

**РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ГАЗАХ
II. УСТАНОВЛЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ
ПО ВРАЩАТЕЛЬНЫМ СТЕПЕНЯМ СВОБОДЫ¹**

(обзор)

А. И. Осипов

(Москва)

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Процесс установления равновесия в многоатомных газах в ряде своих свойств существенным образом отличается от релаксационного процесса в одноатомных газах. В последних основной релаксационный процесс связан с формированием максвелловского распределения; электронным возбуждением можно пренебречь, если рассматривать область не очень высоких температур. В многоатомных газах процесс установления полного статического равновесия охватывает все степени свободы — поступательные, вращательные, колебательные (и электронные), поэтому ему присущ спектр времен релаксации.

Появление нескольких характерных времен усложняет картину установления равновесия. Особенно хорошо это видно на примере ударной волны. В одноатомном газе ударная волна представляет собой слой конечной толщины, в котором происходит процесс установления равновесия, по поступательным степеням свободы. В многоатомных газах структура ударной волны намного сложнее. Ударную волну в этом случае можно представить в виде более или менее четко выраженного слоеного образования, причем каждому слою соответствует свое время релаксации, характерное для возбуждения какой-либо одной степени свободы.

Существование спектра времен релаксации подтверждается также и прямыми экспериментами. Особенно удобны в этом отношении ультразвуковые методы, которые в ряде случаев позволяют четко фиксировать характерные времена, связанные с возбуждением вращательных, колебательных и электронных степеней свободы (см., например [2, 3]).

Появление нескольких процессов релаксации изменяет и динамическое поведение газов. Это хорошо видно на примере коэффициентов переноса. Теплопроводность многоатомных газов отличается от одноатомных за счет дополнительного потока энергии связанного внутренними степенями свободы. Этот эффект существенным образом зависит от характерного времени обмена энергией между поступательными и внутренними степенями свободы [4]. Запоздывание в процессе перехода

¹ Часть I см. [1].

энергии от поступательных к внутренним степеням свободы приводит еще к одному интересному эффекту теории коэффициентов переноса — в многоатомных газах объемная вязкость оказывается отличной от нуля; в то же время объемная вязкость идеального одноатомного газа равняется нулю.

Динамическое поведение неравновесного газа не всегда можно описать с помощью коэффициентов переноса. Это относится как к одноатомным газам (случай сильных ударных волн), так и к многоатомным. В частности, для описания области течения, размеры которой порядка релаксационной зоны, в случае необходимости надо использовать уравнения релаксационной гидродинамики [5]. В систему уравнений релаксационной гидродинамики на равных правах входят уравнения, описывающие кинетику релаксационных процессов. Таким образом, и в этом случае статическая неравновесность влияет на динамическое поведение газа.

В настоящей работе предполагается проанализировать один из релаксационных процессов — установление равновесия по вращательным степеням свободы. Помимо перечисленных вопросов изучение вращательной релаксации имеет и специфический интерес. Установлено, что некоторые химические реакции приводят к появлению продуктов, находящихся в аномально возбужденном вращательном (и колебательном) состоянии. Типичным примером может служить аномальное вращательное возбуждение гидроокисла OH , наблюдавшееся в пламенах или при дуговом разряде в парах воды [6, 7]. Практическое применение таких реакций имеет большое будущее. В частности, реакция $\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl}^* + \text{Cl} + 45 \text{ ккал/моль}$ была использована для создания инверсной заселенности колебательно-вращательных уровней и получения эффекта вынужденного когерентного излучения в инфракрасной области [8]. Совместное теоретическое и экспериментальное изучение вращательной релаксации позволяет также более точно проанализировать потенциал межмолекулярного взаимодействия (в особенности это относится к молекулам H_2 и D_2). Действительно, потенциал межмолекулярного взаимодействия реальных молекул всегда несколько асимметричен. Равновесные свойства, а также свойства переноса газов мало чувствительны к этой асимметричной добавке. Иное дело вероятности вращательного возбуждения молекул (или время вращательной релаксации). Они целиком определяются несферической частью потенциала межмолекулярного взаимодействия.

§ 2. ВОЗБУЖДЕНИЕ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ. ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ

Возбуждение вращательных степеней свободы молекул, приводящее к формированию больцмановского распределения, происходит в результате обмена энергией между поступательным движением молекул и их вращением. Чтобы оценить время релаксации этого процесса (время вращательной релаксации), рассмотрим простейшую систему. Предположим, что релаксирующий газ А с массой молекул m_1 составляет небольшую примесь в одноатомном газе В (с массой молекул m_2), имеющем максвелловское распределение скоростей с температурой T . Предположим также, что процесс релаксации в такой системе описывается уравнением

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{E - E_0}{\tau}, \quad (1)$$

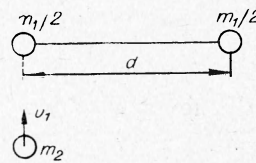
где E — вращательная энергия газа, отнесенная к единице объема, E_0 — равновесное значение этой энергии; а τ — время релаксации.

Уравнение (1) можно рассматривать как выражение, определяющее время релаксации, поэтому можно написать

$$\tau = \frac{E_0}{\left(\frac{dE}{dt}\right)_{E=0}}. \quad (2)$$

Уравнение (2) определяет время релаксации лишь по порядку величины, однако этой оценки оказывается достаточно.

Найдем время релаксации τ . В формуле (2) $E_0 \sim kTn_1$, где n_1 — плотность числа молекул газа А. Предполагается, что T больше характеристической вращательной температуры, составляющей для тяжелых газов несколько градусов по шкале Кельвина. Скорость передачи энергии из поступательных степеней свободы во вращательные $\left(\frac{dE}{dt}\right)_{E=0}$ определим из задачи о столкновении ротатора с атомом. Столкновениями ротаторов между собой можно пренебречь ввиду их малой концентрации. Для простоты будем считать, что все столкновения происходят в условиях, наиболее благоприятствующих переходу поступательной энергии во вращательную. При таких столкновениях, налетающий атом движется вдоль прямой, проходящей через один из атомов ротатора, перпендикулярно к оси ротатора (см. рисунок). В соответствии с формулой (2), приращение вращательной энергии вычисляем в предположении, что ротатор до удара не вращается ($E=0$), а центр его тяжести находится в покое. Процесс столкновения для выбранной модели (взаимодействие ротатора с атомом происходит по закону взаимодействия упругих шаров) и выбранной конфигурации происходит настолько быстро, что в момент удара не испытывавший удара атом не приобретает скорости, поэтому столкновение атома и ротатора можно рассматривать как лобовой удар налетающей частицы (массы m_2) и одного из атомов ротатора (массы $m_1/2$, m_1 — масса всего ротатора).



При таком ударе налетающий атом передает ротатору энергию

$$\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} = \frac{4m_2 \left(\frac{m_1}{2}\right)}{\left(m_2 + \frac{m_1}{2}\right)^2} \left(\varepsilon = \frac{m_2 v_1^2}{2}\right), \quad (3)$$

которая распределяется между его поступательными и вращательными степенями свободы. Распределение энергии между вращением и поступательным движением ротатора можно найти, определив скорость поступательного движения и угловую скорость вращения ротатора ω .

После удара скорость v испытывавшего столкновение атома ротатора равна

$$v = \frac{2m_2}{\left(m_2 + \frac{m_1}{2}\right)} \cdot v_1 \quad (4)$$

где v_1 — скорость налетающего атома до удара.

Соотношение (4) получается из (3) при $\Delta \varepsilon = \frac{m_1}{2} \cdot \frac{v^2}{2}$. В момент удара мгновенная ось вращения ротатора проходит через правый атом, поэтому

$$d \cdot \omega = v = \frac{2m_2}{m_2 + \frac{m_1}{2}} \cdot v_1$$

(d — расстояние между атомами в ротаторе), а вращательная энергии

$$E_{\text{в}} = \frac{J \omega^2}{2} = \frac{m_1 m_2^2 v_1^2}{2 (m_2 + m_1/2)^2} \quad (5)$$

(момент инерции $I = m_1 d^2/4$).

Энергия, передаваемая в поступательные степени свободы, равна

$$E_{\text{п}} = \Delta \varepsilon - E_{\text{в}} = \frac{m_1 m_2^2}{2 (m_2 + m_1/2)^2} \cdot v_1^2. \quad (6)$$

Таким образом, для выбранной модели и конфигурации столкновения энергия, передаваемая во вращательные степени свободы, в точности равна энергии, передаваемой поступательному движению. Если полученный результат сформулировать в следующем виде: при столкновениях молекулы с атомом (или молекулой) энергия, приобретаемая вращательными и поступательными степенями свободы молекул, оказывается одного порядка, то он оказывается справедливым для более широкого класса молекулярных моделей, практически для всех гомоядерных молекул, исключая самые легкие — H_2 и D_2 .

Если теперь для оценки времени установления максвелловского распределения воспользоваться формулой (2), то можно сделать следующий вывод: время вращательной релаксации по порядку величины совпадает со временем релаксации для поступательных степеней свободы. Действительно, в формуле (2) величина E_0 , так же как и $\left(\frac{dE}{dt}\right)_{E=0}$ для вращательных и поступательных степеней свободы — одного порядка. В реальном случае время вращательной релаксации несколько больше времени установления максвелловского распределения, поскольку не каждое столкновение сопровождается вращательным возбуждением. В частности, при лобовом столкновении ротатора с атомом вращательная энергия ротатора не меняется.

Из факта совпадения по порядку величины времени вращательной релаксации и времени установления максвелловского распределения следует ряд практически интересных выводов.

1. В чистых газах, а также в смесях с соизмеримой массой молекул различных компонентов время вращательной релаксации порядка времени свободного пробега. Ультразвуковые измерения подтверждают правильность этой оценки. Несмотря на имеющийся разброс экспериментальных данных, можно утверждать, что при комнатных температурах время вращательной релаксации составляет около 10 времен свободного пробега [9]. Такая близость характерных времен релаксации энергии по поступательным и вращательным степеням свободы приводит к тому, что эти два процесса в многоатомных газах трудно разделить. Особенно хорошо это видно на примере ударных волн. Толщина

ударной волны в одноатомных газах, выраженная в длинах свободного пробега, такого же порядка, как и в многоатомных, если в последних пренебречь возбуждением колебательных и электронных степеней свободы [10, 11]. Иными словами, вращательная релаксация совместно с процессом установления максвелловского распределения составляют те диссипативные процессы, которые локализованы во фронт ударной волны. В обычной гидродинамике эта область считается поверхностью разрыва. Непосредственное изучение структуры фронта ударной волны показывает, что в этой области вращательная температура (при малых числах M) следует за профилем плотности [12, 13].

2. Если релаксирующая компонента составляет небольшую примесь в легком или тяжелом одноатомном газе, то процесс вращательной релаксации в такой системе происходит значительно медленнее, чем в чистом газе. Этот результат легко понять, если учесть, что обмен энергией между молекулами с разными массами затруднен по сравнению со случаем одинаковых масс. Последнее, например, видно из формулы (5). Величина энергии, передаваемой во вращательные степени свободы (так же как и в поступательные), при большой разнице в молекулярных массах сталкивающихся компонент пропорциональна отношению масс молекул легкого и тяжелого компонента. Экспериментально этот эффект проявляется в увеличении времени релаксации при переходе от чистого газа к смесям. Так, по данным работы [14], полученным по методу измерения поглощения ультразвука, число столкновений, необходимых для установления вращательного равновесия¹, составляет в чистом O_2 при комнатной температуре величину, примерно равную $(4,1 \pm 0,4)$. В смеси O_2 —He эта величина равна примерно $8 \begin{pmatrix} 7,5 & + 4,9 \\ & - 3,1 \end{pmatrix}$.

Аналогичные цифры для чистого N_2 и для смеси N_2 —He составляют соответственно $5 (4,7 \pm 0,4)$ и $6 \begin{pmatrix} 6,0 & + 3,2 \\ & - 2,0 \end{pmatrix}$. Этот эффект должен быть

еще заметнее при столкновении органических молекул с атомами инертных газов. Так, по оценкам Видома [15] число столкновений, необходимых для установления вращательного равновесия в GeH_4 (или в SiH_4), меняется при комнатной температуре от 5—6 для смеси GeH_4 —He (SiH_4 —He) до 200 для GeH_4 —Xe (SiH_4 —Xe). Экспериментальная проверка этих результатов в настоящее время отсутствует. Подчеркнем, что при возбуждении вращательных степеней свободы многоатомных молекул важным оказывается не суммарная масса молекул, а соотношение масс периферийного и ударяющего атомов.

Значительное увеличение времени релаксации (по сравнению со временем свободного пробега) наблюдается в легких газах, например в H_2 и D_2 . По данным ультразвуковых измерений, при комнатной температуре $\tau(H_2) \sim 300 \tau_0$, а $\tau(D_2) \sim 200 \tau_0$, τ_0 — среднее время свободного пробега. Это объясняется следующим. Ранее столкновение одного из атомов ротатора с налетающей частицей рассматривалось как столкновение свободных частиц, поскольку продолжительность столкновений, т. е. время взаимодействия сталкивающихся частиц, оказывалось меньше или было порядка периода вращения. Действительно, период вращательного движения, определенный из классического соотношения

$$kT \sim J\omega^2 \quad (7)$$

¹ Под числом столкновений, необходимых для установления вращательного равновесия, подразумевается время вращательной релаксации, выраженное в единицах среднего времени свободного пробега.

(J — момент инерции), по порядку величины равен $a/\bar{v}$, где a — диаметр молекулы, а $\bar{v} \sim \sqrt{\frac{kT}{m_1}}$ — средняя тепловая скорость. Такого же порядка и продолжительность столкновения. Иное положение возникает для легких молекул H_2 и D_2 . Вращательный квант этих молекул достаточно велик (вращательная постоянная молекул H_2 и D_2 равна соответственно 87,7 и 43,6 °K), поэтому говорить о классичности вращения при комнатных температурах, строго говоря, уже нельзя. Характерное время вращения следует находить не из соотношения (7), а из соотношения

$$\varepsilon_{j+2} - \varepsilon_j = 4B\left(j + \frac{3}{2}\right) \sim J\omega^2, \quad (8)$$

связывающего вращательную постоянную B с вращательной энергией. Для легких молекул J мало, поэтому малым оказывается и характерное время вращательного движения, которое становится меньше продолжительности столкновения. В этом случае говорить об изолированном взаимодействии каких-либо отдельных атомов молекулы с налетающей частицей уже нельзя. В процессе столкновения налетающая частица взаимодействует со всей молекулой. Результатом этого будет в первую очередь обмен энергией между центрами тяжести сталкивающихся частиц, и лишь небольшая доля поступательной энергии перейдет во вращение.

Оценка времени релаксации, проведенная в этом параграфе, обладает большой наглядностью и приводит к правильным качественным результатам. Для количественных оценок необходимо время вращательной релаксации выразить через параметры (реального) потенциала межмолекулярного взаимодействия. В рамках релаксационного уравнения (1) (и формулы (2) для τ) это сделано Паркером [16], который находил $\left(\frac{dE}{dt}\right)_{E=0}$ из решения плоской динамической задачи о столкновении двух ротаторов. Потенциал взаимодействия ротаторов принимался в виде

$$V = Ce^{-\alpha R}(1 + \varepsilon \cos 2\theta_1)(1 + \varepsilon \cos 2\theta_2) - Be^{-\frac{\alpha R}{2}}, \quad (9)$$

где R — расстояние между центрами тяжести молекул; θ_1 и θ_2 — углы, определяющие ориентации молекул по отношению к оси, проходящей через центры тяжести молекул; ε — параметр асимметрии, зависящий от положения центров отталкивания (не обязательно совпадающих с ядрами), расстояние между которыми равно d^* ; $\varepsilon = 2 I_2(ad^*/2)/I_0(ad^*/2)$, здесь I — функции Бесселя. Решая динамическую задачу о столкновении двух ротаторов с потенциалом взаимодействия (9), Паркер определяет величину вращательной энергии, получаемую невращающимся ротатором при одном столкновении. Найденное значение энергии усредняется по всем возможным скоростям налетающих молекул в предположении, что последние подчиняются максвелловскому распределению, и по всем возможным ориентациям. Таким путем определяется полное приращение вращательной энергии в единицу времени $\left(\frac{dE}{dt}\right)_{E=0}$, а следовательно, и время релаксации τ . Время релаксации, выраженное в единицах среднего времени свободного пробега ($Z_{эфф} = \tau/\tau_0$), имеет вид:

$$Z_{\text{эфф}} = \frac{Z_R^\infty}{1 + \frac{\pi^{3/2}}{2} \left(\frac{T^*}{T} \right)^{1/2} + \left(\frac{\pi^2}{4} + \pi \right) \left(\frac{T^*}{T} \right)}, \quad (10)$$

где $Z_R^\infty = 1/16 (\alpha d/\epsilon)$; d — расстояние между ядрами в молекуле, а T^* — характеризует глубину ямы межмолекулярного потенциала. Величина $Z_{\text{эфф}}$ имеет смысл среднего числа столкновений, необходимых для установления вращательного равновесия. Вычисления $Z_{\text{эфф}}$ по формуле (10) требуют знания величин α , d^* , d и T . Значение d известно с большой степенью точности, T^* определяется из потенциала межмолекулярного взаимодействия ($T^* = E^*/k$, где E^* — глубина ямы межмолекулярного потенциала). Значения α и d^* рассчитаны Паркером для Cl_2 , N_2 и O_2 из данных о колебательной релаксации (см. таблицу).

Вещество	α ($\text{\AA}^{-1}$)	d ($\text{\AA}$)	d^* ($\text{\AA}$)	T^* ($^\circ\text{K}$)	Z_R^∞	Z (300°K)
Cl_2	3,51	1,988	0,617	300	47,1	4,90
N_2	4,09	1,094	0,557	80	15,7	4,01
O_2	4,10	1,207	0,605	90	14,4	3,45

Интересной особенностью формулы Паркера (10) является увеличение времени вращательной релаксации с ростом температуры. Однако этот эффект экспериментально не наблюдался. Более того, измерения температурной зависимости времени вращательной релаксации в пара-водороде [17] и кислороде [18] указывают на противоположную тенденцию — уменьшение времени релаксации с ростом температуры. Причину указанного расхождения следует искать в основных предположениях Паркера. В работе Паркера релаксационное уравнение не выводится, а постулируется, что, несомненно, вносит произвол.

Релаксационное уравнение в форме (1) было выведено в работе [19] на основе предположения, что в релаксирующей газовой системе в каждый момент времени существует вращательная и поступательная температура. Иными словами, предполагалось, что процесс релаксации проходит через непрерывную последовательность больцмановских распределений (для вращательных энергий) с различными вращательными температурами. Это предположение не является очевидным, однако оно позволяет получить уравнение (1), вид которого оказывается независимым от выбранной молекулярной модели. Специфика выбранной модели сказывается лишь на величине времени релаксации τ . В работе [19] рассмотрены три молекулярные модели, учитывающие вращательные степени свободы, — модели сфероцилиндров, шероховатых и нагруженных сфер. В рамках первой модели столкновения молекул описываются как столкновения твердых тел цилиндрической формы с полусферами на концах. В модели шероховатых сфер молекулы при столкновении зацепляют друг друга без скольжения таким образом, что относительная скорость в точке соприкосновения после столкновения меняется на обратную. Под нагруженными сферами подразумеваются гладкие твердые сферы, у которых центр масс не совпадает с геометрическим центром. Для каждой из рассмотренных моделей в работе [19] получено свое время вращательной релаксации. Интересно отметить, что найденные времена релаксации практически не зависят от температуры. Кроме того, они совпадают по порядку величины. Последнее

обстоятельство оказывается существенным, поскольку оно не позволяет отдать предпочтение какой-либо молекулярной модели, основываясь на известных экспериментальных данных.

§ 3. КИНЕТИКА ВРАЩАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

При теоретическом изучении кинетики вращательной релаксации необходимо исходить из уравнения (или системы уравнений), являющегося аналогом известного газокинетического уравнения Больцмана в теории одноатомного газа. Простейшее уравнение такого типа получается, если рассматривать вращательную релаксацию молекул, составляющих небольшую примесь в среде одноатомного газа, и считать, что распределение энергии по поступательным степеням свободы молекул является равновесным. В этом случае кинетическое уравнение имеет вид

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = \int k(x, y) c(y, t) dy - Z c(x, t), \quad (11)$$

где $c(x, t)$ — плотность числа молекул, находящихся во вращательном состоянии вблизи x в момент времени t (x — в общем случае совокупность переменных, определяющих вращательное состояние молекулы); $k(x, y)$ — вероятность перехода молекулы из состояния x в область вблизи y , отнесенная к единице времени; $Z = \int k(x, y) dy$ — полное число столкновений одной молекулы в единицу времени.

Решение интегрального уравнения (11) ищется в виде

$$c(x, t) = [f(x)]^{1/2} \sum_{i=0}^{\infty} h_i \Phi_i(x) \exp [-(Z - \lambda_i) t], \quad (12)$$

где $f(x) = c(x, \infty)$, а $\Phi_i(x)$ и λ_i — собственные функции и собственные значения ядра интегрального уравнения

$$\int S(x, y) \Phi_i(y) dy = \lambda_i \Phi_i(x), \quad (13)$$

здесь

$$S(x, y) = S(y, x) = [f(x)/f(y)]^{1/2} k(x, y).$$

Из решения (12) видно, что время вращательной релаксации определяется наибольшим из значений $(Z - \lambda_i)^{-1}$ или $\tau = (Z - \lambda_1)^{-1}$, если все остальные λ_i ($i > 1$) $\ll \lambda_1$. Обычно для характеристики вращательной релаксации взводится эффективное число столкновений $Z_{эфф}$, необходимое для установления равновесия по вращательным степеням свободы:

$$Z_{эфф} = Z \tau.$$

Конкретные расчеты $Z_{эфф}$ по указанной схеме проведены Видомом [15] для моделей шероховатых сфер и колец (двухмерная модель шерохо-

ватой сферы). В трехмерном случае для $Z_{эфф}$ получено следующее выражение:

$$Z_{эфф} = \frac{3}{8} \frac{(1+b)^2}{b}, \quad (14)$$

где $b = J/ma^2$: J — момент инерции молекулы; a — радиус столкновения (сумма молекулярных радиусов сталкивающихся партнеров); m — приведенная масса сталкивающихся частиц $\left(m = \frac{m_\alpha m_\beta}{m_\alpha + m_\beta}\right)$, индекс α относится к молекулам). Существенно подчеркнуть, что $Z_{эфф}$ не зависит от температуры. Выражение (14) получено при условии $m_\alpha \gg m_\beta$ в общем случае произвольных масс, как показано в [19]:

$$Z_{эфф} = \frac{3}{8} \left(\frac{m_\alpha + m_\beta}{m_\alpha} \right) \frac{(1+b)^2}{b}. \quad (15)$$

Численная величина $Z_{эфф}$ может меняться в довольно широких пределах. Так, для столкновений CH_4 с атомами инертного газа (в последовательности He, Ne, Ar, Kr и Xe) $Z_{эфф}$ равно соответственно 8, 34, 77, 169 и 302. Более полные данные приведены в монографии [9]. К сожалению, в настоящее время нет экспериментальных данных о вращательной релаксации многоатомных молекул в среде инертного газа.

В работе Видома [15] приведено также полученное Ванг Чангом и Уленбеком [20] выражение для $Z_{эфф}$, справедливое для чистого газа, состоящего из молекул типа сферических волчков. В обозначениях формулы (14) оно имеет вид:

$$Z_{эфф} = \frac{3}{8} \frac{(1+2b)^2}{b}. \quad (16)$$

Теоретическое значение $Z_{эфф}$, рассчитанное по формуле (16), равно, например, 18 для CH_4 . Экспериментальное значение $Z_{эфф}$ составляет 9 [21] и 14—17 [21]. Для CF_4 $Z_{теор} = 6$, $Z_{экс} = 3$ [23], для SF_6 соответственно 7 и 2,5 [23]. Таким образом, теория Видома по порядку величины правильно предсказывает время вращательной релаксации. Вместе с тем в ней отсутствует один очень важный элемент. В теории Видома не обсуждается возможность изолированного рассмотрения процесса вращательной релаксации. Этот вопрос не является тривиальным, поскольку (см. § 2) время вращательной релаксации порядка времени установления равновесия по поступательным степеням свободы.

При совместном рассмотрении процесса установления равновесия по поступательным и вращательным степеням свободы необходимо исходить из уравнения (более общего, чем уравнение (11)) для функции распределения, зависящей от переменных, характеризующих одновременно вращательное и поступательное движение. В работе Сафарян и Ступоченко [24] рассмотрен частный случай этой задачи — вращательная релаксация тяжелых двухатомных молекул в среде легкого инертного газа. В этом случае интегральное газокINETическое уравнение переходит в дифференциальное уравнение Фоккера — Планка, которое в пространстве поступательных (E) и вращательных (ϵ) энергий имеет вид:

$$\frac{\partial f(E, \epsilon, t)}{\partial t} = - \text{div } \vec{j}, \quad (17)$$

где

$$\vec{j}(j_E, j_\varepsilon),$$

а

$$j_E = -B_E \left(\frac{\partial f}{\partial E} - f \frac{\partial \ln f^0}{\partial E} \right) - B_{E\varepsilon} \left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} - f \frac{\partial \ln f^0}{\partial \varepsilon} \right),$$

$$j_\varepsilon = -B_\varepsilon \left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} - f \frac{\partial \ln f^0}{\partial \varepsilon} \right) - B_{\varepsilon E} \left(\frac{\partial f}{\partial E} - f \frac{\partial \ln f^0}{\partial E} \right).$$

Здесь $f^0(E, \varepsilon)$ — равновесное распределение, соответствующее температуре термостата T . Для неадиабатических столкновений атома (продолжительность столкновения мала по сравнению с периодом вращения) с молекулой — жестким ротатором (трехмерная задача) коэффициенты B равны:

$$B_E = b E, \quad B_\varepsilon = b \varepsilon \quad (18)$$

(Равенство (18), как показано в [24], справедливо при любом виде потенциала взаимодействия налетающего атома и атома ротатора).

$$B_{\varepsilon E} = 0, \quad (19)$$

$$b = \frac{32}{3} \frac{m}{M} n k T \Omega_{12}^{(1,1)}, \quad (20)$$

где m — масса атома; M — масса молекулы; n — плотность числа атомов; $\Omega_{12}^{(1,1)}$ — газокINETический интеграл столкновений [25], определяемый потенциалом межмолекулярного взаимодействия.

Работа Сафарян и Ступоченко в настоящее время является, по существу, единственной, в которой в рамках определенной модели подробно разобрана кинетика процесса вращательной релаксации, поэтому на ней остановимся более подробно. В теории Сафарян и Ступоченко прежде всего важно условие (19). Оно означает, что в рамках рассмотренной модели, где оно выполняется точно, процесс вращательной релаксации можно рассматривать независимо от установления равновесия по поступательным степеням свободы. Если ввести функцию распределения вращательной энергии

$$\Phi(\varepsilon, t) = \int_0^\infty f(E, \varepsilon, t) dE, \quad (21)$$

то для нее из (17) получается уравнение

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left\{ b \varepsilon \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon} + \frac{1}{k T} \Phi \right) \right\}. \quad (22)$$

Аналогичное уравнение получается и для функции распределения поступательной энергии $F(E, t) = \int f(E, \varepsilon, t) d\varepsilon$.

Уравнение (22) (и аналогичное ему уравнение для функции F) обладает двумя важными особенностями. Во-первых, оно сохраняет на-

чальную равновесную форму больцмановской функции распределения ротаторов, что обычно называют канонической инвариантностью. Это означает, что если в начальный момент времени распределение ротаторов является больцмановским (с температурой, отличной от температуры термостата), то в процессе релаксации форма больцмановского распределения сохранится, а будет меняться только его температура.

Вторая особенность уравнения (22) заключается в том, что для средней вращательной энергии

$$\bar{\varepsilon} = \int_0^{\infty} \varepsilon \Phi(\varepsilon, t) d\varepsilon \quad (23)$$

независимо от вида начального распределения получается обычное релаксационное уравнение

$$\frac{d\bar{\varepsilon}}{dt} = -\frac{1}{\tau_1} [\bar{\varepsilon} - \varepsilon(\infty)], \quad (24)$$

где время релаксации

$$\tau_1 = \frac{kT}{b}. \quad (25)$$

Выражение (20) связывает (через интегралы Ω) время релаксации с величинами, определяющими коэффициенты переноса. Аналогичное уравнение получается и для средней поступательной энергии, причем время релаксации точно равно τ_1 .

Таким образом, процесс релаксации поступательной и вращательной энергии в системе, состоящей из малой примеси тяжелых двухатомных молекул, в среде легкого инертного газа происходит с одним временем релаксации.

Числовые оценки времени релаксации, выполненные по формуле (25), показывают, что в диапазоне температур 300—1500° К для потенциала Леннард—Джонса $Z_{эф}$ меняется от 27 до 36 для смеси J_2 —Не и от 8 до 11 для смеси Cl_2 —Не.

Экспериментальных данных для указанных газов нет. Для смеси O_2 —Не точность расчета невелика из-за относительно небольшого различия в массах частиц, однако вычисленное время релаксации $\tau_1 = 4,6 \cdot 10^{-10}$ сек при 300° К хорошо согласуется с результатом ультразвуковых измерений $\tau_1 = \left[8,4 \begin{smallmatrix} + 5,8 \\ - 3,7 \end{smallmatrix} \right] \cdot 10^{-10}$ сек [14].

§ 4. ВРАЩАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

В многоатомных газах явления переноса несколько отличаются от одноатомных. Это в первую очередь связано с наличием внутренних степеней свободы у молекул и с их участием в процессах переноса. Наиболее наглядно различие проявляется на примере процессов переноса энергии.

Поток тепла в одноатомном газе определяется переносом поступательной энергии и выражается следующим образом:

$$\vec{q} = \int E f(\rho, \vec{C}, T) \vec{C} d\vec{c}, \quad (26)$$

где $E = \frac{1}{2} m C^2$, а $\vec{C}$ — собственная скорость молекул. В многоатомных газах перенос энергии осуществляется как поступательными, так и внутренними степенями свободы. Поэтому в многоатомных газах вместо (26) следует писать

$$\vec{q} = \sum_i \int \left(\frac{1}{2} m C^2 + U_{\text{вн}}^i \right) f_i(\rho, \vec{C}, T) \vec{C} d\vec{c}, \quad (27)$$

где $U_{\text{вн}}^i$ — энергия i -й внутренней степени свободы одной молекулы; суммирование проводится по всем внутренним степеням свободы.

Выражение (27) отличается от (26), поэтому и коэффициент теплопроводности в многоатомных газах будет отличаться от коэффициента теплопроводности одноатомных газов.

Релаксационные процессы вносят свою поправку в тепловой поток (или коэффициент теплопроводности). Действительно, если время релаксации внутренней энергии (соответствующее в данном случае обмену энергией между поступательными и вращательными степенями свободы) будет отличаться от времени релаксации поступательной энергии, то это приводит прежде всего к тому, что будут отличаться температуры поступательных и внутренних (вращательных) степеней свободы. Появление разности температур в каждой точке ($T_{\text{п}}(\vec{r}) - T_{\text{в}}(\vec{r}) \neq 0$) приведет к возникновению потока энергии от поступательных степеней свободы к вращательным (считаем, что $T_{\text{п}} > T_{\text{в}}$). Этот поток, определяя среднюю плотность вращательной энергии, естественно скажется на переносе энергии, вызванном пространственными градиентами поступательной и вращательной температуры, что, конечно, отразится на коэффициенте теплопроводности. Степень отклонения $T_{\text{п}}$ от $T_{\text{в}}$ определяется временем релаксации, поэтому коэффициент теплопроводности будет зависеть от времени релаксации.

Строгое молекулярно-кинетическое рассмотрение процесса теплопроводности в многоатомных газах дано в работе [26], а элементарный вывод полученных в [26] формул содержится в [4].

Для коэффициента теплопроводности в [4] и [26] получено следующее выражение:

$$\lambda = \frac{5}{2} \eta c_{\text{п}} + \rho D c_{\text{вн}} - \frac{1}{2} \left(\frac{5}{2} \eta - \rho D \right)^2 \frac{c_{\text{вн}}}{\rho \tau}. \quad (28)$$

Здесь p — давление; ρ — плотность; η и D — коэффициенты вязкости и самодиффузии; τ — время релаксации; $c_{\text{п}}$ и $c_{\text{вн}}$ — теплоемкости поступательных и внутренних степеней свободы.

Выражение (28) получено в предположении, что градиенты поступательной и вращательной температуры равны, в противном случае процессы переноса тепла нельзя описать одним коэффициентом теплопроводности. В рамках этого предположения время релаксации τ может принимать любое значение (не сильно отличающееся от среднего времени свободного пробега τ_0). Если τ считать достаточно большим ($\tau \rightarrow \infty$), то в выражении (28) можно пренебречь последним членом и получается известная формула Эйкена [23]:

$$\lambda = \frac{5}{2} \eta c_{\text{п}} \left(1 + \frac{2}{5} \frac{\rho D}{\eta} \cdot \frac{c_{\text{вн}}}{c_{\text{п}}} \right). \quad (29)$$

Безразмерная величина $\frac{\rho D}{\eta}$ (называемая числом Льюиса) порядка единицы, $c_p = \frac{3}{2} \cdot \frac{k}{m}$; $c_{\text{вн}} = c_v - c_p$, а $\gamma = \frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{k}{c_v m}$ (все теплоспособности отнесены к единице массы), поэтому (29) можно переписать в обычной форме

$$\lambda = \frac{1}{4} (9\gamma - 5) \eta c_v. \quad (30)$$

Подробное сопоставление коэффициентов теплопроводности, вычисленных по формулам (28) и (30), с экспериментальными данными проведено в работе [26]. В принципе из сопоставления рассчитанных и измеренных значений коэффициента теплопроводности можно определить время вращательной релаксации.

Релаксация внутренней (вращательной) энергии приводит также к появлению специфического диссипативного процесса, описываемого коэффициентом объемной (второй) вязкости. Физическая причина появления объемной вязкости заключается в следующем. При изменении объема газа (например, при сжатии, сопровождающемся нагреванием) прирост внутренней энергии за счет конечности времени релаксации будет отставать от прироста поступательной энергии. Аналогичным образом при расширении газа внутренняя энергия газа будет несколько превосходить свое равновесное значение. Таким образом, процесс изменения объема в газе будет сопровождаться нарушением статического равновесия. Как следствие этого нарушения в системе возникнут необратимые диссипативные процессы, которые и описываются коэффициентом объемной вязкости. Подчеркнем, что такие процессы свойственны главным образом многоатомным газам. В идеальном одноатомном газе коэффициент объемной вязкости равен нулю.

Феноменологический вывод коэффициента объемной вязкости, не ограниченный рамками акустического приближения, дан в работах [5, 27], где для ξ получено выражение

$$\xi = \tau \rho (c_\infty^2 - c_0^2), \quad (31)$$

здесь ρ — плотность; c_∞ и c_0 — скорости распространения звука предельно высоких и предельно низких частот, а τ — время релаксации. Из (31) видно, что коэффициент объемной вязкости растет с увеличением времени релаксации. Следует, однако, подчеркнуть, что при очень больших τ выражение (31), а вместе с ним и само понятие объемной вязкости теряют смысл. Как показано в [5] и [27], релаксационные процессы можно описывать в терминах второй вязкости лишь при выполнении условия

$$\frac{c \tau}{L} \ll 1, \quad (32)$$

где c — скорость звука (c_0 или c_∞); L — характерная макроскопическая длина (расстояние, на котором происходит существенное изменение гидродинамических величин). Условие (32) имеет простой физический смысл. Оно означает, что время релаксации τ мало по сравнению с характерным макроскопическим временем задачи L/c . Из дальнейшего будет видно, что условие (32) является обычным условием описания неравновесных явлений в терминах коэффициентов переноса. При не-

выполнении (32) для описания релаксационных процессов необходимо применять кинетические уравнения, аналогичные рассмотренным в § 3.

Релаксационные процессы сказываются и на остальных коэффициентах переноса, определяющих сдвиговую вязкость, диффузию и термодиффузию. Поскольку, однако, неупругие столкновения составляют обычно лишь небольшую долю от общего числа столкновений (время релаксации велико по сравнению с временем свободного пробега), их влияние на эти коэффициенты сравнительно незначительно. Наибольшее воздействие неупругие столкновения оказывают на термодиффузию [28], а наименьшее — на коэффициент сдвиговой вязкости.

Проведенное рассмотрение показывает влияние релаксационных процессов на коэффициенты переноса. Это обстоятельство важно по двум причинам. Во-первых, экспериментальные измерения коэффициентов переноса позволяют оценить время релаксации и, наоборот, значения времени релаксации могут быть использованы для оценки коэффициентов переноса (см. например, [26]). Во-вторых, в кинетической теории многоатомных газов наиболее разработанным разделом является теория явлений переноса. Результаты этой теории позволяют оценить время релаксации.

При обсуждении воздействия релаксационных процессов на коэффициенты переноса везде говорилось о релаксации внутренней энергии. Иными словами, проведенное рассмотрение справедливо для релаксации любых видов внутренней энергии (вращательной, колебательной и электронной). Специфика внутренней энергии сказывается лишь на величине времени релаксации τ . Практически, однако, время релаксации для колебательных и электронных степеней свободы настолько велико (условие (32) не выполняется), что эти процессы не вносят заметного вклада в коэффициенты переноса. Кроме того, всегда можно выбрать такую область температур, где процессы колебательного и электронного возбуждения оказываются несущественными.

Теоретические выражения для коэффициентов переноса в газе с вращательными степенями свободы (а следовательно, и для времени вращательной релаксации) в настоящее время получены для разных молекулярных моделей. Исходным уравнением при вычислении коэффициентов переноса является газокинетическое уравнение Больцмана, записанное для одночастичной функции распределения. Как и в случае одноатомного газа, одночастичная функция распределения, подчиняющаяся уравнению Больцмана, является крупноструктурной величиной [29], в которой проведено усреднение по моментам времени порядка продолжительности столкновений. Предполагается, что газ достаточно разрежен, поэтому продолжительность столкновений мала по сравнению со средним временем свободного пробега. В этом случае функция распределения не будет зависеть от быстропеременных фаз, определяющих положение оси молекулы в плоскости, перпендикулярной моменту импульса $\vec{M}$ [30]. Считается, что период вращения мал по сравнению со средним временем свободного пробега. Соответствующее классическое уравнение Больцмана для двухатомных (линейных) молекул имеет вид:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{V} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{V} \frac{\partial f}{\partial \vec{V}} + \frac{\partial}{\partial \vec{M}} (\vec{M} f) = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{ст}}. \quad (33)$$

Уравнение (33) является более общим, чем рассмотренные в § 3. Однако в таком виде оно еще не использовалось для рассмотрения кинетики вращательной релаксации. В теории явлений переноса рассматри-

вается лишь особый класс решений уравнения (33), соответствующий моментам времени, когда процесс релаксации в нулевом приближении уже закончился. Локальная неравновесность в этом случае определяется поправками первого (и более высокого) порядка к функции распределения. Эти поправки пропорциональны времени релаксации (их существование обязано конечности времени релаксации), и они же полностью определяют коэффициенты переноса. Такой способ решения полностью аналогичен методу Энского — Чепмана в теории одноатомных газов и справедлив, как легко видеть, при выполнении (32).

В настоящее время решение уравнения (33) по методу Энского — Чепмана получено для различных молекулярных моделей: модель шероховатых сфер изучена в работах [31—33], модель сфероцилиндров в [30, 35], модель нагруженных сфер в [36—39], (см. также [19, 34]). Не вдаваясь в подробный анализ этих работ, отметим одно важное обстоятельство. Оказывается, что анизотропия в распределении угловых моментов очень слабо влияет на коэффициенты переноса. В какой-то мере это оправдывает использование для рассмотрения кинетики вращательной релаксации в [24] функции распределения, зависящей лишь от вращательной энергии, а не от компонент углового момента.

§ 5. ВРАЩАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ВОДОРОДЕ И ЕГО ИЗОТОПАХ

Изучение вращательной релаксации в легких газах (H_2 , D_2 , HD) представляет особый интерес прежде всего потому, что эти газы «квантовые». Действительно, вращательная энергия двухатомных молекул (жестких ротаторов) имеет вид:

$$\epsilon_j = \frac{j(j+1)\hbar^2}{2J} \quad (j = 0, 1, 2, \dots), \quad (34)$$

Мера дискретности вращательной энергии характеризуется величиной вращательной постоянной B ($B = \hbar^2/2J$). Значения постоянной B приведены ниже:

Газ	H_2	D_2	N_2	O_2
$B, ^\circ K$	85, 4	43	2,86	2,07

Отсюда видно, что для тяжелых газов квантованием вращательной энергии можно пренебречь. Для них в полной мере применимо классическое рассмотрение предыдущих параграфов. Иное положение возникает для легких газов. При температурах порядка комнатных необходимо учитывать дискретный характер вращательной энергии. В этом смысле легкие газы и являются «квантовыми». К ним, вообще говоря, неприменимо классическое описание предыдущих параграфов. Вместе с тем квантовый характер легких газов в некоторой степени даже облегчает рассмотрение вращательной релаксации. Действительно, если ограничиться низкими температурами, например вблизи $100^\circ K$ (эта область в настоящее время доступна ультраакустическим измерениям), то можно с хорошим приближением рассматривать только два первых вращательных уровня. Напомним, что для гомоядерных молекул правило отбора $\Delta j = 2$, поэтому $\Delta \epsilon_{0,2} = 5B$, а $\Delta \epsilon_{1,3} = 10B$. Для двухуровневой системы можно довольно точно подсчитать вероятности вращательных переходов и время релаксации. Таким образом, появляется непо-

средственная возможность сравнения экспериментальных и теоретических значений времени релаксации. Первым следствием такого сравнения является определение неизвестных параметров в потенциале межмолекулярного взаимодействия.

В настоящее время существуют довольно хорошие способы экспериментального определения межмолекулярных потенциалов, основанные на методе молекулярного пучка и на измерении коэффициентов переноса. Однако и в том и в другом случае эксперимент, как правило, дает результаты, усредненные по всем возможным ориентациям молекул. Иными словами, в этих экспериментах определяется только изотропная часть межмолекулярного потенциала. Анизотропная часть, зависящая от ориентации, исчезает за счет усреднения. В противоположность этому, изучение вращательной релаксации позволяет определить именно анизотропную часть потенциала, поскольку вероятности вращательных переходов (а следовательно, и время релаксации) зависят исключительно от степени анизотропии потенциала. Для изотропного потенциала вероятности вращательных переходов равны нулю.

Существует еще один аспект вращательной релаксации, интересный уже для астрофизики. Один из возможных механизмов охлаждения межзвездной среды, состоящий в основном из H_2 , заключается в возбуждении вращательных состояний молекул H_2 при столкновении с последующим излучением этой энергии. Хотя такие переходы и являются запрещенными, их интенсивность в силу большей разреженности межзвездной среды может оказаться сравнимой с процессом дезактивации за счет столкновений [40].

Процесс вращательной релаксации в двухуровневой системе описывается следующей системой уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dn_2}{dt} &= n_0 f_{02} - n_2 f_{20}, \\ \frac{dn_0}{dt} &= n_2 f_{20} - n_0 f_{02}. \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

В дальнейшем мы предполагаем применить систему (35) к $n = H_2$ и $o = D_2$, для которых при низких температурах существуют лишь два первых вращательных уровня $j=0$ и 2 . Поэтому смысл обозначений в (35) таков: n_0 и n_2 — плотность числа молекул в состояниях $j=0$ и 2 , f_{02} — вероятность перехода молекул из состояния $j=0$ в состояние $j=2$; (f_{02} , n_0 — число переходов в единицу времени и в единицу объема, f_{20} — аналогичная вероятность для перехода $j=2 \rightarrow 0$).

В условиях равновесия

$$\frac{dn_2}{dt} = 0 = n_0^0 f_{02} - n_2^0 f_{20}. \quad (36)$$

Учитывая, что $n_2 + n_0 = n_2^0 + n_0^0$, получаем из (35)

$$\frac{dn_2}{dt} = (n_2^0 - n_2) (f_{20} + f_{02}). \quad (37)$$

Умножим левую и правую части уравнения (37) на величину вращательной энергии ϵ_j при $j=2$. В таком случае для плотности вращательной энергии $E = \epsilon_2 n_2$ получим релаксационное уравнение обычного вида

$$\frac{dE}{dt} = \frac{E_0 - E}{\tau}, \quad (38)$$

где $E_0 = n_2^0 \varepsilon_2$ — равновесное значение E , а $\tau = (f_{20} + f_{02})^{-1}$ — время вращательной релаксации. Вероятности f_{20} и f_{02} связаны соотношением

$$f_{20} = f_{02} \frac{n_0^0}{n_2^0} = f_{02} \left(\frac{g_0}{g_2} \right) \exp(\varepsilon/kT), \quad (39)$$

вытекающим из условий детального равновесия (36), g_0 и g_2 — статистические веса состояний с $j=0$ и 2. Вероятность f_{02} связана с сечением неупругого рассеяния $\langle Q_{02} \rangle_T$, сопровождающегося вращательным возбуждением $0 \rightarrow 2$, соотношением

$$f_{02} = \left(\frac{8}{\pi \mu k T} \right)^{1/2} p \langle Q_{02} \rangle_T. \quad (40)$$

В формуле (40) $\left(\frac{8}{\pi \mu k T} \right)^{1/2} p$ — число столкновений, испытываемое одной молекулой в единицу времени; p — давление; μ — приведенная масса сталкивающихся частиц; T — температура.

Сечение $\langle Q_{02} \rangle_T$ получается усреднением сечения $Q_{02}(k)$, являющегося функцией волнового числа или скорости, по максвелловскому распределению скоростей. В свою очередь, сечение $Q_{02}(k)$ вычисляется путем решения соответствующего уравнения Шредингера, описывающего столкновение двух частиц методом искаженных волн, полуклассическим методом или частичным расчетом в приближении сильной связи для отдельных состояний.

Сечение вращательного возбуждения молекул H_2 ($0 \rightarrow 2$) при столкновении с молекулами H_2 рассчитано в работах [41—45], при столкновении с атомами H — в [45, 46], с атомами He — в [42, 48, 47]. Подробное обсуждение работ, выполненных до 1964 г., содержится в обзорах Такаянаги [40, 49]. Основная трудность при расчетах сечения носит физический характер и связана с выбором потенциала межмолекулярного взаимодействия. Обычно потенциал выбирается в форме

$$V(R, \chi_1, \chi_2) = A \exp\{-2\alpha(R - R_0)\} - 2A \exp\{-\alpha(R - R_0)\} + \\ + \beta A \exp\{-2\alpha(R - R_0)\} \{P_2(\cos \chi_1) + P_2(\cos \chi_2)\}, \quad (41)$$

где R — расстояние между центрами тяжести сталкивающихся молекул, а χ_1 и χ_2 — угол поворота оси молекулы по отношению к прямой, проходящей через центры тяжести. В формуле (41) $A = 1,1 \cdot 10^{-4}$ ат. ед.; $R_0 = 6,4 a_0$; $\alpha = 1,87 a_0^{-1}$ ($a_0 = 0,528 \text{ \AA}$ — радиус первой бортовой орбиты); β — эмпирический параметр.

При столкновении атома с молекулой потенциал взаимодействия имеет вид, аналогичный (41) (без последнего члена в фигурных скобках).

В настоящее время имеется несколько работ, где исследовалась вращательная релаксация H_2 при низких температурах.

Так, в работе [50] изучена вращательная релаксация чистых $n-H_2$ и $o-D_2$ при температурах 77, 90 и 293° K, в работе [51] — релаксация $n-H_2$ в He при температурах 77,4; 90,2; 196° K, в работе [53] — релаксация $n-H_2$ в инертных газах He , Ne , Ar , Kr и Xe и в водороде при температурах 77,3; 90,5; 111,5 и 170° K. Все перечисленные исследования выполнены ультраакустическими методами. В настоящее время суще-

ствуют и другие методы измерения вращательной релаксации, например, по измерению уширенных линий во вращательном спектре [54] или по измерению профилей температуры и плотности в свободно расширяющемся потоке газа [55], однако данных, относящихся к водороду, пока нет. Подробное сопоставление теоретических и экспериментальных результатов для $n - \text{H}_2$ и $o - \text{D}_2$ содержится в работе [51], где, в частности, найдено, что $\beta = 0,11 \pm 0,5$. Для сталкивающейся пары $n - \text{H}_2 - \text{He}$ $\beta = 0,20$ [53], причем β уменьшается с ростом температуры по закону

$$\beta = \beta_{\infty} \exp(\epsilon^0/2kT).$$

Выбор потенциала в форме (41) во многих отношениях является произвольным. Более общая форма потенциала

$$V(R, \chi) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} V_{\lambda}(R) P_{\lambda}(\cos \chi)$$

также не спасает положения, поскольку величины V_{λ} все равно неизвестны. Произвольность пока удается исключить только в одном случае $\text{H}_2 - \text{He}$, для которого имеются точные расчеты потенциальной кривой [56]. Классический анализ вращательной релаксации, проведенный с этой потенциальной кривой [48], хорошо согласуется с экспериментальными результатами [53].

§ 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При написании обзора преследовались две цели. Во-первых, показать роль процессов вращательной релаксации в различных физических явлениях. Во-вторых, дать обзор существующих теорий вращательной релаксации. Последнее желательно дополнить перечнем нерешенных задач. До сих пор рассмотрение процессов установления равновесия по вращательным степеням свободы проводилось без учета колебательно-вращательного взаимодействия или взаимодействия вращения с электронными степенями свободы. В рамках этих приближений можно сформулировать две задачи, относящиеся к теории собственно вращательной релаксации.

1. Изучение кинетики вращательной релаксации на основе решения наиболее общего газокинетического уравнения (33). Основная трудность, которая здесь возникает, заключается в переходе от уравнения (33) к газокинетическому уравнению, зависящему только от поступательной и вращательной энергии (и не зависящему от компонент или направления импульсов и моментов импульса). Такое сокращение способа описания процесса вращательной релаксации требует отдельного рассмотрения кинетики процесса установления изотропного распределения моментов в пространстве.

2. Формулировка и решение газокинетических уравнений, описывающих изменение числа молекул на различных вращательных уровнях (для легких молекул). Основная трудность здесь заключается в расчете вероятностей вращательных переходов и получении для них аналитических выражений. Кроме того, совершенно не изучен вопрос о влиянии эффектов обмена вращательной энергией при молекулярных столкновениях. Последние процессы могут играть определяющую роль во вращательной релаксации легких газов при температурах выше комнатной.

Поступила в редакцию
13/XI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Осипов. ФГВ, 1966, 4, 42.
2. H. J. Bauer, K. F. Sahm. J. Chem. Phys., 1965, 42, 3400.
3. H. O. Kneser, H. J. Bauer, H. Kosche. J. Aconst. Soc., America, 1967, 41, 1029.
4. T. G. Cowling. Brit. J. Appl. Phys., 1964, 15, 959.
5. И. П. Стаханов, Е. В. Ступоченко. ПМТФ, 1963, 2, 3.
6. А. Гейдон. Спектроскопия пламени. ИЛ, 1959.
7. В. Н. Кондратьев. Кинетика химич. газовых реакций. Изд-во АН СССР, 1958.
8. J. V. V. Kasper, G. C. Pimental. Phys. Letters, 1965, 14, 352.
9. Е. В. Ступоченко и др. Релаксационные процессы в газах. «Наука», 1965.
10. M. Samas. Phys. Fluids, 1964, 7, 1076.
11. F. Robben, L. Talbot. Phys. Fluids, 1966, 9, 633.
12. F. Robben, L. Talbot. Phys. Fluids, 1966, 9, 653.
13. L. Talbot, D. R. Willis. Rarefied Gas Dynamics, 1967, 2, 803.
14. R. Holmes, G. R. Jones et al. Trans. Farad. Soc., 1962, 58, 2342.
15. B. Widom. J. Chem. Phys., 1960, 32, 913.
16. J. G. Parker. Phys. Fluids, 1959, 2, 449.
17. H. Zink, A. Van Jitterbeek, T. K. Bose. Phys. Letters, 1964, 13, 131.
18. H. Zink, A. Van Jitterbeek, T. K. Bose. Phys. Letters, 1966, 16, 34.
19. N. F. Sather, J. S. Dahler. J. Chem. Phys., 1961, 35, 2029.
20. C. S. Wang Chang, G. E. Uhlenbeck. Univ. of Michigan, Report CM-681, Project N—ord—7924.
21. C. J. O'Neal, R. S. Brokaw. Phys. Fluids, 1963, 6, 1675.
22. B. T. Kelly. J. Acoust. Soc., America, 1957, 29, 1005.
23. R. Holmes, G. R. Jones, G. R. Lawrence. J. Chem. Phys., 1964, 41, 2955.
24. М. Н. Сафарян, Е. В. Ступоченко. ПМТФ, 1964, 4, 29.
25. Дж. Гиршфельдер, Кертисс, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. ИЛ, 1961.
26. E. A. Mason, L. Monchick. J. Chem. Phys., 1962, 36, 1622.
27. Е. В. Ступоченко, И. П. Стаханов. Докл. АН СССР, 1960, 134, 782.
28. L. Monchick, R. J. Munn, E. A. Mason. J. Chem. Phys., 1966, 45, 3051.
29. Дж. Честер. Теория необратимых процессов. М., 1956.
30. Ю. Каган, А. М. Афанасьев. ЖЭТФ, 1961, 41, 1536.
31. D. W. Condiff, W. K. Lu, J. S. Dahler. J. Chem. Phys., 1965, 42, 3445.
32. L. Monchick, K. S. Yun, E. A. Mason. J. Chem. Phys., 1963, 38, 1282.
33. B. J. McCoy, S. I. Sandler, J. S. Dahler. J. Chem. Phys., 1966, 45, 3485.
34. N. F. Sather, J. S. Dahler. J. Chem. Phys., 1962, 37, 1947.
35. S. I. Sandler, J. S. Dahler. J. Chem. Phys., 1966, 44, 1229.
36. J. S. Dahler, N. F. Sather. J. Chem. Phys., 1963, 38, 2363.
37. S. I. Sandler, J. S. Dahler. J. Chem. Phys., 1965, 43, 1750.
38. J. J. Mueller, C. F. Curtiss. J. Chem. Phys., 1967, 46, 283.
39. J. J. Mueller, C. F. Curtiss. J. Chem. Phys., 1967, 46, 1252.
40. K. Takayanagi. Suppl. Progr. Theor. Phys., 1963, 25.
41. K. Takayanagi. Proc. Roy. Soc., 1957, 70A, 348.
42. C. S. Roberts. Phys. Rev., 1963, 131, 209.
43. W. D. Davison. Disc. Farad. Soc., 1962, 33, 71.
44. W. D. Davison. Proc. Roy. Soc., London, 1964, A280, 287.
45. A. C. Allison, A. Dalgarno. Proc. Phys. Soc., 1967, 90, 669.
46. A. Dalgarno, R. J. W. Henry, C. S. Roberts. Proc. Phys. Soc., 1966, 88, 611.
47. K. P. Lawley, J. Ross. J. Chem. Phys., 1965, 43, 2930.
48. L. M. Raff. J. Chem. Phys., 1967, 66, 520.
49. K. Takayanagi. Advances in Atomic and Molecular Physics, Ac. Press., 1965, 1, 149.
50. C. G. Sluijter, H. F. P. Knap, J. J. M. Beenaker. Physica, 1964, 30, 745.
51. C. G. Sluijter, H. F. P. Knaap, J. J. M. Beenaker. Physica, 1965, 31, 915.
52. T. K. Ross, H. Zink, A. Van Jitterbeek. Phys. Letters, 1966, 19, 642.
53. R. M. Jonkman, I. Ertas. Molecular Relaxation Processes, Ac. Press., N. Y., 1966, 235.
54. M. L. Unland, W. H. Flugare. J. Chem. Phys., 1966, 45, 2421.
55. D. R. Miller, R. P. Andres. J. Chem. Phys., 1967, 46, 3418.
56. M. Krauss, F. H. Mies. J. Chem. Phys., 1965, 42, 2703.