камере диафрагма рвется и сильно сжатый газ, как поршень, толкает исследуемый газ, по которому начинает распространяться ударная волна. На расстоянии нескольких поперечных размеров трубы от диафрагмы в стенки камеры низкого давления вделаны окна, позволяющие регистрировать проходящую или отраженную от торца ударную волну.

При числах Маха, равных нескольким единицам (числом Маха называется отношение скорости ударной волны к скорости звука в той точке, через которую проходит ударная волна), действие ударной волны сводится только к нагреванию газа. В этом случае распространяющаяся волна разделяет два равновесных состояния газа, отличающихся только температурой, плотностью и давлением. Переход от холодного газа к нагретому соответствует переходу от максвелловского распределения при одной температуре к максвелловскому же распределению при другой температуре. Формирование максвелловского распределения, как мы знаем, происходит за время порядка среднего времени свободного пробега. Таким образом, толщина ударной волны (иногда гово-

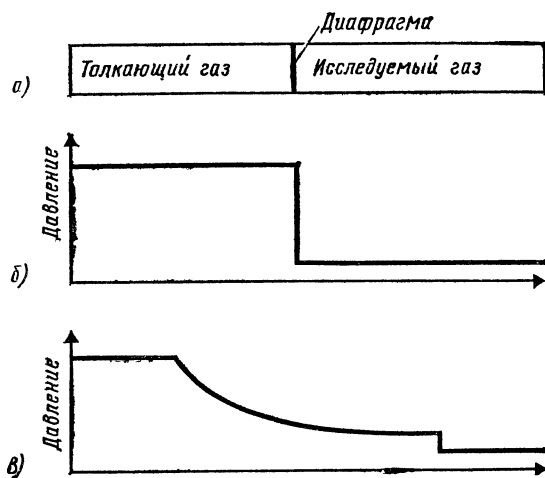


Рис. 4. Ударная труба:
 а — схема трубы; б — профиль давления перед разрывом диафрагмы; в — профиль давления в некоторый момент времени после разрыва диафрагмы

рят о толщине или ширине фронта ударной волны) имеет порядок средней длины свободного пробега. При распространении ударной волны в смеси одноатомных газов с сильно различающимися массами атомов (например, в смеси гелий—ксенон) время максвеллизации, а следовательно, и ширина ударной волны возрастают пропорционально отношению масс атомов тяжелой и легкой компонент.

Если ширина ударной волны меньше характерных линейных размеров, фигурирующих в задаче (например, размеров обтекаемого газом тела), то ударную волну можно считать поверхностью разрыва. С уменьшением плотности ширина ударной волны растет, поэтому в достаточно разреженной среде (например, в космическом пространстве) ширина ударной волны будет всегда больше размеров летящего аппарата. Такие ударные волны возникают, например, при обтекании Земли солнечным ветром.

Солнце создает постоянный солнечный ветер — поток полностью ионизованных частиц, состоящий из электронов, ядер атомов водорода, гелия и некоторых более тяжелых элементов. Солнечный ветер дует со скоростью ~ 400 км/с, имеет объемную концентрацию ~ 10 частиц/см³ и обтекает Землю со сверхзвуковой скоростью, соответствующей числу Маха $\simeq 10$. Таким образом, са-

ма Земля представляет собой «испытуемую» модель с ударной волной шириной в тысячи километров. С помощью спутников удалось измерить структуру бесстолкновительных ударных волн, возникающих перед Землей в магнитосфере, и получить важные данные, которые помогут нам понять природу самых верхних слоев атмосферы.

Наконец, ударные волны возникают при мощных хромосферных вспышках на Солнце. Облако плазмы, выброшенной из Солнца при вспышке, ведет себя, подобно поршню, движущемуся со скоростью ~ 990 км/с. Этот каплевидный поршень (рис. 5) создает сильную бесстолкновительную ударную волну толщиной в тысячи километров, которая достигает Земли спустя 1—2 дня после начала вспышки.

Для расчета движения тел внутри ударной волны необходимо знать функцию распределения по скоростям молекул внутри ударного разрыва. Это распределение существенным образом отличается от максвелловского. Основные черты его можно представить, если предположить, что функция распределения внутри ударного фронта имеет вид линейной комбинации равновесных функций распределения, описывающих состояние газа до и после волны. Такое распределение, называемое бимодальным, имеет очень ясный физический смысл. Газ внутри разрыва можно представить как смесь частиц двух сортов. Частицы первого сорта — это частицы, проникшие из области до ударной волны, а частицы второго сорта — это частицы из области после ударного фронта. На протяжении ширины ударной волны происходит превращение частиц одного сорта в другой, поэтому относительная доля частиц каждого сорта меняется вдоль ширины фронта. Это распределение впервые было введено советским ученым академиком И. Е. Таммом и американским исследователем Дж. Мотт-Смитом. Бимодальное распределение, конечно, является только грубой аппроксимацией истинного распределения. Однако оно передает основную черту распределения по скоростям в ударной волне — его немаксвелловский характер.

Распределение частиц по скоростям в ударной волне необходимо учитывать также при ее распространении в химически реагирующем газе, если концентрация прореагировавших частиц в ударной волне является замет-

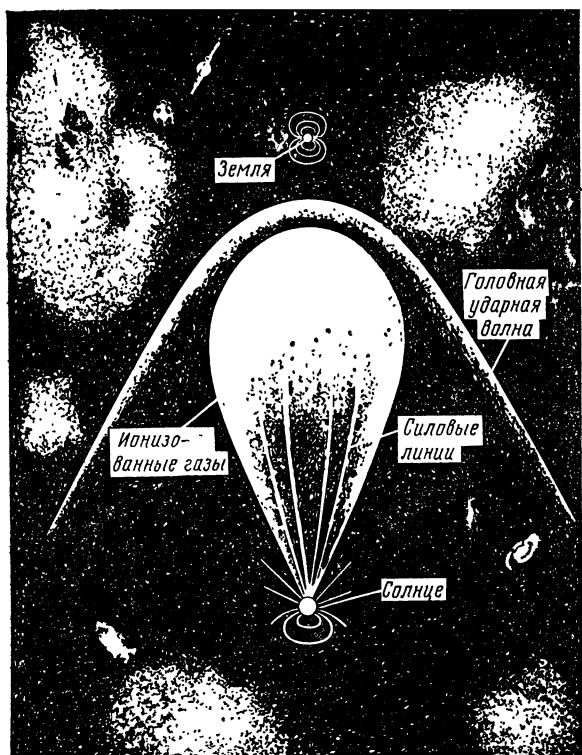


Рис. 5. Ударная волна в космосе, вызванная вспышкой на Солнце

ной. Для расчета выхода продуктов реакции необходимо знать распределение реагирующих частиц по скоростям внутри ударной волны.

С увеличением скорости ударной волны температура за ее фронтом возрастает и начинается ионизация газа. Процесс ионизации идет довольно медленно, поэтому непосредственно во фронте ударной волны газ просто нагревается, а затем уже начинается процесс ионизации. Ионизация атомов происходит в основном при столкновении электронов с атомами (необходимое для начала этого процесса затравочное число электронов образуется при атом-атомных столкновениях основного газа или легко ионизирующихся примесей). Процесс иони-

зации, естественно, сопровождается понижением температуры, поскольку поступательная энергия расходуется на ионизацию. Например, при числе Маха, равном 18, и начальной температуре 300 К, что соответствует скорости ударной волны в аргоне 5,75 км/с, температура сразу за фронтом ударной волны 30 000 К. В равновесии, после того как закончится процесс ионизации, газ охладится до 14 000 К и окажется ионизованным (при начальном давлении до ударной волны 10 мм рт. ст.) на 25%.

Любопытно, что температура электронов в процессе ионизации будет ниже температуры тяжелых частиц — атомов и ионов. Причина этого состоит в следующем. В каждом акте ионизации электрон теряет довольно большую энергию, равную потенциалу ионизации (для аргона — 15,8 эВ, средняя энергия электронов при температуре 10 000 К порядка 1,5 эВ). Потери энергии на ионизацию восполняются благодаря передаче энергии от нагретого атомного газа. Однако обмен энергией между тяжелыми частицами и электронами вследствие большого различия их масс протекает крайне медленно (отношение масс атома аргона и электрона равно примерно 60 000), поэтому потери энергии электронным газом не успевают восполняться, и электронный газ начинает охлаждаться до тех пор, пока не произойдет компенсация потерь. Таким образом в процессе ионизации образуется двухтемпературный газ. В рассматриваемом случае можно говорить о температуре электронов и тяжелых частиц, поскольку процесс максвеллизации каждой из компонент происходит значительно быстрее процесса ионизации.

Замедление нейтронов в веществе. Эффект Ферми. Один из учеников Э. Ферми академик АН СССР Б. Понтекорво пишет: «Сразу же после открытия Фредериком и Ирен Жолио-Кюри явления искусственной радиоактивности Ферми пришел к выводу, что нейтроны, поскольку они электрически нейтральны, должны быть особенно эффективным орудием получения радиоэлементов и со свойственной ему энергией начал систематически облучать нейтронами почти все существующие элементы». В период с 1934 по 1936 г. Ферми с группой сотрудников получил фундаментальные результаты, за которые в 1938 г. ему была присуждена Нобелевская премия по физике. (После получения Нобелевской пре-

мии Ферми не стал возвращаться в фашистскую Италию, а вместе с семьей прямо из Стокгольма уехал в Нью-Йорк.)

В 1934 г. в Римской лаборатории под руководством Ферми проводились эксперименты по изучению радиоактивности, наводимой нейтронами. При проведении экспериментов сразу возникли трудности: интенсивность активации непредсказуемым образом зависела от условий эксперимента. Например, при облучении нейтронами на деревянном столе серебро активизировалось гораздо сильнее, чем на мраморной полке. Для преодоления этих трудностей Ферми предложил сначала поместить между источником нейтронов и мишенью свинцовый клин. Однако потом, подчиняясь своей гениальной интуиции, заменил свинцовый клин на кусок парафина.

Много лет спустя в разговоре с астрофизиком С. Чандрасекаром Ферми вспоминал об этом. По словам Чандрасекара, Ферми сказал ему: «Расскажу Вам, как я пришел к открытию, которое пожалуй, важнее всего сделанного мною. Мы очень много работали, изучая радиоактивность, наводимую нейтронами, но получали бессмысленные результаты. Однажды, когда я пришел в лабораторию, мне пришлось в голову, что надо бы посмотреть, что произойдет, если на пути нейтронов поставить свинец. И, изменив своему обыкновению, приложил все усилия к тому, чтобы этот кусок свинца был очень хорошо обработан. Мне явно что-то не давало покоя: я под любым предлогом старался оттянуть момент установки свинца на предназначенное ему место. Когда же, наконец, я с некоторой неохотой собрался поставить его, то сказал себе: «Нет! Не могу я ставить этот свинец, мне нужен парафин». Это было именно так — никаких предчувствий, никаких сознательных предварительных рассуждений. Я сразу же взял кусок парафина, случайно подвернувшийся мне под руку, и поставил его на место, где должен был стоять свинец».

Результаты превзошли все ожидания. Таких огромных активностей никто никогда не получал. Участник этих экспериментов Э. Сегре пишет: «Около полудня все были созваны в комнату — засвидетельствовать чудотворное влияние парафина. Сначала я подумал, что испортился счетчик — таких огромных интенсивностей мы никогда раньше не получали, но было немедленно показано, что это возрастание обусловлено именно па-

рафином. В качестве фильтров на пути нейтронов мы испытали несколько других веществ, но они не давали столь большого эффекта, как парафин. К нашему обычному перерыву на обед и отдых наши наблюдения все еще были для нас сплошной загадкой. Когда мы вернулись в институт около трех часов дня, Ферми уже нашел объяснение всем странностям. Он высказал предположение, что в результате упругих столкновений нейтроны замедляются и становятся более эффективными—идея, совершенно противоположная нашим прежним представлениям».

В своей речи, произнесенной 10 декабря 1938 г. при вручении Нобелевской премии, Ферми так объяснил явление эффективного замедления нейтронов в водородсодержащих средах, к числу которых принадлежит и парафин: «Поскольку у нейтрона и протона примерно одинаковая масса, при любом упругом столкновении быстрого нейтрона с первоначально покоившимся протоном имевшаяся кинетическая энергия делится между ними; можно показать, что нейтрон с начальной энергией 10^6 эВ после примерно 20 столкновений с атомами водорода будет иметь энергию, которая уже оказывается близкой к энергии теплового движения». Это означает, что нейтроны высокой энергии, испускаемые источником, находящимся внутри большого объема парафина или воды, очень быстро теряют подавляющую часть своей энергии и превращаются в «медленные нейтроны». Под действием медленных нейтронов определенные ядерные реакции протекают с гораздо большими сечениями, чем в случае быстрых; этим и объясняется усиление активации при облучении внутри большого количества парафина или воды.

Открытие явления замедления нейтронов и способ получения с их помощью радиоактивных веществ приобрели огромное значение в первый период развития атомной энергетики. За право преимущественного пользования патентом на изобретение, сделанное Ферми с сотрудниками, правительство США выплатило авторам 400 000 долларов.

Точный расчет процесса замедления очень труден. Даже если источник нейтронов моноэнергетичен, в процессе замедления нейтроны приобретают разные скорости и уходят от источника на разные расстояния. Общая картина движения нейтронов описывается функ-

цией распределения, зависящей от их координат и скоростей. Как правило, в реальных условиях это распределение является резко неравновесным. Приблизительно можно считать, что в стационарном режиме при равновесии между рождением и поглощением нейтронов в среде их распределение по скоростям приблизительно описывается максвелловской функцией в области тепловых энергий. В области же высоких энергий распределение по скорости соответствует повышенной концентрации нейтронов и спадает с ростом скорости по закону $1/v^2$, т. е. значительно медленнее максвелловского распределения.

К задачам замедления нейтронов тесно примыкают задачи химии горячих атомов. Типичная постановка эксперимента такова. В газовой смеси в результате какого-либо внешнего воздействия (например, под действием светового импульса) возникают горячие атомы, средняя поступательная энергия которых выше средней энергии окружающих частиц. Горячие частицы замедляются при столкновении с молекулами окружающего газа, а затем вступают в реакцию. Замедлившиеся и не успевшие прореагировать атомы уводятся из системы с помощью какой-либо реакции захвата.

Например, в смеси йодистого дейтерия DJ с водородом H_2 под действием света происходит реакция фотодиссоциации $DJ + h\nu = D^* + J$, в результате которой образуются горячие атомы дейтерия D^* . Атомы, D^* замедляются в результате реакции термализации $D^* + H_2 = D + H_2$ и вступают в реакцию $D^* + H_2 = HD + H$. Непрореагировавшие атомы дейтерия D уводятся из системы реакцией захвата $D + DJ = D_2 + J$. Выход реакции, т. е. число образующихся молекул HD, зависит от скорости реакции горячих атомов. Последняя определяется функцией распределения горячих атомов в области энергий вблизи порога реакции. Распределение энергии горячих атомов существенным образом отличается от максвелловского и в своих основных чертах напоминает распределение по энергиям замедляющихся нейтронов.

Коэффициенты переноса. До сих пор рассматривались процессы, в которых функция распределения по скоростям существенно отличается от максвелловской. Так, распределение молекул по скоростям во фронте ударной волны или распределение замедляющихся нейтронов

совсем не похоже на максвелловское. Существует, однако, большая группа явлений, в которых имеют место малые возмущения равновесной максвелловской функции распределения. При этом функцию распределения все равно нельзя считать равновесной, поскольку именно малые неравновесные добавки к функции распределения целиком определяют характер явления. К числу таких слабо неравновесных процессов в первую очередь относятся явления переноса.

С явлениями переноса мы сталкиваемся, например, в обычных потоках газа, когда его плотность, гидродинамическая скорость и температура изменяются от точки к точке. При переходе системы в равновесное состояние происходит выравнивание этих неоднородностей, которое осуществляется путем переноса массы, импульса и энергии от одних частей газа к другим. Соответственно своему характеру подобные процессы обычно называют процессами переноса и с ними связывают коэффициенты диффузии, вязкости и теплопроводности, которые называют коэффициентами переноса, или кинетическими коэффициентами.

В свете молекулярно-кинетических представлений процесс переноса в газах состоит в том, что молекулы, двигаясь хаотически, переносят через произвольно выбранное сечение ту или иную величину: кинетическую энергию — при теплопроводности, импульс — при внутреннем трении, концентрацию молекул — при диффузии. Для переноса всегда требуется наличие градиента макроскопического параметра, например температуры, гидродинамической скорости или концентрации. При этом появление градиентов приводит к малым возмущениям равновесной функции распределения, которые, в свою очередь, целиком определяют коэффициенты переноса.

Поясним сказанное на примере теплопроводности. Рассмотрим для простоты газ в ящике, верхняя часть которого горячее, чем нижняя. В этом случае поток тепла будет направлен сверху вниз. (Если предположить, что нижняя стенка ящика горячее верхней, то нужно учитывать поднимающиеся вверх конвекционные потоки, а этот процесс уже не имеет отношения к теплопроводности.) Поток тепла через выделенную поверхность (например, нормальную оси координат Ox) в случае одноатомного газа равен алгебраической сумме потоков ки-

нетической энергии в направлениях $+x$ и $-x$. Поскольку в соответствии с максвелловским распределением скорости $+v_x$ и $-v_x$ равновероятны, то потоки молекул в обоих направлениях оказываются одинаковыми. Если учесть, что переносимая величина — кинетическая энергия — не зависит от направления, то станет ясно, что в случае максвелловского распределения даже при наличии градиента температуры поток тепла будет равен нулю.

В действительности наличие градиента температуры приводит к некоторому увеличению числа быстрых молекул, движущихся в сторону меньшей температуры, по сравнению с равновесным (и к уменьшению в противоположном направлении). Возникает своеобразная диффузия «горячих» частиц (т. е. частиц с большой энергией) вниз, в сторону холодной стенки. Это обстоятельство и является причиной превышения потока энергии сверху вниз по сравнению с потоком снизу вверх. И хотя это превышение невелико по сравнению с равновесным потоком в одну из сторон (обязанным максвелловскому распределению), именно оно приводит к отличному от нуля суммарному потоку энергии сверху вниз, который характеризуется коэффициентом теплопроводности. (Коэффициент теплопроводности определяется как отношение скорости переноса тепловой энергии через единичную площадку к градиенту температуры.)

Строгие расчеты показывают, что для газа, молекулы которого моделируются твердыми шариками радиуса a и массы m , коэффициент теплопроводности выражается таким образом:

$$\lambda = \frac{75}{236\sqrt{\pi}} \frac{k}{a^2} \sqrt{\frac{kT}{m}} .$$

Удивительный результат, следующий из этой формулы, состоит в том, что теплопроводность (а следовательно, и поток тепла) не зависит от плотности газа. Этот результат можно понять, если учесть, что поток тепла пропорционален числу носителей энергии и длине свободного пробега (при фиксированной скорости и плотности молекул с увеличением длины свободного пробега растет число носителей, пересекающих в единицу времени выделенную поверхность). Таким образом, изменение числа носителей энергии при изменении плотности (давления) в точности компенсируется изменением рас-

стояния, которое пробегает носитель между столкновениями, поскольку длина свободного пробега обратно пропорциональна плотности. К выводу о независимости теплопроводности от давления пришел еще Максвелл, и он показался ему парадоксальным. Однако опыты, поставленные как самим Максвеллом, так и другими физиками, полностью его подтвердили.

Можно, однако, спросить: действительно ли поток тепла всегда не зависит от плотности газа? А если плотность газа стремится к нулю и в ящике почти нет молекул? В этих условиях средняя длина свободного пробега молекул оказывается сравнимой с расстоянием между стенками ящика. Механизм столкновений, формирующий максвелловское распределение, оказывается малоэффективным, поскольку молекула имеет хорошие шансы пролететь от стенки до стенки, не испытав столкновений. В этих условиях распределение скоростей не подчиняется максвелловскому закону, а сам коэффициент теплопроводности теряет свой смысл и уже не характеризует поток тепла. Все сказанное, кстати, относится и к коэффициенту вязкости.

Таким образом, в условиях, когда средняя длина свободного пробега значительно меньше характерного линейного размера, фигурирующего в задаче, коэффициенты переноса (коэффициенты вязкости, теплопроводности и диффузии) выступают как макроскопические характеристики поступательной неравновесности. Другими словами, коэффициенты переноса являются макроскопическим проявлением поступательной неравновесности в газах.

V. ВРАЩАТЕЛЬНАЯ НЕРАВНОВЕСНОСТЬ

В предыдущем разделе при рассмотрении максвеллизации неравновесного газа предполагалось, что молекулы обладают только энергией поступательного движения. Многоатомные молекулы, помимо поступательных степеней свободы, имеют еще вращательные и колебательные — они называются внутренними степенями свободы, — на которые может приходиться значительная доля энергии. Каждая многоатомная молекула имеет, вообще говоря, три вращательные степени свободы, соответствующие вращениям ее как целого вокруг трех взаимно перпендикулярных осей. Поскольку поступа-

тельных степеней свободы у молекулы тоже три, то в равновесии поступательные и вращательные энергии в среднем равны (или одного порядка, как в случае линейных молекул).

Первые попытки конструирования молекулярных моделей, имеющих вращательные степени свободы, носили с современной точки зрения несколько наивный характер. Это были модели молекул в виде шероховатых сфер (которые при соударении зацепляют друг друга без проскальзывания), нагруженных сфер (центр тяжести которых не совпадает с их геометрическим центром), сфероцилиндров (цилиндры с полусферическими торцами). Заметим, что простейшая молекулярная модель в виде гладких твердых сфер была не пригодна для описания вращательного движения молекул, поскольку при столкновении таких сфер нет обмена энергией между вращательными и поступательными степенями свободы.

Существенным достоинством этих моделей была возможность сравнительно простого описания динамики столкновений в рамках классической механики.

Квантовая механика внесла определенную ясность в вопрос о выборе модели для вращающейся молекулы. В частности, двухатомную молекулу с хорошим приближением можно моделировать вращающейся гантелью. Такая модель называется простым жестким ротатором. Значения вращательной энергии ротатора, допускаемые квантовой механикой, образуют дискретную последовательность.

Среди видов внутренней энергии — вращательной и колебательной — вращательная энергия выделяется малой величиной кванта, т. е. расстояния между соседними уровнями энергии (на нижних уровнях). Так, для двухатомных молекул расстояние между соседними вращательными уровнями с квантовыми числами $j+1$ и j равно $2B_e(j+1)$, где вращательная постоянная B_e для J_2 равна 0,053 К, для Cl_2 — 0,357 К, для N_2 — 2,86 К, для HCl — 15,2 К и для H_2 — 86,6 К.

Малая величина кванта вращательной энергии приводит к тому, что обмен энергией между поступательными и вращательными степенями свободы при молекулярных столкновениях можно рассматривать в рамках классических представлений, пренебрегая квантованием вращательной энергии.

Для определения времени установления равновесия по вращательным степеням свободы (времени вращательной релаксации) необходимо оценить среднюю энергию, передаваемую во вращательные степени свободы при одном столкновении. При каждом столкновении молекул энергия одновременно переходит как в поступательные, так и во вращательные степени свободы. Если энергия, передаваемая в эти степени свободы, примерно одинакова, то времена вращательной и поступательной релаксации будут одного порядка, поскольку средняя энергия вращательных и поступательных степеней свободы в равновесии одинакова или близка (см. (3)). Если вращательным степеням свободы передается меньше энергии, чем поступательным, то время вращательной релаксации будет больше времени поступательной.

Обмен энергией между поступательными и вращательными степенями свободы при столкновении молекул главным образом зависит от соотношения продолжительности столкновения $\tau_{ст}$ и периода вращения $T \sim \omega^{-1}$, где ω — частота вращения. При $\omega\tau_{ст} \ll 1$ (такие столкновения называются неадиабатическими) за время столкновения молекула не успевает совершить ни одного оборота, поэтому столкновения носят мгновенный характер. Например, столкновение атома A с ротатором BC (рис. 6) можно рассматривать как столкновение двух свободных частиц A и B . При таких столкновениях происходит интенсивный обмен энергией между сталкивающимися частицами A и B . В свою очередь, энергия, переданная частице B , примерно поровну распределяется между вращательным движением молекулы BC и поступательным движением ее центра тяжести (иначе не будут выполняться законы сохранения импульса и момента импульса).

Таким образом, при неадиабатических столкновениях время вращательной релаксации порядка времени поступательной релаксации.

В обычных условиях столкновения молекул носят неадиабатический характер. Действительно, условие $\omega\tau_{ст} \ll 1$ на квантовом языке можно переписать в виде

$$\frac{\Delta E}{\hbar} \tau_{ст} \ll 1,$$

где ΔE — разность энергий двух состояний, между которыми происходит переход, \hbar — постоянная Планка.

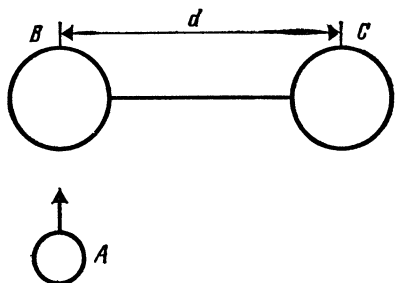


Рис. 6. Столкновение атома с ротатором

В научной литературе $\frac{\Delta E}{\hbar} \tau_{\text{ст}}$ называют параметром Мессии, или параметром адиабатичности. По порядку величины $\tau_{\text{ст}} \sim \frac{a}{v}$ где a — радиус межмолекулярного взаимодействия ($a \sim 10^{-8}$ см), а v — средняя скорость молекул ($v \sim 3 \cdot 10^4$ см/с), т. е. $\tau_{\text{ст}} \sim 0,3 \cdot 10^{-12}$ с. Величина $\Delta E/\hbar = \frac{B_e}{\hbar} 2(j+1)$. Для $B_e \sim 1$ К и $j=1$ $\Delta E/\hbar \sim 5 \times 10^{11}$ с $^{-1}$, поэтому $\frac{\Delta E}{\hbar} \tau_{\text{ст}} \sim 0,15$.

Однако при возбуждении высоколежащих вращательных уровней ($j \gg 1$) или при возбуждении легких молекул ($B_e \gg 1$ К) параметр Мессии может оказаться много больше единицы. В этих условиях столкновения уже нельзя считать мгновенными, поскольку за время столкновения молекула успеет повернуться много раз и налетающий атом A на рис. 6 испытает много столкновений с атомами B и C . Результатом таких столкновений, которые называются адиабатическими, будет очень малая передача энергии во вращательные степени свободы. По отношению к налетающему атому A быстровращающаяся молекула BC ведет себя как сферический твердый шарик, а обмен энергией между поступательными и вращательными степенями свободы при столкновении двух твердых сфер не происходит.

Таким образом, для легких молекул или для молекул с высокими значениями вращательных квантовых чисел время вращательной релаксации будет значительно больше времени поступательной релаксации. Например, при комнатных температурах время вращательной релаксации в молекулярном водороде H_2 соответствует

примерно 350, в молекулярном дейтерии D_2 — 200 столкновениям.

Для большинства молекул на нижних вращательных уровнях, как уже указывалось, времена вращательной и поступательной релаксации оказываются одного порядка. Это означает, что на тех временных или пространственных интервалах, где происходит установление максвелловского распределения, устанавливается и равновесное (больцмановское) распределение энергии по вращательным степеням свободы. Распределение Больцмана для классического идеального газа имеет вид

$$f(E) = C \exp(-E/kT), \quad (5)$$

где $f(E)$ — плотность вероятности того, что данная молекула обладает внутренней (вращательной) энергией E . Коэффициент C определяется из условия, чтобы сумма всех вероятностей равнялась единице.

Таким образом, области поступательной и вращательной релаксации перекрываются. Наиболее отчетливо это проявляется при изучении структуры ударных волн. В многоатомных газах ширина ударной волны, где происходит переход от одного максвелловского распределения к другому, практически совпадает с релаксационной зоной, где проходит процесс установления вращательного равновесия. Картина, однако, резко меняется, если времена поступательной и вращательной релаксации сильно различаются. В этом случае можно говорить о медленном процессе вращательной релаксации на фоне локального максвелловского распределения. Задачи такого типа представляют особый интерес, поскольку здесь приходится сталкиваться с «долгоживущей» вращательной неравновесностью, определяющей целый ряд особенностей быстропотекающих процессов.

Вращательное возбуждение в химических реакциях. Химические реакции в газовых системах идут, как правило, при взаимодействии активных частиц. Активными частицами обычно являются молекулы, имеющие избыточную (по сравнению с равновесным значением) энергию поступательных, вращательных или колебательных степеней свободы. Таким образом, активные частицы выступают как проводники реакции.

Распределение энергии в продуктах реакции, как и в реагентах, также не соответствует равновесию. Механизм появления вращательно-возбужденных молекул-продуктов реакции можно понять на примере реакции

$K + HBr \rightarrow KBr + H$ (или ей подобных). Из-за относительно большой массы атома калия и большого сечения реакции ($34 \cdot 10^{-8}$ мкм²) начальный орбитальный угловой момент (момент количества движения при столкновении $K + HBr$) должен быть велик, а вращательный угловой момент молекулы HBr (при комнатной температуре) — мал благодаря небольшому моменту инерции этой молекулы (легкий атом H вращается вокруг тяжелого атома Br). В продуктах реакции возникает обратное положение. При разлете H и KBr орбитальный угловой момент, связанный с движением атома H относительно KBr , мал, так как атом H легкий. В силу закона сохранения полного углового момента следует ожидать, что основная доля полного углового момента будет приходиться на вращение KBr . Таким образом, в процессе реакции $K + HBr$ образуется быстровращающаяся молекула KBr .

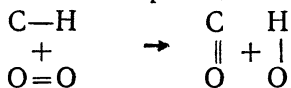
В настоящее время известны десятки химических реакций, конечные продукты которых возникают с большим избытком вращательной энергии.

Первоначально интерес к реакциям с вращательно-возбужденными продуктами определялся необходимостью расшифровки спектров излучения продуктов реакции.

Наиболее ярко неравновесное распределение вращательной энергии, выделяющейся в экзотермических реакциях, проявляется в спектре пламени. Энергия, освобождающаяся в ходе экзотермической реакции, часто принимает форму лучистой энергии, поэтому такая реакция сопровождается излучением света — пламенем. Спектры пламени дают богатейшую информацию о состоянии излучающего объекта. Количественные измерения относительной интенсивности полос и отдельных линий в полосах могут дать сведения о распределении энергии по колебательным и вращательным степеням свободы, а также о времени, необходимом для установления равновесного распределения энергии по различным степеням свободы.

Обычно в зоне реакции пламен, горящих при предварительном перемешивании горючего с воздухом или кислородом, интенсивность излучения некоторых радикалов, особенно OH , C_2 и CH , значительно превышает величину, которую можно было бы ожидать при установлении полного равновесия в зоне горения. Так, пря-

мые измерения интенсивности излучения гидроксила (радикала OH) в кислородно-ацетиленовых пламенах дают «вращательную температуру» $T_{вр}$, намного превосходящую температуру пламени. Сильное возбуждение радикалов OH во внутреннем конусе пламени, приводящее к высоким значениям $T_{вр}$, обусловлено реакцией $\text{CH} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{OH}$. Образование прочной связи C=O и разрыв слабой связи C—H в реакции



могут привести к отталкиванию атома водорода, который будет быстро вращаться вокруг атома O, что повлечет за собой сильное вращательное возбуждение OH.

Измерение $T_{вр}$ гидроксила OH в кислородно-ацетиленовых пламенах, горящих при различных давлениях, показывает, что при понижении давления с 1 атм до 0,002 атм $T_{вр}$ возрастает с 3500 до 8750 К (температура поступательных степеней свободы во всех случаях ниже $T_{вр}$). Оценки показывают, что при низких давлениях ($\sim 10^{-3}$ атм) вращательная энергия, определяемая из $T_{вр}$, близка к энергии, с которой образуется гидроксил в процессе реакции. Распределение этой вращательной энергии не будет больцмановским, поэтому слова «вращательная температура» стоят в кавычках.

Избыточная вращательная энергия гидроксила может быть израсходована либо в излучательных, либо в столкновительных процессах, которые между собой всегда конкурируют. При низких давлениях радикал OH излучит свою энергию до того, как произойдет неупругое столкновение с окружающими частицами. Поэтому интенсивность излучения будет отражать распределение вращательной энергии образовавшихся радикалов OH, не искаженное столкновениями.

С повышением давления в игру вступают процессы столкновения, в результате которых избыточная вращательная энергия начинает переходить в поступательные степени свободы. Число столкновений, которое в среднем испытывает вращательно-возбужденный радикал OH до момента высвечивания, прямо пропорционально давлению, поэтому с ростом давления $T_{вр}$ уменьшается.

Наконец, при достаточно высоких давлениях вращательная релаксация успеет закончиться до момента из-

лучения, поэтому в момент излучения вращательная температура радикалов ОН будет равна температуре поступательных степеней свободы.

С задачей расшифровки спектров неравновесных газов мы встречаемся не только при анализе пламен. Очень важной и значительно более трудной задачей является расшифровка спектров верхней атмосферы и межзвездного газа, где отсутствует статистическое равновесие.

Изучение вращательной неравновесности, возникающей при химических реакциях, в последнее время получило дополнительный стимул в связи с созданием лазеров, работающих в средней и далекой инфракрасных областях спектра. В области от 2,6 до 11 мкм создан ряд высокоэффективных газовых лазеров (лазеры на CO_2 , N_2O , CO , HF и DF), перекрывающих значительные участки спектра при высоком уровне мощности. Значительно хуже обстоит дело с интенсивной генерацией в более длинноволновой области, которая освоена лазерной техникой совершенно недостаточно, несмотря на очевидную важность приложений (биологическое действие, исследование структуры молекул, радиоспектроскопия, атмосферные исследования).

Одним из перспективных направлений в этой области является использование лазеров на чисто вращательных переходах, поскольку малая величина вращательного кванта обеспечивает длинноволновое излучение в инфракрасной и субмиллиметровой областях. Основная трудность при создании лазеров на вращательных переходах состоит в обеспечении высокой скорости накачки энергии для образования вращательной неравновесности (вращательной инверсии). Эта задача осложняется тем, что скорость релаксации вращательной энергии очень велика. Тем не менее на этом пути уже получены некоторые результаты.

Вращательная инверсия может возникать в результате химических реакций путем либо непосредственного превращения энергии реакции во вращательное движение, либо резонансного перехода энергии колебательных степеней свободы во вращение. В последнем случае колебательная энергия сначала трансформируется в энергию высоковозбужденных вращательных состояний, а затем излучается или переходит в поступательные степени свободы. Из-за сравнительно малой скорости ре-

лаксации высоковозбужденных вращательных состояний может возникнуть их инверсная заселенность, при которой число молекул на верхних уровнях больше, чем на нижних. Кроме того, в колебательном резервуаре энергии хранится дольше, чем во вращательном (время колебательной релаксации много больше времени релаксации вращательной энергии), что удлиняет время существования инверсии или снижает требования к скорости охлаждения при получении генерации в стационарном или квазистационарном режиме.

Типичным примером реакций, в которых наблюдается вращательная инверсия, являются реакции с участием галогеноводородов. Так, в реакции $\text{CH}_3 + \text{CF}_3 = \text{CH}_2 \rightarrow \text{CF}_2 + \text{HF}^*$ возникают вращательно-возбужденные молекулы HF^* на 17 и 18 вращательных уровнях (частота лазерного перехода 660 см^{-1} , длина волны $\sim 15 \text{ мкм}$). В реакции $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH}^* + \text{H}$ радикалы OH^* образуются на 0, 1, 2 и 3 колебательных уровнях в диапазоне вращательных квантовых чисел 8—23 (частота лазерного перехода $326\text{—}723 \text{ см}^{-1}$, длина волны $30\text{—}14 \text{ мкм}$). Исходные продукты CH_3 , CF_3 и $\text{O}(^1\text{D})$ получаются, как правило, при импульсном фотолизе CH_3J и CF_3J в аргоне и смеси $\text{H}_2\text{—O}_3$.

Работы по созданию лазеров на чисто вращательных переходах носят пока еще поисковый характер, и это вполне объяснимо, если учесть, что первый химический лазер на вращательных переходах был создан в 1974 г.

До сих пор мы рассматривали примеры, в которых отчетливо прослеживается влияние вращательной неравновесности на излучение газа. Правоммерно проанализировать и другую сторону этой проблемы — как влияет излучение на распределение вращательной энергии.

Выхолаживание межзвездного газа. В обычных условиях, т. е. при нормальном давлении и не очень высоких температурах, излучение слабо искажает равновесную функцию распределения. Рассмотрим, например, излучение молекул CO во вращательной полосе. Время жизни для радиационного перехода CO на первом вращательном уровне $\sim 50 \text{ с}$, а среднее время между столкновениями при нормальном давлении 10^{-10} с . Таким образом, между двумя актами излучения молекула испытывает в среднем очень много столкновений. Это приведет к тому, что опустошение вращательных уровней,

вызванное излучением, будет скомпенсировано возбуждением вращательных состояний молекул за счет столкновительного обмена энергией между поступательными и вращательными степенями свободы. Поэтому совокупность излучающих молекул будет находиться в равновесном состоянии. Скорость уноса энергии за счет излучения определяет скорость охлаждения (выхолаживания) газа. В стационарных условиях энергия, уносимая излучением, компенсируется притоком энергии из окружающей среды.

Иное положение возникает в разреженных газах. Если плотность числа частиц при нормальном давлении 10^{19} см^{-3} , то в межзвездных облаках она составляет всего 10^4 см^{-3} . В этих условиях столкновительный механизм восстановления равновесия уже не сможет конкурировать с излучательным опустошением уровней, нарушающим равновесие. Процесс дезактивации излучением оказывается относительно настолько интенсивным, что совокупность излучающих молекул уже не будет находиться в состоянии равновесия: заселенности вращательных уровней будут меньше равновесных. Поскольку мощность излучения (или скорость выхолаживания межзвездного облака) определяется произведением заселенности на вероятность излучения, то она, естественно, будет зависеть от степени вращательной неравновесности. В этой задаче мы сталкиваемся с общей проблемой неравновесной кинетики: возмущение (например, излучение) искажает равновесную функцию распределения, а это искажение, в свою очередь, определяет мощность возмущения (например, интенсивность излучения).

Скорость выхолаживания является одной из основных характеристик энергетического баланса межзвездных облаков. Плотные межзвездные облака представляют собой скопления молекул водорода с концентрацией $\sim 10^4 \text{ см}^{-3}$ и температурой $\sim 10 \text{ К}$, которые содержат малые примеси C , C^+ , CO , CO^+ , CH , OH , H_2O , O_2 и т. д. Среди этих примесей относительное содержание CO существенно больше других компонент, поэтому в такой системе основной механизм выхолаживания будет связан со спонтанным излучением CO во вращательной полосе. Большой интерес к процессам в межзвездных облаках определяется в первую очередь возможностью образования звезд путем гравитационного сжа-

тия межзвездной материи. Межзвездная среда представляет собой фазу эволюции вещества Галактик. Звезды к концу своего развития сбрасывают газовую оболочку, а из межзвездного газа образуются молодые звезды.

Просветление среды под действием мощного лазерного излучения. До сих пор рассматривались искажения функции распределения вращательной энергии, вызванные уносом энергии собственным излучением газа. Вращательная неравновесность появляется и при поглощении интенсивного излучения в газах. Интерес к этому явлению возник в последнее десятилетие, когда были созданы мощные лазеры инфракрасного диапазона и началось интенсивное изучение воздействия мощного лазерного излучения на газы.

Поглощение резонансного лазерного излучения позволяет осуществить селективное возбуждение отдельных степеней свободы. Казалось бы, чем больше интенсивность падающего излучения, тем больше поглощается энергия и тем сильнее разогревается газ. В действительности все обстоит иначе. С повышением интенсивности излучения газ начинает поглощать меньше энергии (коэффициент поглощения уменьшается), и при достаточно высоких интенсивностях поглощение почти прекращается. О среде в таком состоянии говорят, что она просветляется.

Физическая картина просветления состоит в следующем. Обычно поглощение инфракрасного излучения происходит на колебательно-вращательном переходе, связывающем два энергетических состояния, 1 и 2 . Для двухатомных молекул состояние 1 характеризуется колебательным квантовым числом n_1 и вращательным квантовым числом j_1 , а состояние 2 — набором чисел n_2 и j_2 . В условиях равновесия заселенности этих энергетических состояний определяются распределением Больцмана. При поглощении резонансного излучения молекулы переходят из состояния 1 в состояние 2 . Кроме того, под действием излучения молекулы совершают вынужденные переходы «вниз» из состояния 2 в состояние 1 (так называемое вынужденное или индуцированное излучение).

Обычно в состоянии 2 молекул намного меньше, чем в 1 , поэтому вынужденным излучением можно пренебречь. При достаточно слабых интенсивностях увеличение числа частиц в состоянии 2 по сравнению с равно-

весным значением невелико и избыток частиц успевает рассасываться за счет релаксационных процессов и, в частности, вращательной релаксации. С увеличением интенсивности излучения процессы релаксации не успевают конкурировать с процессами накачки. Начинается накопление частиц в состоянии 2. Возрастает поток вынужденного излучения, суммарное поглощение уменьшается. Наконец, при достаточно высоких интенсивностях заселенности состояний 1 и 2 почти сравниваются (почти, так как всегда присутствуют процессы релаксации, обедняющие верхний уровень). При этом мощность, поглощаемая при переходах 1—2, становится близкой к мощности излучения на переходах 2—1. Суммарное поглощение резко уменьшится и среда станет прозрачной.

Интенсивность излучения, при которой происходит просветление среды, определяется в первую очередь временем вращательной релаксации. Если вероятность оптической накачки, т. е. скорость оптического возбуждения, много больше скорости вращательной релаксации, обратно пропорциональной времени релаксации, то среда становится прозрачной. Таким образом, просветление среды связано с существенным нарушением равновесия по вращательным степеням свободы, и именно этот эффект ограничивает допустимую мощность, которую импульс излучения может передать среде. Предельное значение поглощаемой мощности определяется скоростью, с которой возбужденные частицы будут передавать свою энергию в поступательные степени свободы прежде всего за счет вращательной релаксации.

Объемная вязкость. До сих пор мы рассматривали системы, в которых имеет место существенное нарушение равновесного распределения энергии по вращательным степеням свободы. Таковы распределения вращательной энергии в продуктах химических реакций, в сильно разреженном излучающем газе или в газе в поле интенсивного лазерного излучения. Вместе с тем существует целый ряд явлений, в которых определяющая роль принадлежит малым отклонениям от состояния равновесия. К их числу относятся диссипативные процессы, связанные со второй (объемной) вязкостью в системе.

Напомним, что обычная (сдвиговая) вязкость связана с процессами сдвига, т. е. с наличием градиента

скоростей. Сдвиговая вязкость — это свойство газов выравнивать скорости движения различных слоев газа. Выравнивание скоростей соседних слоев газа, если эти скорости различны (градиент скорости отличен от нуля), происходит потому, что из слоя газа с большей скоростью движения импульс переносится к слою, движущемуся с меньшей скоростью. Изменение импульса слоев означает в соответствии со вторым законом Ньютона, что на каждый из слоев действует сила. Эта сила по своему смыслу является силой трения между слоями, движущимися с различными скоростями. Поэтому говорят о внутреннем трении, которое характеризуется коэффициентом внутреннего трения, или, как чаще говорят, коэффициентом (сдвиговой) вязкости. Внутреннее трение является причиной того, что для протекания газа (или жидкости) через трубу требуется некоторая разность давления. Внутреннему трению мы обязаны также тем, что ветер или буря с течением времени утихают.

Представление о второй вязкости можно получить, если рассмотреть процессы, которые сопровождаются изменением объема (плотности) газов. Физическую причину появления при быстром сжатии или расширении новой силы трения (нового канала диссипации энергии), связываемой с объемной вязкостью, можно понять из следующих рассуждений. Если быстро сжать небольшой объем газа, то передаваемая в систему энергия вначале будет сосредоточена на поступательных степенях свободы, и только потом, спустя время релаксации, часть ее перейдет во внутренние (вращательные) степени свободы. Поскольку давление определяется только поступательным движением молекул, то вначале оно будет несколько выше, чем в случае, когда установится равновесие между поступательным и вращательным движением.

Этот эффект приводит к появлению избыточного гидростатического давления в сжатом газе и к дополнительному уменьшению давления в расширяющемся газе. Для преодоления этого избыточного давления, например, при движении тела в газе необходимо приложить дополнительное усилие. В газе как бы появляется новая сила трения, отличная от внутреннего трения, связанного со сдвиговой вязкостью. Коэффициент объемной вязкости выступает как количественная мера этой

новой силы трения, связанной с нарушением равновесия при быстром изменении объема. Таким образом, коэффициент объемной вязкости является макроскопическим выражением неравновесности по внутренним степеням свободы. Смысл термина «объемная вязкость» очевиден. Он отражает факт появления диссипации при быстром изменении объема в многоатомных газах; в одноатомных газах вторая вязкость отсутствует.

Подчеркнем, что в терминах объемной вязкости можно описать только малые отклонения от состояния равновесия. Конечные возмущения равновесной функции распределения энергии по вращательным (внутренним) степеням свободы нельзя охарактеризовать объемной вязкостью, она теряет свой смысл, поэтому здесь необходимо вычислять саму функцию распределения (или, если она имеет равновесный вид, температуру внутренних степеней свободы). Этот пример иллюстрирует обычную в физике ситуацию, когда физические понятия появляются в рамках известных приближений и, утрачивая определенность, исчезают по мере выхода за эти рамки. Так, например, классическое понятие траектории утрачивает смысл при переходе к квантовой механике.

Вращательная неравновесность сказывается также на коэффициенте теплопроводности. В одноатомном газе, теплопроводность определяется переносом кинетической энергии. В многоатомном газе переносимая энергия складывается из поступательной и внутренней энергий. Величина переносимой внутренней энергии определяется скоростью релаксации энергии по внутренним (вращательным) степеням свободы или нет.

В соответствии с этим различают два предельных случая — локальное полное равновесие (бесконечно быстрая релаксация) и замороженное состояние (бесконечно медленная релаксация). Таким образом, вращательная неравновесность будет определять тепловой поток, а следовательно, и коэффициент теплопроводности.

Другие коэффициенты переноса (коэффициенты сдвиговой вязкости и диффузии) слабо зависят от внутренних степеней свободы. Обычно этой зависимостью пренебрегают.

Вращательная неравновесность приводит еще к одному диссипативному процессу, который характеризуется коэффициентом вращательной вязкости. Вращательная вязкость появляется тогда, когда средняя угловая

скорость собственных вращений молекул ω в данной точке не соответствует макроскопическому гидродинамическому движению, т. е. не соответствует значению ротора гидродинамической скорости ($\omega \neq \frac{1}{2} \operatorname{rot} v$).

VI. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ

Создание лазеров и внедрение лазерной техники в физико-химический эксперимент привели к коренным изменениям в этой области, вызвали, как иногда говорят, лазерную революцию в физике и химии. В настоящее время самые мощные лазеры — это молекулярные газовые лазеры, работающие на колебательно-вращательных переходах. Активная среда таких лазеров, генерирующая мощное когерентное излучение, представляет собой газ с неравновесным (инверсным) распределением энергии по колебательно-вращательным уровням. Решение задач, связанных с формированием колебательно-неравновесной активной среды, привлекло внимание исследователей к колебательной релаксации и потребовало более углубленного ее изучения.

Под колебательной релаксацией понимается процесс установления равновесного (или стационарного) распределения энергии по колебательным степеням свободы молекул в газах. Колебательная релаксация имеет две существенные особенности, выделяющие ее среди процессов поступательной и вращательной релаксации.

Во-первых, энергетическая емкость колебательных степеней свободы значительно больше, чем поступательных и вращательных. Действительно, число колебательных степеней свободы в многоатомной молекуле, состоящей из N атомов, равно $3N-6$ (или $3N-5$ для линейных молекул, см. выше). Поэтому уже для линейных трехатомных молекул, например для CO_2 , колебательная энергия при достаточно высоких температурах больше суммарной поступательной и вращательной энергии. Большая энергетическая емкость колебательных степеней свободы определяет значительный энергетический эффект процесса колебательной релаксации.

Во-вторых, обмен энергией между резервуаром колебательной энергии и резервуарами вращательной и поступательной энергий происходит медленно. В масштабе среднего времени свободного пробега колебательная

релаксация — это очень медленный процесс. Например, число столкновений, необходимое для колебательного возбуждения молекулы O_2 в чистом газе из основного состояния, составляет при комнатной температуре примерно 10^8 , а при температурах $5 \cdot 10^3$ К — примерно 10^2 . Вместе с тем по сравнению с химическими реакциями колебательную релаксацию в ряде случаев можно считать быстрым процессом.

Эту особенность колебательной релаксации можно понять, если проанализировать значение параметра Мессе для колебательного возбуждения. Для столкновений типичных двухатомных молекул $\tau_{ст} \sim 3 \cdot 10^{-13}$ с, $\omega \sim 10^{14}$ с $^{-1}$, поэтому параметр Мессе $\omega \tau_{ст} \sim 30$. Таким образом, процесс столкновения типичных двухатомных молекул носит адиабатический характер. Это значит, что за время столкновения молекула успеет совершить много колебаний. При каждом колебании в течение одного полупериода молекула отдает, а в течение другого — приобретает колебательную энергию. Поэтому результирующая передача энергии ΔE в колебательные степени свободы будет мала. Можно показать, что

$$\Delta E \sim \exp(-2\omega\tau_{ст}).$$

Этот результат легко объяснить, проанализировав, например, процесс столкновения атома с простейшей моделью двухатомной молекулы — гармоническим осциллятором, представляющим собой два шарика, связанных пружинкой. Рассмотрим для простоты конфигурацию столкновения, наиболее благоприятную для передачи колебательной энергии (рис. 7).

Молекула BC воспринимает налетающий атом как некоторое силовое воздействие, поэтому столкновение атома A с молекулой BC в первом приближении можно рассматривать как действие возмущающей силы $F(t)$ на осциллятор. Сила $F(t)$ действует в течение промежутка времени, равного продолжительности столкновения $\tau_{ст}$, вне этого промежутка она равна нулю. Силу $F(t)$ можно представить в виде линейной суперпозиции гармонических составляющих с частотами, кратными $2\pi/\tau_{ст}$ (теорема Фурье).

Иными словами, силу $F(t)$ можно разложить в спектр, как мы разлагаем белый свет на различные цвета или выделяем в человеческом голосе набор различных частот. Эффективной для возбуждения колебаний осциллятора оказывается только составляющая си-

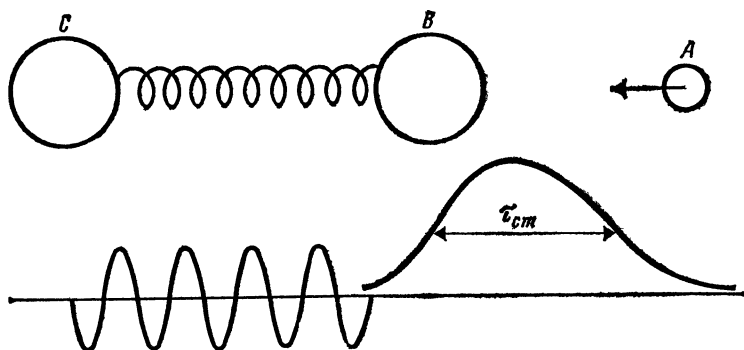


Рис. 7. Столкновение атома с осциллятором

лы на собственной частоте осциллятора. Осциллятор, как и камертон или любой другой резонатор, откликается только на собственную частоту. При разложении силы $F(t)$ в ряд по гармоническим составляющим основной член ряда имеет частоту $2\pi/\tau_{ст}$, вклад членов с большими частотами уменьшается с ростом частоты. Для колоколообразной функции $F(t)$ этот вклад при больших частотах уменьшается экспоненциально. В рассматриваемом случае столкновения атома с двухатомной молекулой $\omega\tau_{ст} \gg 1$, поэтому относительный вклад гармонической составляющей с частотой ω в силу $F(t)$ экспоненциально мал. Этим и объясняется экспоненциально малая величина энергии, передаваемая в колебательные степени свободы. Малая эффективность обмена энергией между колебательными и поступательными степенями свободы молекул при их столкновении приводит к тому, что для возбуждения или дезактивации молекулярных колебаний требуется много столкновений.

Таким образом, процессы колебательной релаксации, формирующие равновесные или стационарные (квазистационарные) неравновесные колебательные распределения, идут значительно медленнее процессов установления равновесия по поступательным и вращательным степеням свободы. Используя аналогию энергетических резервуаров, можно представить, что в резервуарах поступательной и вращательной энергий, как в сообщающихся сосудах, очень быстро устанавливается единый

уровень (равновесное состояние). Связь же колебательного резервуара с поступательно-вращательным резервуаром слаба, поэтому перекачка энергии между этими резервуарами происходит медленно.

Сравнительная медленность колебательной релаксации определяет ее исключительную роль в молекулярной кинетике, в частности в создании молекулярных сред с иверсной заселенностью и в формировании квазистационарных неравновесных распределений. На стадии квазистационарных распределений можно активно вмешиваться в ход химических реакций, направляя их в нужную сторону.

История развития колебательной кинетики насчитывает несколько десятилетий. Начало ее первого этапа относится к концу 20-х годов нашего столетия и связано с ультразвуческими исследованиями. Именно в эти годы стало ясно, что аномальное поглощение и дисперсия ультразвуковых волн в многоатомных газах, неоднократно наблюдавшиеся ранее, объясняются замедленным обменом энергией между поступательными и колебательными степенями свободы при молекулярных столкновениях. В создание релаксационной теории распространения звука в газах большой вклад внесли советские ученые академики Л. Д. Ландау, М. А. Леонтович и др. Интересно отметить, что прообразом этой теории явилась работа Эйнштейна 1920 г. «О распространении звука в частично диссоциированном газе».

В основе релаксационной теории дисперсии звука лежит очень простая и ясная физическая идея. В многоатомных газах скорость распространения звука зависит от частоты (дисперсия звука) так, как это показано на рис. 8. Физическая природа этой зависимости заключается в следующем. Звуковая волна непосредственно изменяет только поступательную энергию молекул. Перераспределение энергии по другим степеням свободы (например, колебательным), совершающееся при столкновениях, успевает произойти в пределах каждого периода лишь частично. Для очень малых частот, когда период звуковых колебаний много больше времени релаксации, перераспределение успевает создать практически равновесное распределение энергии по степеням свободы. С увеличением частоты отклонение от равновесия растет; при очень больших частотах перераспределение практически прекращается и газ ведет себя как

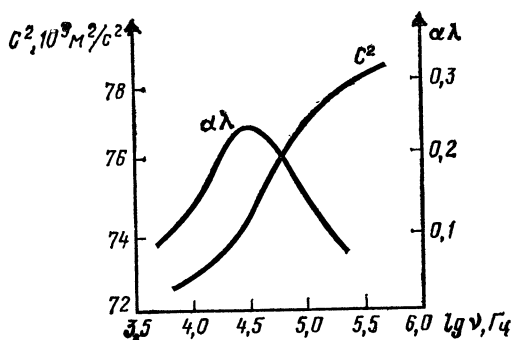


Рис. 8. Частотная зависимость скорости звука c и поглощения на длину волны $\alpha\lambda$ в углекислом газе

одноатомный. Скорость звука выражается формулой (которой пользовался еще Ньютон)

$$c = \sqrt{\frac{\text{упругость}}{\text{плотность}}}.$$

Поскольку упругость газа определяется энергией, приходящейся на поступательные степени свободы, то описанный процесс ведет к росту упругости, а значит, и к росту скорости звука при увеличении частоты. При этом вследствие необратимости процессов перераспределения энергии дисперсия сопровождается повышенным поглощением звука.

В настоящее время измерения поглощения звука и сопутствующий ему дисперсии широко применяются для изучения неравновесных свойств и кинетики различных молекулярных процессов. Возник новый раздел молекулярной физики, в котором изучаются структура и свойства вещества акустическими методами. В научную литературу вошел термин «акустическая спектроскопия» как метод изучения газов, жидкостей и твердых тел по их характерным временам релаксации.

Второй этап в развитии колебательной кинетики связан с изучением ударных волн, которое интенсивно началось в послевоенный период. Советский ученый академик Я. Б. Зельдович был одним из первых, кто обратил внимание на роль колебательной релаксации при уширении ударных волн. Ширина ударных волн в многоатомных газах (как ширина слоя, разделяющего

два равновесных состояния) определяется процессами поступательной, вращательной и колебательной релаксации. Поскольку колебательная релаксация идет наиболее медленно, то переходная зона (ширина ударной волны) будет состоять из узкой области (скачка уплотнения), в которой на расстоянии нескольких длин свободного пробега устанавливается равновесное распределение энергии по поступательным и вращательным степеням свободы, и широкой релаксационной зоны, где происходит процесс установления колебательного равновесия.

Колебательная релаксация за фронтом ударной волны приводит к понижению поступательной температуры, так как происходит интенсивный процесс перехода энергии из поступательных степеней свободы в колебательные. Понижение температуры в релаксационной зоне может быть весьма значительным. Рассмотрим для примера ударную волну в кислороде с числом Маха, равным 7. Пусть начальная температура, т. е. температура перед фронтом ударной волны, $T_0 = 300$ К. Если начальное давление p_0 — атмосферное, то скорость звука равна $c_0 = 350$ м/с, а скорость ударной волны $D = 2450$ м/с. Параметры газа за скачком уплотнения, т. е. перед релаксационной зоной, равны $\rho' = 5,45 \rho_0$, $p' = 57 p_0$, $T' = 10,5 T_0 = 3150$ К. Параметры в конечном состоянии, т. е. за ударной волной в конце релаксационной зоны (обозначены индексом 1), будут равны $\rho_1 = 7,3 \rho_0$, $p_1 = 60 p_0$, $T_1 = 8,2 T_0 = 2460$ К. Таким образом, понижение температуры в релаксационной зоне составляет примерно 700 К. Этот эффект будет еще больше в многоатомных газах, из которых состоят атмосферы Венеры и Марса.

Возбуждение колебаний становится существенным при температуре за фронтом ударной волны порядка 1000—3000 К (в зависимости от типа молекул). При температуре порядка 3000—7000 К в двухатомных газах, например в воздухе, наблюдается диссоциация молекул. Наконец, при температурах порядка 15 000—20 000 К газ заметно ионизован. Во всех этих случаях эффективное понижение температуры в релаксационной зоне будет еще больше. Так, например, для ударной волны с числом Маха 14,2, распространяющейся в воздухе с $p_0 = 1$ мм рт. ст. и $T_0 = 300$ К, температура за скачком уплотнения $T = 9772$ К, если считать, что в скач-

ке возбуждаются равновесные колебания, и 12 000 К — без учета колебаний. В конце релаксационной зоны, после окончания процесса диссоциации, $T_1=6000$ К. Измеряя распределение параметров в релаксационной зоне, можно изучать кинетику релаксационных процессов.

Интерес к исследованию ударных волн резко возрос в связи с развитием ракетной техники в 40—50-х годах, что способствовало появлению и усовершенствованию техники ударных труб. Применение ударных труб открыло новые экспериментальные возможности и позволило изучить колебательную релаксацию в диапазоне температур от тысячи до десятков тысяч градусов. В настоящее время это — единственный метод определения релаксационных характеристик сред при высоких температурах.

Третий этап в развитии колебательной кинетики связан с успехами лазерной физики. 60-е годы ознаменовались бурным развитием лазерной техники. Выдающийся вклад в развитие лазерной физики внесли советские ученые — лауреат Ленинской и Нобелевской премий академик Н. Г. Басов, лауреат Ленинской, Государственной и Нобелевской премий академик А. М. Прохоров, лауреат Ленинской премии академик Р. В. Хохлов. Использование молекулярных газов в качестве активной лазерной среды позволило получить большие мощности генерации в широком спектральном интервале от ближней инфракрасной до субмиллиметровой области. Успехи лазерной физики вызвали дальнейшее развитие колебательной кинетики. На основе развитых представлений колебательной кинетики удалось понять механизм работы наиболее мощных в настоящее время лазеров на колебательно-вращательных переходах и построить основные зависимости от внешних параметров.

Помимо лазерной техники развитие колебательной кинетики стимулировалось также изучением физических процессов в газодинамике, химической кинетике, физике атмосферы. В настоящее время стало совершенно ясно, что описание химических превращений на молекулярном уровне невозможно без анализа состояний неполного статистического равновесия, возникающих в процессе химических реакций.

Проведенный краткий обзор показывает, как интерес к изучению колебательной кинетики, первоначально

возникший в молекулярной акустике, постепенно охватил самые различные области физики, химии и техники, а изучение колебательной неравновесности стало неотъемлемой частью современной физики и химии.

Приведем некоторые примеры, иллюстрирующие широкую распространенность процессов колебательной релаксации и их важную роль.

Колебательная неравновесность в химической кинетике. Химические реакции, протекающие в газовой системе, нарушают равновесное максвелл-больцмановское распределение. Действительно, в химическую реакцию вступают, как правило, частицы, обладающие избыточной энергией. Это приводит к уменьшению числа частиц с высокой энергией. Их концентрация становится меньше равновесной, происходит нарушение равновесия. Одновременно в результате химической реакции в системе возникают новые частицы, энергия которых превышает равновесную. Появление в газе частиц, спектр энергии которых отличается от равновесного, возмущает статистическое равновесие в системе. С первого взгляда кажется, что этот эффект хотя и интересен, но не имеет практического значения. Однако это впечатление ошибочно. Химическая реакция не только приводит к нарушению статистического равновесия в системе, но и сама испытывает влияние этой неравновесности. Прежде всего это сказывается на ее скорости. Скорость реакции определяется в самом общем случае произведением числа реагирующих частиц на вероятность реакции. В условиях равновесия число реагирующих частиц определяется равновесной функцией распределения. Однако если учесть все сказанное, в реальных условиях химическая реакция приведет к уменьшению числа частиц по сравнению с равновесным значением, что естественно уменьшит и скорость реакции. Это уменьшение может быть весьма значительным.

В наиболее отчетливой форме основные особенности статистической неравновесности, типичные для химических реакций, были сформулированы академиком Н. Н. Семеновым в 1934 г. в книге «Цепные реакции». Выдающийся советский ученый, лауреат Ленинской и Государственных премий СССР, лауреат Нобелевской премии академик Семенов является создателем новой области науки — химической физики.

Нарушение равновесия по колебательным степеням

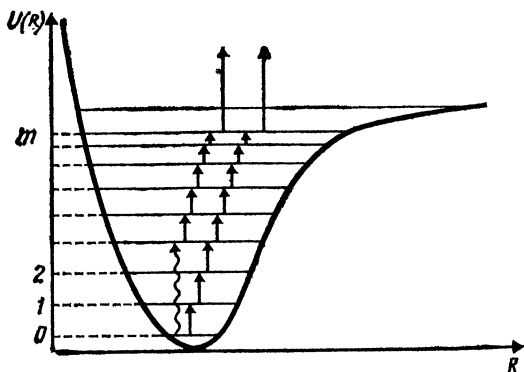


Рис. 9. Потенциальная энергия U как функция межатомного расстояния R и уровня колебательной энергии двухатомных молекул. Сплошные стрелки соответствуют столкновительным переходам, волнистая стрелка — оптической накачке

свободы наиболее отчетливо проявляется в одной из самых простых химических реакций — термической диссоциации двухатомных молекул. Термическая диссоциация двухатомных молекул протекает в основном за счет колебательного возбуждения. Под действием столкновений атомы в молекуле начинают колебаться. Когда энергия колебаний достигнет энергии диссоциации, происходит разрыв связи, молекула диссоциирует.

В терминах квантовой механики этот процесс описывается следующим образом. При столкновениях молекула совершает одноквантовые переходы между дискретными колебательными уровнями энергии (рис. 9), вплоть до некоторого уровня m , с которого осуществляется переход в непрерывный спектр колебательных энергий, соответствующий непосредственному акту диссоциации. Ступенчатый механизм диссоциации, конечно, не учитывает многих побочных процессов, однако он правильно передает основные черты реального механизма диссоциации. Большинство моделей в физике построено именно по этому принципу — выбирается наиболее существенная черта явления, и только она учитывается. Советский физик Я. И. Френкель говорил в шутку, что физические модели напоминают карикатуры,

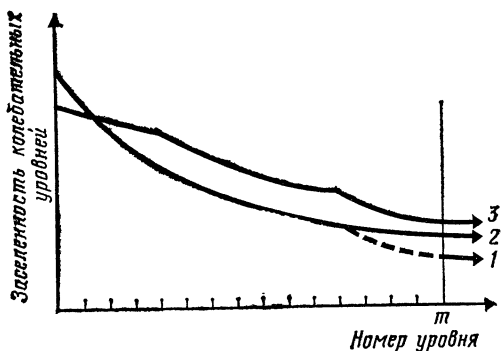


Рис. 10. Распределение молекул по колебательным уровням в равновесных условиях (кривая 2), в условиях диссоциации (кривая 1) и в условиях лазерной накачки (кривая 3)

В них, как и в карикатурах, обигрывается только одна, но наиболее существенная особенность.

В обычных условиях переход молекул с уровня m в непрерывный спектр происходит с высокой вероятностью, поэтому поток молекул с нижних уровней на уровень m не успевает компенсировать опустошение m -го уровня вследствие диссоциации. Таким образом, заселенность m -го и близких к нему уровней в процессе диссоциации оказывается меньше равновесной (рис. 10). Этот результат является достаточно общим и справедлив для любого процесса, сопровождаемого уносом колебательной энергии.

Нарушение равновесного распределения энергии в процессе диссоциации наводит на мысль: нельзя ли создать условия, при которых существовала бы избыточная заселенность на колебательных степенях свободы? Это открыло бы широкие перспективы для химической кинетики, поскольку можно было бы управлять ходом химических реакций. В долазерный период об этом можно было только мечтать. Тогда не было источников излучения инфракрасного диапазона, перекрывающих области колебательных переходов, которые обладали бы интенсивностью в какой-нибудь одной, пусть даже не очень узкой области спектра, достаточной для генерации колебательно-возбужденных частиц со скоростями большими, чем скорость колебательной релаксации. А действие малоинтенсивных источников, не удовлетво-

ряющих этому требованию, может приводить лишь к равновесному нагреву.

Появление мощных лазеров инфракрасного диапазона (например, CO_2 -лазера) решило проблему источников в этом диапазоне. А это, в свою очередь, создало предпосылки для рождения новой области — инфракрасной фотохимии. Однако лазерная революция сказалась не только на фотохимии инфракрасного диапазона. Создание лазерных источников света в видимом и ультрафиолетовом диапазонах дало возможность исследовать многоквантовые и сверхбыстрые процессы. Кроме того, использование лазеров позволило, по существу, впервые подготавливать молекулы реагентов с беспрецедентной селективностью и с необычайно высокой чувствительностью детектировать продукты реакции.

Принцип воздействия лазерного излучения на скорость химической реакции пояснен на рис. 9 и 10. Поглощение лазерного излучения на нижних уровнях создает на них избыточную заселенность. За счет столкновительных процессов эта избыточная заселенность распространяется на верхние колебательные уровни, включая и уровень m , с которого происходит диссоциация. Превышение заселенности m -го уровня над равновесной естественно увеличивает скорость диссоциации.

Отметим одно существенное обстоятельство: инфракрасная фотохимия использует кванты излучения, энергия которых гораздо меньше энергии разрыва химических связей. Недостающая энергия черпается из поступательных степеней свободы или накапливается в результате многофотонного поглощения.

В настоящее время инфракрасная фотохимия переживает период бурного развития. При этом наряду с решением фундаментальных вопросов кинетики химических реакций много внимания уделяется практическим исследованиям и, в частности, разработке новых методов разделения изотопов.

Проблема контролируемого воздействия на скорость химических реакций не ограничивается фотохимией. Для селективного воздействия на химические реакции можно использовать любые методы, осуществляющие «разогрев» тех степеней свободы, которые непосредственно участвуют в реакциях. Физический механизм этого воздействия такой же, как и при лазерной накачке.

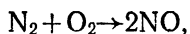
Температурная зависимость константы скорости $K(T)$ подавляющего большинства реакций хорошо описывается законом Аррениуса:

$$K(T) = A \exp(-E_a/kT),$$

где A — коэффициент, слабо зависящий от температуры, а E — энергия активации. Обычно $E_a \gg kT$, и именно это обстоятельство определяет малую скорость течения таких реакций при комнатных температурах.

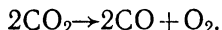
Традиционный метод ускорения реакции состоит в нагревании системы, он требует значительного усложнения оборудования и больших затрат энергии. При этом существенная часть энергии, затрачиваемая на нагрев газа, используется непродуктивно. Действительно, если скорость реакции определяется запасом энергии на колебательных степенях свободы, то в выражение Аррениуса для скорости реакции вместо T нужно подставить колебательную температуру. Энергия же, затрачиваемая на нагрев поступательных и вращательных степеней свободы, оказывается бесполезной, так как она не участвует в реакции. Таким образом, энергетическая выгодность локального возбуждения отдельных степеней свободы очевидна. Есть еще одно обстоятельство технологического характера. При нагревании газа в равновесных условиях мы ограничены в своих возможностях конструктивными особенностями реактора, который при высоких температурах неизбежно придет в негодность. Локальный нагрев колебательных степеней свободы даже до высоких температур не приведет к технологическим трудностям, если температура поступательных и вращательных степеней свободы останется на достаточно низком уровне.

Один из простых способов создания неравновесного молекулярного газа состоит в использовании газового разряда. Возможность применения газового разряда при ускорении химических реакций в неравновесных условиях продемонстрирована во многих экспериментах. Ведущую роль в этих исследованиях играют советские ученые. Так, в Физическом институте АН СССР им. П. Н. Лебедева под руководством академика Н. Г. Басова детально исследовано протекание в неравновесных условиях реакции окисления азота



продукт которой используется для получения важнейшего компонента многих химико-технологических процессов — азотной кислоты.

Другим примером химического процесса, осуществление которого в неравновесных условиях газового ряда может привести к большому экономическому эффекту, является процесс восстановления окиси углерода из углекислого газа:



Эта реакция чрезвычайно важна для развития водородной энергетики, так как окись углерода может быть использована при получении из воды водорода. Преимущества водорода как горючего очевидны — продукты сгорания водорода безвредны для окружающей среды.

До сих пор речь шла о нетепловом воздействии лазерного излучения. Термическое (тепловое) инициирование различных процессов, в том числе и химических реакций, происходящее в условиях равенства колебательных и поступательных температур, с помощью лазерного излучения (так называемая «лазерная термхимия») мало интересовало физиков. Считалось, что такие исследования не требуют каких-либо рекордных параметров лазерного излучения, а специфические его свойства (монохроматичность и когерентность) не играют здесь существенной роли. Положение резко изменилось в последние 5—10 лет, когда стало ясно, что лазерное излучение является уникальным инструментом для создания такого температурного режима в среде, который дает возможность осуществлять эффективное управление химическими реакциями.

Если изменять температуру в системе быстрее, чем это требуется для нормального хода химической реакции, то в системе возникнет химическая неравновесность. Химический состав среды не будет поспевать за изменением температуры. В результате можно осуществлять переключение режима протекания реакции, сдвигая реакцию в желаемом направлении. Принципиальная идея здесь такая же, как и при воздействии лазерного излучения на колебательные степени свободы, при котором скорость фотовозбуждения выше скорости

колебательной релаксации. В настоящее время считается, что основные достоинства лазерной термохимии должны проявиться именно в тех случаях, когда относительно дорогостоящее лазерное излучение будет использоваться не для простого нагрева вещества, а для управления реакцией. В этой связи можно напомнить, что саморегулирующиеся устойчивые процессы в химической технологии весьма часто по тем или иным причинам оказываются невыгодными. Оптимальным режимом для выхода ценных продуктов может оказаться неустойчивый температурный режим, соответствующий химически неравновесной стадии. Такой режим вполне может быть осуществлен с помощью лазерного управления процессом. Таким образом, тепловое воздействие лазерного излучения позволяет реализовать качественно новый тип теплового управления химическими реакциями путем контролируемого воздействия на стадии химической неравновесности.

Молекулярные лазеры. Одной из характерных черт нашего времени является быстрота, с которой фундаментальные открытия науки получают практические применения, а технический прогресс, в свою очередь, ведет к дальнейшему прогрессу науки. Изобретение лазеров и практическое применение когерентного света представляют собой прекрасный пример такого постоянного обмена между наукой и практикой. Первоначально лазер был лишь лабораторным прибором, а в настоящее время он незаменим в самых разных областях науки и техники. Со своей стороны широкие практические применения лазеров требуют дальнейшего развития научных исследований. Например, проблема повышения коэффициента полезного действия является решающей при попытках зажечь с помощью лазера управляемую термоядерную реакцию. В совсем другой области использования лазеров — в передаче и хранении информации — нужны все более и более коротковолновые лазеры, скажем, рентгеновские.

Молекулярные лазеры представляют собой очень яркий пример практического использования неравновесных свойств. Принцип работы молекулярного лазера удобнее всего проиллюстрировать на примере CO_2 -лазера. Линейная симметричная молекула CO_2 может совершать колебания трех типов, Движение атомов для

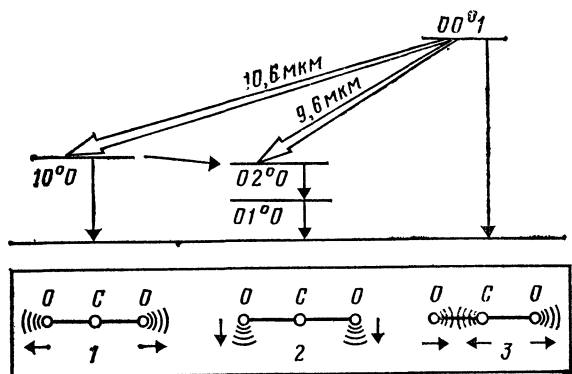


Рис. 11. Нижние уровни колебательной энергии молекулы CO_2

каждого типа колебаний и схема нижних энергетических уровней изображен на рис. 11. Колебания типа 1 называются симметричными, типа 2 — деформационными, типа 3 — антисимметричными. Деформационные колебания являются дважды вырожденными, поскольку могут происходить в плоскостях параллельной и перпендикулярной плоскости рисунка.

В условиях равновесия заселенности колебательных уровней уменьшаются с увеличением энергии уровней. Для создания лазерного эффекта необходимо, чтобы заселенность частиц на верхнем уровне (00^0_1) превосходила заселенности на нижних (10^0_0) и (02^0_0). Такая ситуация называется инверсной заселенностью, так как она обратна нормальному положению, существующему в состоянии равновесия. Под действием излучения, всегда существующего в системе, молекулы совершают вынужденные переходы с верхнего лазерного уровня с инверсной заселенностью на нижний, сопровождающиеся излучением той же частоты, поляризации, направления и фазы, что и возбуждающая волна. Если это излучение организовать, введя обратную связь, например, с помощью зеркал, то мы получим лазерную систему.

Для поддержания инверсной заселенности необходимо осуществлять накачку молекул на верхний лазерный уровень и эффективный вывод молекул с нижних лазерных уровней. Существует несколько типов CO_2 -лазеров,

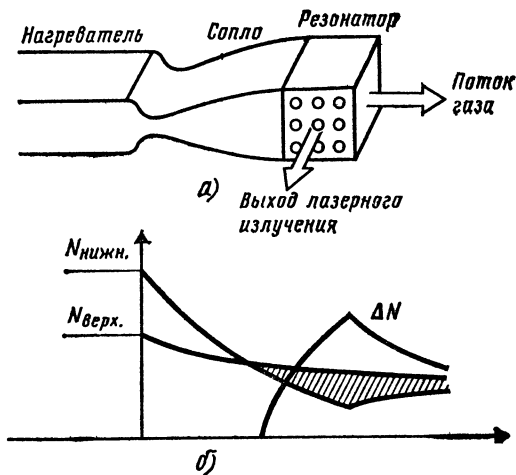


Рис. 12. Схема газодинамического лазера (а) и распределение заселенностей верхнего и нижнего лазерных уровней вдоль оси сопла (б). Заштрихованная область — зона инверсии ($\Delta N > 0$)

различающихся по способам возбуждения. В настоящее время самые мощные лазеры непрерывного действия — это газодинамические лазеры, работающие на колебательно-вращательных переходах молекул. Определяющий вклад в развитие этого направления лазерной физики внесли советские ученые. Группа сотрудников Физического института АН СССР им. П. Н. Лебедева, возглавляемая академиком Н. Г. Басовым, показала возможность возникновения инверсии заселенностей при быстром нагреве или охлаждении вещества. Конкретное предложение о создании инфракрасного газодинамического лазера на углекислом газе в смеси с азотом с охлаждением в сверхзвуковом сопле было сделано впервые в 1966 г. академиком А. М. Прохоровым и доктором физико-математических наук В. К. Конюховым.

Принцип действия газодинамического лазера можно понять, рассмотрев физическую схему процессов в лазере (рис. 12). Вначале рабочий газ нагревается (обычно до $T_0 = 1000\text{—}3000\text{ K}$), при этом происходит возбуждение колебательных степеней свободы его молекул. Сильно нагретый газ можно получить в большом количестве любым из хорошо разработанных методов: на-

гревом электрическим током, сжиганием различных топлив, сжатием в компрессорах, ударных трубах или при взрывах, в теплообменниках ядерных реакторов и т. д. Нагретый газ поступает в сопло, где ускоряется и охлаждается. Если время жизни молекул на верхнем лазерном уровне больше, чем на нижнем, то возникает инверсия заселенностей. В резонаторе часть колебательной энергии, связанная с инверсией ΔN , переходит в когерентное излучение.

Если расширение и охлаждение газа происходят достаточно быстро, то колебательная энергия верхнего лазерного уровня не успевает перейти в поступательную. Говорят, что энергия замораживается в состоянии с высокой исходной температурой. Термин «замораживание» означает, что при общем снижении температуры газа энергия антисимметричных колебаний застывает на прежнем уровне. Вместе с тем энергия деформационного и симметричного колебаний углекислого газа, особенно в присутствии воды или гелия, очень быстро переходит в тепловую. Таким образом, для смеси азота, углекислого газа и воды или гелия можно так подобрать скорость расширения, что антисимметричные колебания CO_2 заморозятся, а деформационные и симметричные колебания будут находиться в состоянии равновесия с «холодными» поступательными степенями свободы. При этих условиях возникнет инверсия заселенностей и станет возможной генерация света.

Газодинамические лазеры — не единственные, работающие на колебательно-вращательных переходах. Наиболее распространенными среди молекулярных лазеров являются электроразрядные. В электроразрядных лазерах возбуждение рабочих уровней молекул происходит при электронном ударе в электрическом разряде. При этом значительная часть вводимой в разряд электрической энергии расходуется именно на возбуждение рабочих колебательных уровней молекул. Генерация в инфракрасной и субмиллиметровой областях спектра получена в газовом разряде для большого числа молекулярных газов, в том числе для CO , CO_2 , N_2O , SO_2 , CS_2 , COS , NH_3 , HCN , JCN , H_2O , C_2H_2 и т. д. Широкое использование разряда обусловлено прежде всего экспериментальной простотой и удобством, возможностью получать устойчивые режимы как стационарного, так и импульсного разрядов для разнообразных молекуляр-

ных смесей в широком диапазоне давлений газов и с большим эффективным сечением возбуждения колебаний электронным ударом у целого класса молекул. Последнее обстоятельство позволяет преобразовывать электрическую энергию разряда в энергию колебательного возбуждения, а затем в энергию лазерного излучения.

В последнее время в ряд самых мощных лазерных систем выдвинулись химические лазеры непрерывного действия. Химические лазеры — это газовые лазеры, в которых инверсия заселенностей образуется в результате химических реакций. Существует большой класс экзотермических реакций, продукты которых образуются преимущественно в возбужденных колебательно-вращательных состояниях. Одно из достоинств химических лазеров — богатый спектр генерируемых частот (длины волн в диапазоне 1,3 мкм — 26 мкм), лежащий в области колебательных частот многих молекул. Излучение на некоторых длинах волн из указанного диапазона не удастся получить с помощью других типов лазеров.

За цикл работ по фундаментальным исследованиям химических лазеров на цепных реакциях советским ученым Г. К. Васильеву, В. Л. Тальрозе, А. Н. Ораевскому и Е. П. Маркину в 1984 г. присуждена Ленинская премия.

Тепловые эффекты в неравновесном молекулярном газе. Поглощение лазерного излучения в молекулярных газах сопровождается нагреванием, поскольку в конечном счете поглощенная энергия переходит в тепло. Если, однако, процесс поглощения лазерного импульса вызывает нарушение статистического равновесия в системе, то в первые моменты времени после прекращения импульса система может не нагреваться, а охлаждаться. Поясним сказанное на примере молекулярного газа CO_2 .

Поглощение лазерного CO_2 -излучения молекулами CO_2 приведет к обеднению заселенностей нижних лазерных уровней симметричного и деформационного колебаний и к перезаселению верхнего лазерного уровня, соответствующего асимметричному колебанию. Как мы уже говорили, время жизни молекул на верхнем лазерном уровне больше, чем на нижнем. Поэтому обеднение нижних уровней будет скомпенсировано за счет поступательно-колебательного обмена энергией, прежде чем

начнется дезактивация частиц на верхнем лазерном уровне. Заселение нижних лазерных уровней будет происходить с затратой поступательной энергии, т. е. будет приводить к охлаждению газа. Дезактивация молекул на верхнем лазерном уровне будет происходить с выделением энергии в поступательные степени свободы, т. е. будет сопровождаться нагреванием газа. Поскольку эти два процесса разнесены во времени, то сначала будет происходить охлаждение газа, а потом уже нагревание. Этот эффект и называется кинетическим охлаждением.

Эффект кинетического охлаждения — это лишь один из примеров теплового воздействия лазерного излучения на газы, не сводящийся к обычному нагреву. Достаточно мощное лазерное излучение или разряд создает неравновесный газ, в котором энергия колебательных степеней свободы молекул выше поступательной энергии. Такое состояние естественно является неустойчивым, и любой «спусковой механизм» может привести к лавинообразному сбросу энергии из колебательных степеней свободы в поступательные. В этом случае можно говорить о своеобразном «тепловом взрыве в системе». В качестве спускового механизма сброса энергии могут выступать разные объекты. В частности, при распространении звуковой волны в неравновесном газе может наблюдаться усиление звука за счет того, например, что в стадии сжатия будет происходить дополнительный нагрев в результате перехода энергии из колебательных степеней свободы в поступательные. Таким образом, неравновесная среда может усиливать не только оптические, но и акустические колебания. Можно говорить о своеобразном акустическом лазере.

VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Неравновесный газ, которому посвящена настоящая брошюра, представляет собой особое состояние вещества. Современная физика газов — физика высоких скоростей, быстротекущих процессов и мощных энергетических установок — сталкивается с неравновесными состояниями постоянно. Для физики проникновение в область неравновесных состояний — не просто расширение горизонтов. Оно означает вскрытие более глубокого пласта свойств природы, которое всегда от-

крывает новые возможности для практических применений.

Мы присутствуем при начале развития физики неравновесных явлений. Тем не менее, как это видно из предыдущего, уже получены интересные результаты во многих областях физики газов. В настоящее время трудно оценить важность того или иного научного открытия, и в особенности возможные их практические применения. Вместе с тем уже сейчас совершенно ясно, что появление лазеров привело к революции как в физике, так и в химии и имеет широкие перспективы промышленного использования. Большинство физических задач, связанных с изучением неравновесных состояний, с самого начала имеет практическую направленность. Результатом решения этих задач должно быть удешевление химического производства каких-либо веществ, новый способ промышленного разделения изотопов, уменьшение потерь при канализации энергии и т. д. Именно это обстоятельство выдвигает сейчас физику неравновесных газов на передний фронт развития науки.

ЛИТЕРАТУРА

Столетов А. Г. Очерки развития наших сведений о газах. М., Моск. ун-т, 1879.

Дорфман Я. Г. Всемирная история физики с начала XIX до середины XX в. М., Наука, 1979.

Карлов Н. В., Конев Ю. В. Мощные молекулярные лазеры. М., Знание, 1976.

Гордиец Б. Ф., Марков М. Н., Шелепин Л. А. Солнечная активность и Земля. М., Знание, 1980.

Компанеев А. С. Законы физической статистики. Ударные волны. Сверхплотное вещество. М., Наука, 1976.

Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М., Наука, 1980.

Алексей Иосифович Осипов

НЕРАВНОВЕСНЫЙ ГАЗ

Гл. отраслевой редактор Л. А. Ерлыкин Редактор К. А. Кутузова Мл. редактор Н. А. Сергеева. Обложка художника Г. Ш. Басырова, Худож. редактор М. А. Гусева, Техн. редактор Л. Н. Денисова, Корректор В. В. Каночкина.

ИБ № 6760

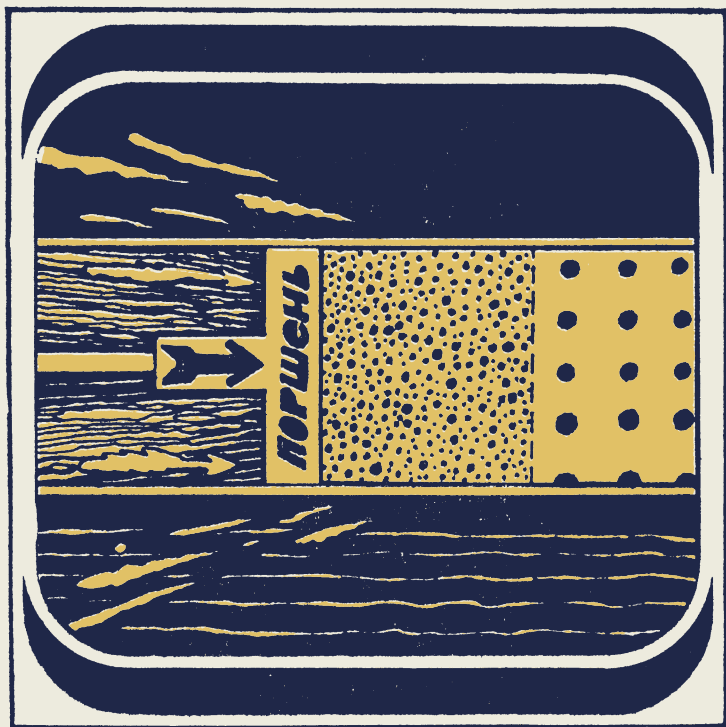
Сдано в набор 03.08.84. Подписано к печати 05.10.84. Т 15823. Формат бумаги 84×108¹/₃₂. Бумага тип. № 3. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 3,36. Усл. кр.-отт. 3,57. Уч.-изд. л. 3,47. Тираж 33 120 экз. Заказ 1503 Цена 11 коп. Издательство «Знание», 101835, ГСП, Москва, Центр, проезд Серова, д. 4. Индекс заказа 844011. Типография Всесоюзного общества «Знание», Москва, Центр, Новая пл., д 3/4.

ДОРОГОЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Брошюры этой серии в розничную продажу не поступают, поэтому своевременно оформляйте подписку. Подписка на брошюры издательства „Знание“ ежеквартальная, принимается в любом отделении „Союзпечати“.

Напоминаем Вам, что сведения о подписке Вы можете найти в „Каталоге советских газет и журналов“ в разделе „Центральные журналы“, рубрика „Брошюры издательства „Знание“

Цена подписки на год 1 р. 32 к.



СЕРИЯ

ФИЗИКА