Л. В. Лесков, Ф. А. Савин, О релаксации неравновесных газовых систем,
УФН, 1960, том 72, номер 4, 741–764

https://www.mathnet.ru/ufn12402

1960 г. Декабрь Т. LXXII, вып. 4

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

О РЕЛАКСАЦИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ГАЗОВЫХ СИСТЕМ

Л. В. Лесков и Ф. А. Савин

В настоящее время в самых различных областях физики, а также во многих прикладных областях техники все большее внимание уделяется системам, находящимся в состоянии, отличном от состояния термодинамического равновесия. С такими системами имеют дело физика плазмы, астрофизика и физика атмосферы, гиперзвуковая газодинамика и т. д. Одним из самых важных и наиболее распространенных случаев нарушения термодинамического равновесия является запаздывание установления равновесия по инертным степеням свободы молекул газа, подверженного быстрым колебаниям или имеющего значительные градиенты параметров. Такие нарушения равновесия можно объединить под общим названием релаксационных явлений. Характерным примером подобных явлений служит существование более или менее протяженной неравновесной зоны за фронтом ударной волны, распространяющейся в газе. Практически особенно важен вопрос о численных значениях констант, характеризующих скорость релаксационных процессов. Именно теоретическому или экспериментальному определению этих констант и посвящено большинство работ, в которых рассматриваются релаксационные процессы в газах. За последние 10—15 лет появилось большое количество таких работ, однако до сих пор не сделано попытки провести систематизацию выполненных исследований и среди часто противоречивых и сильно различающихся между собой значений констант выбрать наиболее надежные. В связи с этим назрела необходимость систематизировать имеющиеся работы, сопоставить между собой результаты различных исследователей и рекомендовать наиболее достоверные значения констант. Попытку восполнить этот пробел представляет собой предлагаемая работа. Авторы ограничиваются рассмотрением вопросов установления равновесия по поступательным, вращательным и колебательным степеням свободы, а также по диссоциации и ионизации и не затрагивают других химических реакций. Кроме того, не желая чрезмерно увеличивать размеры приводимых таблиц, авторы ограничились практически наиболее важными молекулами (в основном компоненты воздуха).

ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ СТАЛКИВАЮЩИХСЯ ЧАСТИЦ

Установление термодинамического равновесия в неравновесном газе происходит главным образом путем упругих и неупругих столкновений. Роль радиационных переходов в процессе релаксации в интересующих нас случаях (т. е. для компонент воздуха при относительно невысоких температурах) невелика. Даже для дипольных молекул дезактивация колебательных и вращательных уровней в результате излучения играет существенную роль[65] лишь при давлениях порядка 10^{-3}—10^{-4} *мм* рт. ст.

Поэтому при рассмотрении процесса установления равновесия в газе мы будем учитывать лишь упругие и неупругие соударения.

Для вычисления сечений упругих и неупругих столкновений необходимо знание потенциала взаимодействия между сталкивающимися молекулами. Обыкновенно для этого потенциала используют эмпирическое выражение Ленард—Джонса:

$$V(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^{6}\right], \tag{1}$$

справедливое при отсутствии химического взаимодействия между молекулами. Здесь ε — глубина потенциальной ямы, r_0 — классическое расстояние наибольшего сближения молекул, относительная скорость которых на бесконечности равна нулю. Член, соответствующий силам притяжения, был получен также теоретически. Значения ε и r_0 в настоящее время известны для многих молекул; они выбирались таким образом, чтобы удовлетворить экспериментальным значениям коэффициентов вязкости и диффузии. Отметим, однако, что согласующиеся с опытом значения этих коэффициентов можно получить и при помощи потенциалов другой формы. Далее, для коэффициентов вязкости и диффузии существенно поведение потенциала при сравнительно больших r и поэтому потенциал взаимодействия лучше всего изучен именно на этих расстояниях; для неупругих соударений существенно поведение потенциала при значительно меньших r, где он описывается формулой Ленард—Джонса лишь приближенно. Так как для неупругих ударов существенны лишь короткодействующие силы взаимодействия (Ландау и Теллер [27]), то обычно в качестве потенциала взаимодействия берут функцию экспоненциального отталкивания:

$$V_{\text{экспон}}(r) = Ae^{-\alpha r}. \tag{2}$$

Величина α^{-1} характеризует радиус сил взаимодействия. В работах [35,36] потенциал Ленард—Джонса аппроксимировался потенциалом экспоненциального отталкивания, константы которого выбирались так, чтобы в классической точке наибольшего сближения для этих потенциалов совпадали значения V и $\frac{dV}{dr}$. Дополнительно ставилось условие $V_{\text{экспон}} \to -\varepsilon$ при $r \to \infty$, которое учитывало ускорение сталкивающихся молекул в поле их притяжения. При этом оказалось, что в ряде случаев приближенно

$$\alpha \cong \frac{17{,}5}{r_0}. \tag{3}$$

При наличии химических и полухимических сил взаимодействие молекул уже не описывается потенциалом Ленард—Джонса; взаимодействие такого типа имеет место [152], например, при столкновении молекул NO (см. также [46]).

ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭНЕРГИИ ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ

Изучая явления установления равновесия в газах, важно знать превращения энергии при элементарных процессах. При упругом соударении двух атомов или молекул доля поступательной энергии $\overline{\Delta K}/K$, переданная в среднем при соударении, будет порядка

$$\frac{\overline{\Delta K}}{K} \cong \frac{2m_1m_2}{(m_1+m_2)^2}. \tag{4}$$

Таким образом, соударение молекул с массами одного порядка эффективно в смысле передачи кинетической энергии от одной молекулы к другой, при столкновении же легкой частицы с тяжелой доля переданной при соударении энергии мала.

Для качественного выяснения характера неупругого соударения рассмотрим следующую классическую модель. Пусть двухатомная молекула представляет собой гармонический осциллятор и при сближении ее с другой молекулой или атомом на осциллятор действует зависящая от времени сила $F(t)$. Уравнение движения такого осциллятора имеет вид

$$\ddot{x}+\omega_0^2 x=\frac{1}{m}F(t), \tag{5}$$

где ω_0 — частота собственных колебаний осциллятора, m — его масса. Вводя новую переменную $\xi=\dot{x}+i\omega x$ и полагая, что при $t\to-\infty$ осциллятор находился в покое, для $\xi(t)$ при $t\to\infty$ (т. е. после столкновения) находим выражение

$$\xi(t)=\frac{1}{m}e^{i\omega_0 t}\int\limits_{-\infty}^{\infty}F(t)\,e^{-i\omega_0 t}\,dt. \tag{6}$$

Энергия осциллятора после столкновения будет равна

$$E=\frac{m}{2}\left(\dot{x}^2+\omega_0^2x^2\right)=\frac{m}{2}|\xi|^2=\frac{1}{2m}\left|\int\limits_{-\infty}^{\infty}F(t)\,e^{-i\omega_0 t}\,dt\right|^2. \tag{7}$$

Так как $F(t)$ отлично от нуля лишь во время столкновения Δt, то легко видеть, что (7) имеет максимальное значение при $\omega_0\Delta t\sim 1$, а при $\omega_0\Delta t\gg 1$, $E\cong 0$. Поскольку $\Delta t=\frac{a}{v}$, где a — радиус действия межмолекулярного потенциала и v — относительная скорость сталкивающихся частиц, условие того, что передача энергии при соударении будет маловероятной, принимает вид

$$\frac{a\omega_0}{v}\gg 1. \tag{8}$$

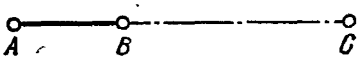
Простой физический смысл этого неравенства состоит в том, что при соблюдении условия (8) процесс столкновения будет настолько медленным (адиабатическим), что внутренняя конфигурация соударяющихся частиц успевает видоизмениться и приспособиться к медленно меняющейся энергии взаимодействия. В квантовомеханической задаче этот критерий сохраняет свой вид, только надо заменить ω_0 на $2\pi\Delta E/h$:

$$\frac{2\pi a\Delta E}{hv}\gg 1. \tag{9}$$

Неравенство (9) (критерий Месси) представляет собой условие того, что эффективное сечение σ_i неупругого столкновения с изменением внутренней энергии на ΔE будет много меньше сечения σ_e упругого соударения. Обычно вводят в рассмотрение величину вероятности неупругого перехода при «упругом» соударении $P=\frac{\sigma_i}{\sigma_e}=\frac{1}{z}$, где z — число упругих соударений, которое молекула в среднем испытывает, прежде чем произойдет неупругое соударение. Условность такой величины очевидна, однако она удобна из-за ее наглядности.

КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКАЯ КАРТИНА СТОЛКНОВЕНИЯ

Классическое рассмотрение может дать лишь грубую качественную картину неупругого столкновения. Поэтому для вычисления величин σ_i (или P) необходимо применять квантовомеханические методы. В качестве примера[35] рассмотрим возбуждение колебаний двухатомной молекулы AB, находящейся в колебательном состоянии i, при одномерном (лобовом)



Лобовое столкновение молекулы AB с атомом C.

столкновении с атомом C (см. рисунок). Для неупругих соударений основную роль играет короткодействующий потенциал сил отталкивания между молекулами, который мы можем взять в виде

$$V = Ae^{-\alpha r_{BC}} \tag{10}$$

(взаимодействием отдаленных атомов A и C можно пренебречь). Если r — расстояние между центрами тяжести молекулы AB и атома C, а s — нормальная координата колебания молекулы AB, то r_{BC} можно представить в виде

$$r_{BC} = r + A_0 + A_1 s, \tag{11}$$

$$V(r) = V_0 e^{-\alpha r} e^{-\alpha A_1 s} = V_0 V_r(r) V_s(s). \tag{12}$$

Для нахождения вероятности перехода молекулы при столкновении из состояния i в состояние f—$P_{i,f}(v_i)$—используем метод искаженных волн. $P_{if}(v_i)$ будет определяться квадратом матричного элемента энергии возмущения, взятого между функциями начального и конечного состояний. Последние находятся исходя из того, что движение частиц до столкновения происходит в поле $V_i(r)$ с относительной энергией $mv_i^2/2$, а после столкновения — в поле $V_f(r)$ с относительной энергией $mv_f^2/2$ (m — приведенная масса сталкивающихся частиц). Для $P_{if}(v_i)$ находим

$$P_{if}(v_i) = \frac{16\pi^2 V_0^2}{v_i v_f} |V_{i,f} R|^2, \tag{13}$$

где

$$R = \int_{-\infty}^{\infty} F_i F_f V_r \, dr, \tag{14}$$

$$V_{i,f} = \int_{-\infty}^{\infty} u_i(s) u_f(s) V_s \, ds. \tag{15}$$

Здесь u_i, u_f — волновые функции гармонического осциллятора, F_i, F_f — решения волнового уравнения для относительного движения:

$$\frac{d^2 F_{i,f}}{dr^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left[\frac{m v_{i,f}^2}{2} - V_0 V_r \right] F_{i,f} = 0. \tag{16}$$

Величина R для потенциала (2) была вычислена Джексоном и Моттом[25]. Усредняя величину $P_{i,f}(v_i)$ по скоростям, получим

$$P_{i,f}(T) \sim \exp(-CT^{-\frac{1}{3}}); \qquad C > 0. \tag{17}$$

Это соотношение было впервые получено Ландау и Теллером[27].

При более строгом рассмотрении задачи следует учитывать, что столкновение носит трехмерный характер и что существенный вклад в сечение вносят не только лобовые столкновения (т. е. такие столкновения, для которых относительный угловой момент $l=0$), но и столкновения с отличными от нуля l. Такой расчет был проведен в [36], причем потенциал взаимодействия частиц считался сферически симметричным (модель «дышащего» шара для колеблющейся молекулы). Это позволило применить при рассмотрении сечения столкновения анализ по парциальным волнам. Учет отличных от нуля l существен [11,34]; например, оказалось, что в полное сечение для возбуждения первого колебательного уровня молекулы H_2 при столкновении с другой молекулой H_2 основной вклад дают парциальные сечения с $l\sim 10-20$ и что в полном сечении надо учитывать парциальные сечения вплоть до $l\sim 80$. Если считать, что потенциал взаимодействия не является сферически симметричным, то при столкновении надо учитывать колебательно-вращательные переходы.

В ряде случаев можно трактовать относительное движение сталкивающихся частиц классически. Если длина волны де-Бройля $\lambda_0 \ll \alpha^{-1}$, то можно приближенно считать, что частицы движутся по определенным траекториям с размытостью $\sim\lambda_0$, малой в сравнении с протяженностью того поля, в котором происходит столкновение. Далее, импульс Δp, переданный при столкновении, будет порядка

$$\Delta p \sim \int \nabla V\, dt \sim \frac{V\Delta t}{\alpha^{-1}} \sim \frac{Vm}{hk} . \tag{18}$$

Если

$$\frac{\frac{h}{\Delta p}}{\alpha^{-1}} = \frac{h^2 k}{Vm\alpha^{-1}} \ll 1,$$

то движение можно трактовать классически; если же это отношение ~ 1, то даже при соблюдении условия малости длины волны де-Бройля движение необходимо рассматривать квантовомеханически. Предположим, что оба эти условия выполнены и мы можем рассматривать относительное движение сталкивающихся частиц классически. Тогда при движении частиц друг относительно друга энергия их взаимодействия зависит только от t: $V(t)=V[r(t)]$, где $r(t)$ — классический интеграл движения. В этом случае для вычисления вероятностей перехода можно применить теорию зависящих от времени возмущений. Поскольку энергия относительного движения при неупругом ударе не сохраняется, для нахождения $r(t)$ обычно используются средние значения поступательной энергии и энергии взаимодействия до и после столкновения. Такая полуклассическая теория является хорошим приближением, если относительная поступательная энергия много больше энергии, переданной при столкновении.

В работе [6] Никитин в полуклассическом рассмотрении учел роль дальнодействующих сил притяжения; при этом оказалось, что учет таких сил простым увеличением кинетической энергии сталкивающихся частиц на величину ε (ускорение в поле притяжения происходит на бесконечности) недостаточен.

РЕЛАКСАЦИЯ ПОСТУПАТЕЛЬНОЙ, ВРАЩАТЕЛЬНОЙ И КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

Рассмотрим теперь характер процесса релаксации газа, находящегося в неравновесном состоянии. Из формулы (4) следует, что если в какой-то момент времени молекулы газа неравновесно распределены по скоростям, то установление равновесного максвелловского распределения будет происходить быстро, за время нескольких столкновений, так как доля обмениваемой при каждом столкновении энергии велика. В работах Мотт-Смита и других [69,70] рассмотрено установление во фронте ударной волны нового максвелловского распределения молекул по скоростям, соответствующего температуре газа за ударной волной. В этих работах показано, что функция распределения молекул по скоростям внутри переходной области может быть приближенно представлена в виде суперпозиции двух распределений Максвелла с температурами, соответствующими температуре газа до и после прохождения через него ударной волны:

$$f(v, x)=\nu_1(x) f_1(v)+\nu_2(x) f_2(v). \tag{19}$$

Функции $\nu_1(x)$ и $\nu_2(x)$ таковы, что на расстояниях порядка двух-трех длин свободного пробега максвелловская функция распределения $f_1(v)$ для температуры газа до прохождения через него ударной волны переходит в функцию распределения $f_2(v)$ для температуры газа после прохождения через него ударной волны. Таким образом, установление нового распределения Максвелла происходит в результате 2—3 столкновений между молекулами. Приближенно функции $\nu_1(x)$ и $\nu_2(x)$ могут быть представлены в виде

$$\nu_1(x)=\frac{1}{2}\left(1-\operatorname{th}\frac{2x}{L}\right); \quad \nu_2(x)=\frac{1}{2}\left(1+\operatorname{th}\frac{2x}{L}\right). \tag{20}$$

Здесь L — толщина фронта ударной волны.

Простое рассмотрение критерия (9) показывает, что в ряде случаев эффективные сечения неупругих столкновений будут малы в сравнении с сечениями упругих столкновений. Например, качественные оценки приводят к выводу, что эффективное сечение для возбуждения вращения меньше сечения упругого столкновения и в то же время, как правило, значительно превышает эффективное сечение для возбуждения колебаний.

Переход поступательной энергии молекул во вращательную при неупругих столкновениях изучался в ряде работ [12,13,18,37—42]. Браут[13] получил, что для молекул с молекулярным весом больше 20 вероятность перехода кинетической энергии во вращательную при столкновении имеет порядок $\frac{1}{2}\left(\frac{r_e}{r_0}\right)^2$, где r_e— межъядерное расстояние молекулы, r_0—ее газокинетический диаметр столкновения. Отсюда следует, что установление равновесия по вращательным степеням свободы для таких молекул, как N_2 и O_2, требует около 20 столкновений между молекулами. У молекулы H_2 вследствие большой величины вращательного кванта вероятность возбуждения вращения при столкновении относительно мала и для установления равновесного распределения по вращательным уровням требуется около 300 столкновений.

Эффективные сечения для перехода колебательной энергии в поступательную при столкновениях оказываются для большинства молекул весьма малыми и для установления равновесия по колебательным степеням свободы требуется, как правило, не менее 10^3—10^4 столкновений Исключение составляют молекулы, между которыми действуют силы химического характера. Для этих молекул вероятность возбуждения колебаний при столкновении относительно велика; это соответствует представлению о колебательном возбуждении этих молекул, как о начале химической реакции [19,152].

Затрудненность обмена между кинетической энергией молекул газа и их внутренней энергией приводит к тому, что при достаточно быстром изменении параметров газа возможны отклонения от термодинамического равновесия. Время τ, в течение которого происходит установление равновесия, называется временем релаксации. Время релаксации имеет вполне определенный смысл, если величина y, имевшая в начальный момент времени значение y_1, приближается к своему равновесному значению y_2 по закону, описываемому релаксационным уравнением

$$\frac{dy}{dt} = -\frac{1}{\tau}(y - y_2). \tag{21}$$

При $\tau = \text{const}$ это уравнение имеет решение

$$\frac{y - y_2}{y_1 - y_2} = e^{-\frac{t}{\tau}} \tag{22}$$

и тогда время релаксации τ есть время, по истечении которого величина $y - y_2$ равна e^{-1} от своего первоначального значения.

Релаксационное уравнение (21) справедливо, например, для случая [51,52], когда молекула может находиться в двух квантовых состояниях с энергиями E_1 и E_2. Ландау и Теллер рассмотрели случай релаксации гармонических осцилляторов в тепловой ванне при условии, что взаимодействие между внутренними степенями свободы и поступательным движением мало́. В силу этого потенциал взаимодействия между молекулами можно разложить в ряд по нормальной координате колебания Q и ограничиться линейным членом. Поэтому вероятности перехода между уровнями гармонического осциллятора будут отличны от нуля лишь для соседних уровней и равны $P_{v,v+1} = P_0(v+1)$. Релаксация средней энергии таких гармонических осцилляторов также подчиняется уравнению (21). Для времени релаксации при этом получается выражение

$$\frac{1}{\tau} = P_{10}\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right), \tag{23}$$

где $h\nu$ — величина колебательного кванта, T — температура тепловой ванны, P_{10} — вероятность дезактивации (в единицу времени) первого возбужденного колебательного уровня молекулы при столкновении.

Более подробно релаксация гармонических осцилляторов в тепловой ванне рассматривалась в серии работ Шулера с сотрудниками [53—64]. В работах [54—57] было показано, что ход релаксации средней энергии гармонических осцилляторов, каким-либо образом распределенных в начальный момент по уровням, не зависит от начального распределения. Время релаксации при этом не зависит от величины средней энергии осцилляторов. Если осцилляторы распределены в начальный момент по уровням согласно псевдобольцмановскому распределению с «температурой» $T > T_{газ}$, то релаксация проходит через последовательность псевдобольцмановских распределений с зависящей от времени температурой $T(t)$, причем $T > T(t) > T_{газ}$. Таким образом, в этом случае распределение молекул по колебательным уровням определяется одним параметром, колебательной «температурой». Учет дипольных радиационных переходов, не влияя на ход установления равновесия, изменяет лишь время релаксации. Существенно отметить, что такой ход релаксации тесно связан с предположением $Q \ll \alpha^{-1}$. В работе [54] было показано, что если для вероятности перехода принять форму $P_{v,v+1} = P_0 e^{\alpha(v+1)}$, то промежуточные состояния уже нельзя характеризовать «температурой». При этом, так как $P_{v,v+1}$ быстро растет с увеличением v, на верхних уровнях быстро устанавливается распределение, отвечающее конечной температуре, в то время как на нижних уровнях распределение соответствует еще начальной колебательной «температуре». Это говорит о том, что необходимо относиться с осторожностью к экспериментально определенным эффективным «температурам». Учет ангармоничности незначительно изменяет предыдущие результаты. При рассмотрении одновременно колебательной и вращательной релаксации оказалось, что они протекают независимо вследствие большой разницы в вероятностях возбуждения колебания и вращения. В работах [73—76] было показано, что учет диссоциации существенно изменяет распределение молекул на верхних колебательных уровнях.

ДИССОЦИАЦИЯ И ИОНИЗАЦИЯ

При высоких температурах существенными становятся релаксационные явления, связанные с конечностью значений констант скоростей реакций диссоциации и рекомбинации. Согласно современным представлениям процесс диссоциации имеет следующий характер. При столкновениях диссоциируют главным образом те молекулы, одна из которых находится на колебательном уровне, близком к границе диссоциации, а полная энергия (энергия колебания, вращения и поступательная энергия) достаточна для диссоциации. Если же сталкивающиеся молекулы находятся на нижних колебательных уровнях, то даже при их общей энергии, достаточной для диссоциации, вероятность диссоциации ничтожно мала. В работе [76] было показано, что вероятность перехода с колебательного уровня v в континуум для модели двухатомной молекулы в виде осциллятора Морзе очень быстро падает с ростом (v—$v_{\max}$) и для нижних уровней ничтожно мала. В связи с этим высказываемая в ряде работ [80—81] гипотеза о возможности диссоциации при столкновениях с любого колебательного уровня представляется маловероятной.

Диссоциацию двухатомных молекул, находящихся в тепловой ванне, можно представить себе следующим образом. Вследствие большой вероятности перехода в непрерывный спектр при столкновении, верхние колебательные уровни почти не заполнены (распределение на них резко отличается от больцмановского) и скорость диссоциации определяется вероятностями перехода между дискретными уровнями, поскольку за счет этих переходов осуществляется «подвод» молекул на верхние колебательные уровни, где молекулы и диссоциируют. При этом на верхних уровнях существенную роль играют переходы между несоседними уровнями.

Количественно процесс диссоциации можно описать следующим образом. Если обозначить через N молярную концентрацию молекул X_2, а через n — молярную концентрацию атомов X, то концентрация молекул N изменяется со временем согласно уравнению

$$\frac{dN}{dt} = -k_{d1}N^2 - k_{d2}nN + k_{r1}n^2N + k_{r2}n^3. \tag{24}$$

Здесь k_{d1}, k_{d2}— константы скоростей реакций диссоциации молекул X_2 при столкновении соответственно с молекулами X_2 и атомами X, а k_{r1}, k_{r2}— константы скоростей реакций рекомбинации при соответствующих тройных соударениях. Эти константы связаны соотношением

$$\frac{k_{d1}}{k_{r1}} = \frac{k_{d2}}{k_{r2}} = k,$$

где k — константа равновесия.

Из простой теории столкновений для константы скорости диссоциации можно получить выражение

$$k_d = A(l)\,PT^l e^{-\frac{D}{kT}},$$

где D — энергия диссоциации молекулы X_2, а постоянные l и $A(l)$ зависят от степени участия колебательной и вращательной энергии в процессе диссоциации. Величина P имеет смысл вероятности диссоциации молекулы при двойном соударении молекул с достаточной для диссоциации энергией. Эта величина обычно получается путем подгонки теоретической кривой зависимости k_a от T к экспериментальной; так как совпадения можно добиться при различных l и P, то ясно, что величина P имеет в значительной степени условный характер. Как мы видим, величина константы скорости диссоциации весьма сильно зависит от температуры.

Процесс установления равновесной ионизации в газах в настоящее время почти не исследован. Изучение ионизации аргона за сильной ударной волной [147] показало, что даже в этом простом случае процесс имеет весьма сложный характер. Оказалось, что ионизация происходит в основном при столкновениях электронов с атомами, а скорость ионизации определяется главным образом скоростью обмена энергией между электронами и ионами при упругих столкновениях и почти не зависит от величины сечения неупругих столкновений, сопровождаемых ионизацией и возбуждением. Удовлетворительного объяснения начальной степени ионизации дать не удалось; по-видимому, на начальной стадии ионизации существенную роль играют процессы фотоионизации и ионизации за счет столкновений с атомами примесей.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ РЕЛАКСАЦИИ

Как указывалось, для описания неравновесных газовых систем необходимо знать эффективные сечения как упругих, так и различного рода неупругих соударений. Экспериментальному [89—170] и теоретическому [1—50] определению этих сечений посвящено большое количество работ. Теоретическое вычисление вероятностей неупругих переходов представляет большие трудности, заключающиеся прежде всего в неполном знании потенциала взаимодействия между молекулами. Обычно используемые эмпирические выражения для этого потенциала более или менее хорошо описывают взаимодействие молекул лишь на больших расстояниях между ними. Для вычисления константы скорости диссоциации трудность состоит также в том, что мы не знаем точного выражения не только для межмолекулярного, но и для внутримолекулярного потенциала (диссоциация происходит главным образом с верхних колебательных уровней; при этом движение образующих молекулу атомов происходит в поле, которое известно лишь приближенно). Не вполне ясен в настоящее время и вопрос об относительной роли в процессе диссоциации поступательной, вращательной и колебательной энергий молекул. При вычислении эффективных сечений неупругих столкновений используются приближенные квантовомеханические методы. Все это приводит к тому, что сечения различных неупругих столкновений вычисляются в настоящее время лишь с точностью до порядка величины. Экспериментальные значения констант, характеризующих процессы установления равновесия, обычно также получаются с такой же точностью. Принимая во внимание это обстоятельство, можно для качественных целей и сам процесс релаксации рассматривать приближенно. Как мы уже видели, установление равновесия по колебательным степеням свободы для не слишком высоких температур можно описать с помощью релаксационного уравнения, вводя в рассмотрение понятие времени релаксации. Хотя процессы установления равновесия по вращательным уровням и по степени диссоциации и не описываются релаксационным уравнением, можно, в целях наглядности, описывать эти процессы при помощи времени релаксации.

Для экспериментального определения констант, характеризующих неравновесные процессы в газах, необходимо каким-либо образом вывести газ из состояния термодинамического равновесия. Это можно достичь например, следующими способами:

1. В результате быстро протекающей химической реакции как исходные вещества, так и получающиеся продукты находятся в неравновесном состоянии (см., например, [106,139]).

2. Газовые потоки с быстро меняющимися параметрами (сверхзвуковые течения в соплах, ударная волна, скачок уплотнения при сверхзвуковом обтекании тела).

3. Ультразвуковые методы (газ находится в звуковом поле и подвержен быстрому изменению параметров за время порядка периода колебаний).

4. Метод спектрофона (газ неравновесно распределен по колебательным уровням вследствие облучения его инфракрасным излучением).

5. При импульсном подведении энергии к плазме дугового разряда в этой плазме наблюдаются отклонения от термодинамического равновесия.

Обычно для измерения времени релаксации используются следующие методы:

1. Измерение времени релаксации по дисперсии и поглощению ультразвуковой волны в исследуемом газе (см., например,[32]).

2. Ультразвуковой интерферометр [162].

3. Остроумный метод, предложенный Хорнигом и основанный на измерении коэффициента отражения света от фронта ударной волны, распространяющейся в газе [117].

4. Метод Кантровица, в котором используется истечение газа из ударной трубы через сопло [133,128].

5. А. Н. Терениным и Г. Г. Неуйминым [93] был предложен метод, основанный на том, что при электрическом разряде в молекулярных газах молекулы неравновесно распределены по колебательным и вращательным уровням. Изменяя давление газа, можно варьировать соотношение между вероятностями оптической дезактивации колебательных уровней и дезактивации за счет неупругих столкновений. Измеряя интенсивность инфракрасного излучения в зависимости от давления, можно получить данные о вероятностях дезактивации колебательных уровней при неупругих столкновениях.

6. Метод спектрофона, применимый для случая колебаний, активных в инфракрасном спектре. При облучении газа светом определенной длины волны с модулированной во времени интенсивностью возбуждается определенное колебание молекул; измеряя разность фаз между изменением давления, возникающим за счет нагревания газа, и интенсивностью падающего света, можно определить время релаксации [94].

7. В результате некоторых химических реакций молекулы образуются преимущественно на одном, характерном для данных условий колебательном уровне. Измеряя зависимость интенсивности различных линий ультрафиолетовых полос поглощения от времени, можно получить значение времени релаксации для данного колебательного уровня [139].

8. Если плазму дугового разряда «нагреть» при помощи импульса тока, то молекулы оказываются неравновесно распределенными по энергетическим уровням. Изучение последующего процесса установления позволяет определить время релаксации [92].

9. Определение времени установления равновесия τ для обмена поступательной энергией при соударениях между неравновесно распределенными по скоростям излучающими атомами и молекулами основного

газа путем одновременного измерения кинетической температуры излучателей и температуры газа [171].

К настоящему времени выполнено большое количество экспериментальных работ, которые посвящены определению констант, характеризующих процессы установления равновесия в газах. Обыкновенно количественные результаты этих работ приводятся либо в виде времени релаксации τ, либо в виде числа $Z_{эфф}$ соударений, необходимых для установления равновесия по данной степени свободы, либо в виде вероятности P соответствующего неупругого перехода при столкновении. Установим связь между этими величинами. С этой целью рассмотрим случай установления равновесия по колебательным степеням свободы (только в этом случае, строго говоря, применимо понятие времени релаксации). Введем следующие обозначения: $p_{10}=\frac{1}{Z_{10}}$ — вероятность дезактивации первого колебательного уровня при столкновении, Z_{10} — число упругих столкновений, которое молекула в среднем испытывает, прежде чем произойдет дезактивация первого колебательного уровня. Величину $Z_{эфф}$ мы будем определять как число упругих столкновений, которое молекула в среднем испытывает за время τ, т. е. $Z_{эфф}=\frac{\bar{v}\tau}{\lambda}$ (λ — средняя длина свободного пробега молекулы, $\bar{v}$ — ее средняя тепловая скорость). Между этими величинами имеют место соотношения

$$\frac{1}{\tau}=P_{10}\left(1-e^{-\frac{h\nu}{k\tau}}\right);\quad P_{10}=\frac{\bar{v}}{\lambda z_{10}}=\frac{\bar{v}}{\lambda}p_{10};\quad Z_{10}=Z_{эфф}\left(1-e^{-\frac{h\nu}{k\tau}}\right).$$

Эти же величины мы будем применять для приближенного описания процесса вращательной релаксации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ КОНСТАНТ

В таблицах I, II, III, IV собраны данные работ по определению констант, характеризующих процессы релаксаций. Мы сочли полезным привести значения величин Z_{10}, $Z_{эфф}$, так как они являются весьма наглядными. Величина $Z_{эфф}$ имеет несколько неопределенный характер, когда в ходе установления равновесия по данной степени свободы существенно изменяется температура газа и, следовательно, зависящая от нее вероятность неупругого столкновения. В этом случае вычисленное нами $Z_{эфф}$ отличается от действительного числа соударений, необходимого для установления равновесия по данной степени свободы.

Анализ материалов таблиц позволяет сделать следующие выводы:

1. Эффективные сечения различных элементарных процессов существенно различны и можно провести разделение степеней свободы газа на «активные», для которых процесс установления происходит в течение немногих столкновений (поступательное движение и вращение), и «инертные», для установления равновесного распределения по которым требуется значительное количество соударений (колебания).

2. Времена релаксации для колебательных степеней свободы и константы скоростей реакций диссоциации обнаруживают сильную зависимость от температуры газа T. При этом для колебательных степеней свободы эта зависимость подчиняется теоретическому соотношению Ландау и Теллера $\ln\tau\sim eT^{-1/3}$ (т. е. время релаксации резко падает с увеличением температуры[27]). Показательной в этом отношении является работа Лукасика и Юнга[140], в которой времена колебательной релаксации азота были измерены в зависимости от T в интервале температур 778—1186° K ультраакустическими методами. Эти времена релаксации были сопостав-

лены с данными Блэкмана[97] (область температур 3500—5600° К); при этом оказалось, что данные обеих работ хорошо укладываются на общую прямую зависимость $\ln\tau$ от $T^{-1/3}$. Таким образом, хотя теоретические расчеты дают лишь грубо совпадающие с опытом значения τ, характер зависимости τ от T предсказывается теорией значительно более точно. Видом[47], рассматривая задачу о возбуждении колебаний при неупругом столкновении двухатомных молекул с максвелловским потенциалом отталкивания $V\sim R^{-4}$ (этот потенциал плохо описывает отталкивание), нашел для зависимости времени релаксации от температуры несколько странное выражение $\ln\tau\sim-BT^{1/3}$ вместо выражения Ландау — Теллера.

Константа скорости диссоциации сильно возрастает с ростом температуры (а соответствующее «время релаксации» резко падает), причем эта зависимость подчиняется соотношению

$$k_d\sim T^l\cdot e^{-\frac{D}{kT}}.$$

В этом выражении главную роль играет экспоненциальный член, поэтому с хорошей точностью $\ln k_d$ меняется прямо пропорционально $1/T$. Даже элементарная теория столкновений для реакции диссоциации хорошо отражает эту зависимость.

Характер зависимости времени вращательной релаксации от температуры в настоящее время не вполне ясен. С одной стороны, с увеличением температуры увеличивается средняя тепловая скорость молекул и, следовательно, частота столкновений. С другой стороны, при повышении температуры все более существенную роль в процессе релаксации играют переходы между верхними уровнями, расстояние между которыми, а следовательно и вероятности переходов, меньше, чем для нижних уровней. Для водорода эксперимент дает возрастание времени вращательной релаксации с повышением температуры; для других молекул температурная зависимость не установлена.

3. Времена релаксации для колебаний азота и диссоциации кислорода при температуре 3000° К оказываются одного порядка. В этой же области температур существенную роль играет реакция образования NO, которая по-видимому, протекает согласно схеме, предложенной Я. Б. Зельдовичем:

$$\begin{gathered}O_2\rightleftarrows 2O,\\ O+N_2\rightleftarrows NO+N,\\ N+O_2\rightleftarrows NO+O.\end{gathered}$$

В силу этих обстоятельств при таких температурах процесс установления равновесия в воздухе должен носить весьма сложный характер.

4. Времена релаксации для колебаний кислорода в случае, когда молекулы первоначально находятся преимущественно на одном колебательном уровне (например, $v=6$), и в случае первоначального псевдобольцмановского распределения оказываются одного порядка. Это же следует и из теоретических соображений[54-57].

5. Вероятности неупругих переходов при столкновении весьма сильно зависят от природы соударяющихся частиц. Например, вероятность дезактивации первого колебательного уровня молекулы кислорода примерно в десять раз больше для столкновения этой молекулы с другой молекулой кислорода, чем для столкновения ее с атомом аргона. Примерно так же различаются эффективности молекул кислорода и атомов аргона для случая диссоциации молекул кислорода при столкновении[105]. По данным Блэкмана, эффективность столкновений N_2—O_2 для возбуждения колебаний O_2 примерно в 2,5 раза меньше эффективности столкновений O_2—O_2[98]. При диссоциации кислорода столкновения типа N_2— O_2

Таблица I

Вращательная релаксация

T, °K	τ, сек *)	$Z_{эфф}$	Литература	Метод определения
Молекула H_2				
193 213 233 253 273 288	$1,4\cdot10^{-8}$ $1,4\cdot10^{-8}$ $1,6\cdot10^{-8}$ $1,7\cdot10^{-8}$ $1,8\cdot10^{-8}$ $2\cdot10^{-8}$	250 240 260 270 270 290	131	Поглощение и дисперсия звука
275 291 321 340 354	$1,8\cdot10^{-8}$ $2,1\cdot10^{-8}$ $2,1\cdot10^{-8}$ $2,1\cdot10^{-8}$ $2\cdot10^{-8}$	270 310 290 280 270	129	Поглощение звука
273	$2,3\cdot10^{-8}$ $2,1\cdot10^{-8}$	350 320	163	Дисперсия звука Поглощение звука
288	$2,1\cdot10^{-8}$	310	121	Трубка Пито
		>150	118	Отражение от фронта ударной волны
	$2,3\cdot10^{-8}$	340	130	Дисперсия звука
298	$1,8\cdot10^{-8}$	260	162	Ультразвуковой интерферометр
285 207		160 200	128	Трубка Пито
300		300	169	Поглощение и дисперсия звука
300		300	127	Отражение от фронта ударной волны
290	$1,7\cdot10^{-8}$	250	161	Поглощение и дисперсия звука
290	$\sim10^{-9}$	~15	12	Теория
Молекула D_2				
70 90 193 213	$0,3\cdot10^{-8}$ $0,3\cdot10^{-8}$ $0,9\cdot10^{-8}$ $0,9\cdot10^{-8}$	60 60 110 110	131	Поглощение и дисперсия звука

Продолжение табл. I

T °K	τ, *сек* *)	$z_{эфф}$	Литература	Метод определения
233 253 273 288	10^{-8} $1,1\cdot10^{-8}$ $1,3\cdot10^{-8}$ $1,5\cdot10^{-8}$	120 120 140 160	131	Поглощение и дисперсия звука
274 288 328 351	10^{-8} $1,1\cdot10^{-8}$ $1,2\cdot10^{-8}$ $1,2\cdot10^{-8}$	110 110 120 110	129	Поглощение звука
273	$2\cdot10^{-8}$ $1,8\cdot10^{-8}$	210 190	163	Дисперсия звука Поглощение звука
		Молекула N_2		
300		5,26	119	Поглощение и дисперсия звука
300 273		5 3	165 144	Поглощение звука
300	$1,2\cdot10^{-9}$	9	170	Поглощение и дисперсия звука
300 289	$<10^{-9}$ $<2\cdot10^{-9}$	7 15	128 121	Трубка Пито
		5,5 5,3	96 156	
300 300		20 20	117 118	Отражение от фронта ударной волны
300		23	13	Теория
		Молекула O_2		
314	$2,176\cdot10^{-9}$	12	108	Дисперсия звука
300 273		5 3	165 144	Поглощение звука
300		30	166	Дисперсия и поглощение звука
		5	96	
300		20	118	Отражение от фронта ударной волны

Продолжение табл. I

T °K	τ, *сек* *)	$Z_{\text{эфф}}$	Литература	Метод определения
300		17	13	Теория
		Сухой воздух		
	$1,28\cdot10^{-8}$	90	100	
305	$3\cdot10^{-9}$ $2,29\cdot10^{-9}$	21 16	110	Поглощение звука Дисперсия звука

*) Значения τ приведены к давлению 1 *ат*.

относительно мало эффективны, тогда как столкновения атомов O с молекулами O_2 примерно в семь раз эффективнее столкновений типа O_2—O_2 [104]. В ряде случаев эффективность молекул примесей при неупругих столкновениях настолько превышает эффективность молекул основного газа, что даже небольшие концентрации примесей существенно сказываются на процессе установления равновесия[128, 112].

6. Из таблиц видно, что имеются большие расхождения между временами релаксации, полученными экспериментально различными исследователями. В ряде случаев эти расхождения объясняются недостаточной чистотой исследуемого газа. Например, исключительно большую роль для колебательной релаксации азота играет примесь H_2O [128]. Расхождения между теоретическими и экспериментальными данными имеют, как правило, тот же порядок величины, что и расхождения между экспериментальными данными различных исследователей. Большой разнобой имеется, например, в значениях времен релаксации для вращательных степеней свободы кислорода и азота. Некоторые значения для эффективного числа столкновений ($Z_{\text{эфф}} \approx 3$—5), скорее всего, чрезмерно малы; наоборот, величина $Z_{\text{эфф}}=90$ для воздуха слишком велика.

Таким образом, имеются большие расхождения между полученными различными авторами значениями констант, характеризующих процессы установления равновесия. Ряд экспериментальных работ носит качественный характер. В связи с этим возникает необходимость выделить из опытных данных наиболее надежные. Для вращательных степеней свободы водорода наиболее точными измерениями времени релаксации, по-видимому, являются измерения, проведенные в работе[169]. Времена вращательной релаксации для кислорода и водорода, в отличие от водорода, как уже указывалось, несколько неопределенны; наиболее вероятными значениями $Z_{\text{эфф}}$ для этих молекул можно считать $Z_{\text{эфф}}\sim10$—25. Наиболее точными измерениями времени колебательной релаксации кислорода следует признать измерения Блэкмана[97, 98]. Для времени колебательной релаксации азота следует также пользоваться результатами этой работы, дополняя их для более низких температур данными работ[140, 164]. Необходимо вообще отметить, что результаты большинства работ по определению времен колебательной релаксации кислорода и азота совпадают, как правило, с результатами работы Блэкмана, отличаясь значительно бо́льшим разбросом измеряемых величин. Наиболее точное определение константы скорости диссоциации кислорода было проведено в работах[101, 141].

Таблица II

Колебательная релаксация

T °K	τ, *сек*	Z_{10}, $Z_{эфф}$	Примечания к таблице	Литература	Метод определения
		Молекула H_2			
3000	$4{,}2\cdot10^{-5}$	$\sim2\cdot10^{5}$*	2	106	Поглощение рентгеновского излучения
		Молекула N_2			
300—600		$3{,}3\cdot10^{5}$ $1{,}67\cdot10^{5}$ $1{,}25\cdot10^{6}$	3а 3б 3в	93	Измерение интенсивности инфракрасного излучения газового разряда
778 1020 1186	$17{,}6\cdot10^{-4}$ $14{,}4\cdot10^{-4}$ $7{,}96\cdot10^{-4}$	$6{,}55\cdot10^{6}$ $4{,}55\cdot10^{6}$ $2{,}29\cdot10^{6}$		140	Ультразвуковые измерения
556 680 694 761		$3{,}1\cdot10^{7}$ $1{,}4\cdot10^{7}$ $1{,}6\cdot10^{7}$ $1{,}2\cdot10^{7}$	5а	128	Трубка Пито
413 575 733		$3{,}6\cdot10^{4}$ $3{,}4\cdot10^{4}$ $2{,}4\cdot10^{4}$	5б		
3000 3500 4000 5000 5500 6000	$3{,}5\cdot10^{-5}$ $1{,}9\cdot10^{-5}$ $1{,}3\cdot10^{-5}$ $7\cdot10^{-6}$ $5\cdot10^{-6}$ $4\cdot10^{-6}$	$8\cdot10^{4}$* $4\cdot10^{4}$* $2{,}6\cdot10^{4}$* $1{,}2\cdot10^{4}$* $8{,}5\cdot10^{3}$ $6{,}5\cdot10^{3}$		98	Интерферометр в ударной трубе
2250 2450	$1{,}6\cdot10^{-4}$ $8\cdot10^{-5}$	$4{,}2\cdot10^{5}$* $2\cdot10^{5}$*		107	Спектроскопические измерения в ударной трубе
900	$>1{,}5\cdot10^{-4}$	$>6{,}25\cdot10^{5}$*		123	Интерферометр в в ударной трубе
2200	10^{-4}	$2{,}7\cdot10^{5}$*	6	164	Отраженная ударная волна
288 600 900 1200 1800 2400 3000		$>10^{12}$ $5\cdot10^{9}$ $3{,}1\cdot10^{8}$ $2\ 10^{7}$ $9\cdot10^{5}$ $1{,}25\cdot10^{5}$ $6{,}2\cdot10^{4}$		35	Теория
		Молекула O_2			
1900 2100 2400	10^{-6} $4\cdot10^{-7}$ $2{,}5\cdot10^{-7}$	$2{,}5\cdot10^{3}$* $9{,}4\cdot10^{2}$* $5{,}5\cdot10^{2}$*		114	Шлирен-измерения в ударной трубе

Продолжение табл. II

T °K	τ, *сек*	Z_{10}, $Z_{эфф}$	Примечания к таблице	Литература	Метод определения
2700	$2\cdot10^{-7}$	$4,2\cdot10^{2}$*		114	Шлирен-измерения в ударной трубе
2900	$8\cdot10^{-8}$	$1,6\cdot10^{2}$*			
800	$5,4\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{5}$*		98	Интерферометр в ударной трубе
1000	$4\cdot10^{-5}$	$1,4\cdot10^{5}$*			
1400	$2\cdot10^{-5}$	$5,8\cdot10^{4}$*			
2000	$7\cdot10^{-6}$	$1,7\cdot10^{4}$*			
3000	$1,3\cdot10^{-6}$	$2,6\cdot10^{8}$*			
4000	$<2\cdot10^{-6}$			105	По поглощению и излучению в ультрафиолетовой области спектра в ударной трубе
1400	$4\cdot10^{-5}$		7а		
1600	$2,5\cdot10^{-5}$				
1800	$1,5\cdot10^{-5}$				
2000	$6\cdot10^{-6}$		7б		
2200	$3\cdot10^{-6}$		7в		
3000	$2\cdot10^{-6}$		7г		
300		$>5\cdot10^{5}$		135	Ультразвуковые измерения
		$\sim10^{5}$	3а		
		$\sim2\cdot10^{4}$	3г		
		$\sim2,5\cdot10^{4}$	3в		
		$\sim7,7\cdot10^{3}$	3б		
1200	$\sim2\cdot10^{-5}$	$\sim6,25\cdot10^{4}$*		126	По толщине фронта ударной волны
1500	$\sim2\cdot10^{-5}$	$\sim5,6\cdot10^{4}$*			
286	$1,6\cdot10^{-6}$	10^{4}*		129	Дисперсия и поглощение звука
374	$2,6\cdot10^{-6}$	$1,5\cdot10^{4}$*			
~3200	$\sim10^{-6}$	$1,9\cdot10^{3}$*	2	106	Поглощение рентгеновского излучения
300	$\sim3\cdot10^{-4}$	$1,9\cdot10^{6}$*	8	139	Поглощение в ультрафиолетовой области спектра
288		$3,3\cdot10^{8}$		35	Теория
600		$3,3\cdot10^{6}$			
900		$3,3\cdot10^{5}$			
1200		$7,7\cdot10^{4}$			
1800		$1,2\cdot10^{4}$			
2400		$1,8\cdot10^{3}$			
3000		$6,7\cdot10^{2}$			
288		$5\cdot10^{7}$			
600		$3,3\cdot10^{5}$			
900		$3,3\cdot10^{4}$			
1200		$8,4\cdot10^{3}$	3а		
1800		$1,4\cdot10^{3}$			
2400		$5\cdot10^{2}$			
3000		$2,5\cdot10^{2}$			

Продолжение табл. II

T °K	τ, *сек*	Z_{10}, $Z_{эфф}$	Примечания к таблице	Литература	Метод определения
		Молекула NO			
500 1000		1,43·10³ 3,3·10²		152	Спектрофотометрические измерения в ударной трубе
500 1000		1,25·10³ 10³		152	Теория
		Молекула CN			
6300 7500 9550	4,2·10⁻⁵ 2,6·10⁻⁵ 1,4·10⁻⁵			153	Измерение ультрафиолетового поглощения в ударной трубе
∼5600	∼2–2,5·10⁻⁵			92	Измерение колебательной температуры в дуге
		Молекула CO			
300–600		1,67·10⁵ 1,33·10⁵ 8,3·10⁴	3а 3г 4а	93	Измерение интенсивности инфракрасного излучения газового разряда
1000 1200 1400 1600 1800	10⁻⁵ 1,2·10⁻⁵ 1,15·10⁻⁵ 1,1·10⁻⁵ 10⁻⁵	2,9·10⁴* 3,1·10⁴* 2,8·10⁴* 2,5·10⁴* 2,1·10⁴*	9	157	Дисперсия звука
2200 3500	10⁻⁵ 2,7·10⁻⁶	1,9·10⁴* 4,1·10³*		120	Интерферометр в ударной трубе
1470	1,9·10⁻⁵	4,5·10⁴*		168	Инфракрасное излучение в ударной трубе
		Молекула H_2O			
486 585 706		4·10² 2,9·10² 1,9·10²		128	Трубка Пито
		Молекула CO_2			
300–600		1,25·10⁵ 2,27·10⁵ 1,67·10⁵ 4,17·10⁵ 5·10⁵	3а 3г 4а 4б 3д	93	Измерение интенсивности инфракрасного излучения газового разряда
300		6,25·10⁴ 3,6·10⁴ 1,45·10⁴	10а 10б 10в	94	Спектрофон
∼300	5,7·10⁻⁶ 1,6·10⁻⁷ 2,7·10⁻⁶ 2,8·10⁻⁹	51000 1700 480 34		111	Поглощение звука

Продолжение табл. II

T °K	τ, *сек*	Z_{10}, $Z_{эфф}$	Примечания к таблице	Литература	*Метод определения*
273	$7\cdot10^{-6}$	57000		112	Поглощение и дисперсия звука
373	$4,5\cdot10^{-6}$	29000			
473	$3,2\cdot10^{-6}$	17000			
573	$2,4\cdot10^{-6}$	10000			
673	$2\cdot10^{-6}$	8000			
273	$9,6\cdot10^{-9}$	105	3е		
373	$7,3\cdot10^{-9}$	65			
473	$1,5\cdot10^{-8}$	102			
573	$3\cdot10^{-8}$	150			
673	$5\cdot10^{-8}$	250			
291	$12,3\cdot10^{-6}$	$1,1\cdot10^{5}$		130	Поглощение звука
304	$10,9\cdot10^{-6}$	$9,4\cdot10^{4}$			
313	$8,7\cdot10^{-6}$	$7,4\cdot10^{4}$			
323	$6,8\cdot10^{-6}$	$5,7\cdot10^{4}$			
300	$5\cdot10^{-6}$	$4,3\cdot10^{4}$		123	Интерферометр в ударной трубе
450	$2,5\cdot10^{-6}$	$1,8\cdot10^{4}$			
750	10^{-6}	$5,5\cdot10^{3}$			
1400	$5\cdot10^{-7}$	$2\cdot10^{3}$			
291	$6,95\cdot10^{-6}$	$6,1\cdot10^{4}$*	11	121	Трубка Пито
	$2,02\cdot10^{-6}$	$1,8\cdot10^{4}$*			
600	$2\cdot10^{-6}$	$1,2\cdot10^{4}$*	12	120	Интерферометр в ударной трубе
2200	$3,5\cdot10^{-6}$	$1,1\cdot10^{4}$	13		
300	10^{-6}	$8,6\cdot10^{3}$		132	Спектрофон
900	10^{-7}	$5\cdot10^{2}$		159	Интерферометр в ударной трубе
300		$4,85\cdot10^{4}$		124	Дисперсия звука
288		$9\cdot10^{4}$		35	Теория

Примечания: 1. Значения τ приведены к давлению 1 *атм*. Значения $Z_{эфф}$ помечены звездочкой.

2. В смеси с 25% Xe.
3. При столкновениях с молекулами: а) N_2; б) CO; в) CO_2; г) H_2; д) O_2; е) H_2O
4. При столкновениях с атомами: а) He; б) A.
5. С примесью а) 0,05% H_2O; б) 2% H_2O.
6. При более высоких температурах данные этой работы совпадают с данными работы [98].
7. В смеси A: а) 0,25% O_2; б) 1% O_2; в) 5% O_2; г) 33% O_2.
8. Для 6-го возбужденного колебательного уровня.
9. Удивляет отсутствие зависимости от температуры.
10. Для колебания, соответствующего длине волны: а) 4,3 *мк*; б) 2,7 *мк*; в) 14,8 *мк*.
11. Для промышленного газа.
12. Для деформационного колебания.
13. Для полносимметричного колебания.

Таблица III

Релаксация диссоциации

T °K	τ, *сек*	k_d, $\frac{см^3}{моль \cdot сек}$	k_r, $\frac{см^6}{моль^2 сек}$	Литература	Метод определения
			Молекула H_2		
2850 3250		$1,5 \cdot 10^8$ $2,5 \cdot 10^8$	а	106	Поглощение рентгеновского излучения
			Молекула O_2		
3100 3500		$1,4 \cdot 10^8$ $4,1 \cdot 10^8$	а	106	Поглощение рентгеновского излучения
3500 4000 4500 5000 5500		$4,6 \cdot 10^7$ $4,6 \cdot 10^8$ $2,6 \cdot 10^9$ $9 \cdot 10^9$ $2,2 \cdot 10^{10}$	б	105	По поглощению и излучению в ультрафиолетовой области спектра в ударной трубе
3100 3400 3800	$2 \cdot 10^{-6}$ $5 \cdot 10^{-7}$ $6 \cdot 10^{-8}$			114	Шлирен-измерения в ударной трубе
2540	$\sim 10^{-4}$			107	Спектроскопические измерения в ударной трубе
3500	$2 \cdot 10^{-5}$			126	По толщине фронта ударной волны
3500			$0,8 \cdot 10^{15}$ $0,5 \cdot 10^{15}$	141 104	Интерферометр в ударной трубе
			$3 \cdot 10^{14}$	116	Разряд в капилляре
300			$9,8 \cdot 10^{14}$	148	Послесвечение
			Молекула N_2		
300			$6,3 \cdot 10^{14}$	148	Послесвечение
			$1,2 \cdot 10^{16}$	167	Безэлектродный разряд
297			$5,4 \cdot 10^{15}$	125	Послесвечение

Согласно измерениям, проведенным в работе [141], константа скорости диссоциации кислорода при столкновениях типа $O_2 - O_2$ в интервале температур 2500—4500° К может быть представлена в виде

$$k_d = 7{,}43 \cdot 10^{11} P T^{1/2} \left(\frac{59\,380}{T}\right)^3 \exp\left(-\frac{59\,380}{T}\right) \frac{см^3}{моль \cdot сек}, \quad P = 0{,}074.$$

В работе [104] было получено, что изменение со временем концентрации атомов кислорода при диссоциации описывается уравнением:

$$\frac{d\,[O]}{Dt} = 2\left(\frac{\varrho}{m}\right)^2 D^2 \bar{v} \exp\left(-\frac{T_{дисс}}{T}\right) \left\{ k_1 \frac{c_1^2 (1-\alpha)^2}{2\,(n_1!)} \left(\frac{T_{дисс}}{T}\right)^{n_1} \cdot 1{,}052 + \right.$$

$$\left. + k_2 \frac{c_1 (1-c_1)(1-\alpha)}{n_2!} \left(\frac{T_{дисс}}{T}\right)^{n_2} + 2k_3 c_1^2 \alpha (1-\alpha) \frac{T_{дисс}}{T}\, 1{,}034 \right\};$$

$$n_1 = 2, \quad n_2 = 1, \quad k_1 = 0{,}24, \quad k_2 = 0{,}1, \quad k_3 = 1{,}7.$$

Измерения производились в смеси кислорода с аргоном; c_1 — отношение числа молекул O_2 к общему числу молекул.

Примечания:

а. В смеси с 25% Xe. б. В смеси A с 1% O_2

Однако данные этих работ различаются примерно в два раза и их авторы до сих пор не нашли объяснения этому расхождению.

Подводя общие итоги, следует отметить, что в настоящее время работу по временам релаксации нельзя считать завершенной. Времена релаксации определяются лишь с точностью до порядка величины; велики расхождения между теоретическими и экспериментальными работами. Недостает экспериментальных значений для некоторых важных случаев: диссоциации азота, ионизации воздуха и т. д. Слабо разработана общая теория релаксации неравновесной газовой смеси. Нет сомнений, что в последующие годы этим вопросам будет уделяться большое внимание.

Таблица IV

Релаксация ионизации в ударной трубе

а) для воздуха			б) для аргона (по [146, 147])	
M	τ *мк/сек*	Ссылка на литературу	T °K	τ *мк сек*
8	3		10^4	100
9	2	88	$2\cdot10^4$	1,5
10	1		$3\cdot10^4$	0,3
11	0,65		$4\cdot10^4$	0,15
12	0,45		$5\cdot10^4$	0,1
13	0,3			
14	0,22	112		
15	0,15			
16	0,11			
17	0,075			

M — число Маха для ударной волны, распространяющейся в газе. Значения τ приведены к давлению 1 *см* рт. ст.

Согласно работе [90] время установления равновесной степени ионизации в плазме искрового разряда в воздухе при атмосферном давлении ($T \sim 40\,000°$ K) примерно равно 10^{-7} *сек*

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Глауберман, ЖЭТФ **23**, 182 (1952).
2. А. Е. Глауберман, В. И. Доргонь, там же, стр. 430.
3. В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, М., изд. АН СССР, 1958.
4. М. А. Ельяшевич, Phys. Z. Sow. **1**, 510 (1932).
5. М. А. Ельяшевич, ЖЭТФ **2**, 59 (1932).
6. Е. Е. Никитин, Оптика и спектроскопия **6**, 141 (1959).
7. А. И. Осипов, Вестник МГУ, № 4, 97 (1958).
8. H. Aroeste, J. Chem. Phys. **21**, 870 (1953).
9. D. R. Bates, H. S. W. Massey, A. L. Stewart, Proc. Roy. Soc. **A216**, 437 (1953).
10. E. Bauer, Phys. Rev. **84**, 315 (1951); **85**, 277 (1952).
11. E. Bauer, J. Chem. Phys. **23**, 1087 (1955).
12. J. C. Beckerle, там же **21**, 2034 (1953).
13. R. Brout, там же **22**, 934, 1189, 1500 (1954).
14. G. W. Castellan, H. M. Hulburt, там же **18**, 312 (1950).
15. C. F. Curtiss, J. O. Hirschfelder, F. T. Adler, там же **18**, 1638 (1950).
16. C. F. Curtiss, F. T. Adler, там же **20**, 249 (1952).
17. C. F. Curtiss, там же **21**, 2045 (1953).
18. E. Fermi, Z. Phys. **40**, 399 (1927).
19. J. Franck, A. Eucken, Z. Phys. Chem. **B20**, 460 (1933).
20. T. Z. Hearon, Bull. Math. Biophys. **15**, 121 (1953).
21. K. F. Herzfeld, V. Griffing, J. Phys. Chem. **61**, 844 (1957).

22. K. F. Herzfeld, T. Q. Litovitz, Dispersion and absorption of ultrasonic waves, N Y, 1959.
23. K. F. Herzfeld, Z. Phys. **156**, 265 (1959).
24. T. Inoue, T. Takahashi, J. Phys. Soc. Japan **9**, 199 (1954); **10**, 208 (1955).
25. J. M. Jackson, N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. **A137**, 703 (1932).
26. E. H. Kerner, Phys. Rev. **91**, 1174 (1953); **92**, 899 (1953).
27. L. Landau, E. Teller, Phys. Z. Sow. **10**, 34 (1936); **11**, 18 (1937).
28. O. Oldenberg, Phys. Rev. **37**, 194 (1931).
29. J. G. Parker, Phys. Fluids **2**, 449 (1959).
30. H. C. Penny, H. Aroeste, J. Chem. Phys. **23**, 1281 (1955).
31. N. Rosen, C. Zener, Phys. Rev. **40**, 502 (1932).
32. F. D. Rossini, ed., Thermodynamics and physics of matter, 1955.
33. A. S. Roy, M. E. Rose, Proc. Roy. Soc. **A149**, 511 (1935).
34. M. Salkoff, E. Bauer, J. Chem. Phys. **29**, 26 (1958).
35. R. N. Schwartz, Z. I. Slawsky, K. F. Herzfeld, там же **20**, 1591 (1952).
36. R. N. Schwartz, K. F. Herzfeld, там же **22**, 767 (1954).
37. K. Takayanagi, Progr. Theor. Phys. **8**, 111, 497 (1952); **11**, 557 (1954).
38. K. Takayanagi, T. Kishimoto, там же **9**, 578 (1953).
39. K. Takayanagi, S. Kanako, Sci. Kep. Saitama Univ. **A1**, 111 (1954).
40. K. Takayanagi, K. Ohno, Progr. Theor. Phys. **13**, 243 (1955).
41. K. Takayanagi, The threshold of space, ed. M. Zelikoff, 1957, стр. 191.
42. K. Takayanagi, Proc. Phys. Soc. **A70**, 348 (1957).
43. K. Takayanagi, J. Phys. Soc. Japan **14**, 75 (1959).
44. K. J. Tanczos, J. Chem. Phys. **25**, 439 (1956).
45. F. D. de Wette, Z. I. Slawsky, Physica **20**, 1169 (1954).
46. B. Widom, S. H. Bauer, J. Chem. Phys. **21**, 1670 (1953).
47. B. Widom, там же **27**, 940 (1957); **28**, 918 (1958).
48. Ta-You Wu, Canad. J. Phys. **33**, 151 (1958).
49. C. Zener, Phys. Rev. **37**, 556, **38**, 277 (1931); **40**, 335 (1932).
50. C. Zener, Proc. Cambr. Phil. Soc. **29**, 136 (1933).
51. H. O. Kneser, Ann. der Phys. **16**, 337, 360 (1933).
52. A. J. Rutgers, там же **16**, 350 (1933).
53. K. E. Shuler, 5th Symp. on combustion, NY., 1955, стр. 56; см. перевод в сб. «Оптическая пирометрия плазмы», М., ИЛ, 1960.
54. R. J. Rubin, K. E. Shuler, J. Chem. Phys. **25**, 59, 68 (1956).
55. K. E. Shuler, 6th Symp. on combustion, NY., 1957, стр. 371, перевод в сб. «Оптическая пирометрия плазмы», 1960.
56. R. J. Rubin, K. E. Shuler, J. Chem. Phys. **26**, 137 (1957).
57. E. W. Montroll, K. E. Shuler, там же, стр. 454.
58. K. E. Shuler, J. Phys. Chem. **61**, 849 (1957).
59. N. W. Bazley, E. W. Montroll, K. J. Rubin, K. E. Shuler, J. Chem. Phys. **28**, 700 (1958).
60. R. Herman, K. E. Shuler, там же **29**, 366 (1958).
61. E. W. Montroll, Intern. Symp. transport processes in statistical mech. (Brussels, 1956), 1958.
62. E. W. Montroll, K. E. Shuler, Adv. Chem. Phys. **1**, 1958.
63. K. E. Shuler, Phys. Fluids **2**, 442 (1959).
64. R. Herman, R. J. Rubin, там же, стр. 547.
65. S. J. Lukasik, J. Acoust. Soc. Amer. **28**, 455 (1956).
66. S. H. Bauer, J. Chem. Phys. **21**, 1888 (1953).
67. R. O. Davies, J. Lamb, Proc. Phys. Soc. **B69**, 293 (1956).
68. F. C. Roesler, W. A. Twyman, там же **B68**, 97 (1955).
69. H. M. Mott-Smith, Phys. Rev. **82**, 885 (1951); см. перевод: Механика, № 1, 72 (1953).
70. A. Sakurai, J. Fluid. Mech. **3**, 255 (1957).
71. H. A. Bethe, E. Teller, Aberdeen Proving Ground, BRL, Report X-117, 1941.
72. D. Г. Логан, Механика, № 1, 1 (1959).
73. Е. Е. Никитин, ДАН СССР **116**, 584 (1957); **119**, 526 (1958).
74. Е. Е. Никитин, Диссертация, Москва, 1958.
75. Е. Е. Никитин, ЖФХ **33**, 572 (1959).
76. Е. В. Ступоченко, А. И. Осипов, там же **32**, 1673 (1958); **33**, 1526 (1959).
77. G. Jarre, Z. angew. Math. Phys. **9b**, 389 (1958).
78. E. Wigner, J. Chem. Phys. **5**, 720 (1937): **7**, 646 (1939).
79. O. K. Rice, там же **9**, 258 (1941); **21**, 750 (1953).
80. G. Careri, Nuovo cimento **6**, 94 (1949); **7**, 155 (1950).
81. G. Careri, J. Chem Phys. **21**, 749 (1953).

82. R. E. Duff, Phys. Fluids 1, 242 (1958).
83. R. E. Duff, J. Chem. Phys. 28, 1193 (1958).
84. R. E. Duff, N. Davidson, там же 31, 1018 (1959).
85. D. W. Jepsen, J. O. Hirschfelder, там же 30, 1032 (1959).
86. B. Widom, там же 31, 1027 (1959).
87. J. W. Bond, Phys. Rev. 105, 1683 (1957).
88. Y. Manheimer-Timnat, W. Low, J. Fluid. Mech. 6, 449 (1959).
89. С. А. Лосев, Н. А. Генералов, Л. В. Теребина, Оптика и спектроскопия 8, 569 (1960).
90. С. Л. Мандельштам, Н. К. Суходрев, ЖЭТФ 24, 701 (1953).
91. Г. Г. Неуймин, А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, сер. физ., № 4, 529 (1936).
92. В. К. Прокофьев, Д. Б. Гуревич, Н. М. Белоусова, Ю. А. Снегирев, Оптика и спектроскопия 7, 14 (1959).
93. А. Н. Теренин, Г. Г. Неуймин, Acta physicochim. URSS 16, 257 (1942).
94. П. В. Слободская, Изв. АН СССР, сер. физ. 12, 656 (1948).
95. W. H. Andersen, D. F. Hornig, J. Chem. Phys. 24, 767 (1956).
96. W. H. Andersen, D. F. Hornig, Metcalf Res. Lab., Brown Univ. Techn. Rep., N 8, May 22, 1958.
97. V. H. Blackman, Techn. Rep. II-20, Dept. of phys., Princeton Univ., May 1955.
98. V. H. Blackman, J. Fluid. Mech. 1, 61 (1956).
99. W. Bleakney, The threshold of space, 1957, стр. 275.
100. J. W. Braithwaite, F. D. Werner, Univ. of Minnesota, Dep. aeron Engng., Res. Rep. 58, 1950.
101. D. Britton, N. Davidson, W. Gehman, G. Schott, J. Chem. Phys. 25, 804 (1956).
102. D. Britton, N. Davidson, там же, стр. 810.
103. D. L. Bunker, N. Davidson, J. Amer. Chem. Soc. 80, 5090 (1958).
104. S. R. Byron, J. Chem. Phys. 30, 1380 (1959).
105. M. Camac, J. Camm, S. Feldman, J. Keck, C. Petty, Avcores. lab., preprint, N 802, 1958.
106. J. P. Chesick, G. B. Kistiakowsky, J. Chem. Phys. 28, 956 (1958).
107. J. G. Clouston, A. G. Gaydon, I. I. Glass, Proc. Roy. Soc. A248, 429 (1958).
108. J. V. Connor, J. Acoust. Soc. Amer. 30, 297 (1958).
109. G. R. Cowan, D. F. Hornig, J. Chem. Phys. 18, 1008 (1950).
110. C. Ener, A. F. Gabrysh, J. C. Hubbard, J. Acoust. Soc. Amer. 24, 474 (1952).
111. A. Eucken, R. Becker, Z. Phys. Chem. B27, 235 (1934).
112. A. Eucken, E. Neumann, ibid. B36, 163 (1937).
113. E. F. Fricke, J. Acoust. Soc. Amer. 12, 245 (1940).
114. H. S. Glick, W. H. Wurster, J. Chem. Phys. 27, 1224 (1957).
115. H. S. Glick, W. H. Wurster, Bull. Amer. Phys. Soc., ser. II 2, 47 (1957).
116. J. A. Golden, A. L. Myerson, J. Chem. Phys. 28, 978 (1958).
117. E. F. Greene, G. R. Cowan, D. F. Hornig, там же 19, 427 (1951).
118. E. F. Greene, D. F. Hornig, там же 21, 617 (1953).
119. M. Greenspan, J. Acoust. Soc. Amer. 30, 672 (1958).
120. W. D. Greenspan, V. H. Blackman, Bull. Amer. Phys. Soc., ser. II 2, 217 (1957).
121. W. Griffith, J. Appl. Phys. 21, 1319 (1950).
122. W. Griffith, Phys. Rev. 87, 234 (1952).
123. W. Griffith, D. Brickl, V. Blackman, там же 102, 1209 (1956).
124. M. C. Henderson, L. Peselnick, J. Acoust. Soc. Amer. 29, 1074 (1957).
125. J. T. Herron, J. L. Franklin, P. Bradt, V. H. Dibeller, J. Chem. Phys. 29, 230 (1958).
126. A. Hertzberg, J. G. Logan, The threshold of space, 1956, стр. 276.
127. D. F. Hornig, J. Phys. Chem. 61, 856 (1957).
128. P. W. Huber, A. Kantrowitz, J. Chem. Phys. 15, 275 (1947).
129. A. van Itterbeek, P. Mariens, Physica 4, 207, 609 (1937); 7, 938 (1940)
130. A. van Itterbeek, P. de Bruyn, P. Mariens, там же 6, 511 (1939).
131. A. van Itterbeek, R. Vermaelen, там же 9, 345 (1943).
132. M. E. Jacox, S. H. Bauer, J. Phys. Chem. 61, 833 (1957).
133. A. Kantrowitz, J. Chem. Phys. 10, 145 (1942); 14, 150 (1946).
134. G. B. Kistiakowsky, G. G. Volpi, там же 27, 1141 (1957).
135. H. O. Kneser, V. O. Knudsen, Ann. Phys. 21, 682 (1935).
136. H. Knötzel, L. Knötzel, там же 2, 393 (1948).
137. V. O. Knudsen, J. Acoust. Soc. Amer. 5, 112 (1933).
138. L. Lamb, S. C. Lin, J. Appl. Phys. 28, 754 (1957).

139. F. J. Lipskomb, R. G. W. Norrish, B. A. Thrush, Proc. Roy. Soc. A233, 455 (1956).
140. S. J. Lukasik, J. E. Young, J. Chem. Phys. 27, 1149 (1957).
141. O. Matthews, Phys. Fluids 2, 170 (1959); см. перевод: Вопросы ракетной техники, № 11, 65 (1959).
142. B. Niblett, V. H. Blackman, J. Fluid. Mech. 4, 191 (1958).
143. H. B. Palmer, D. F. Hornig, J. Chem. Phys. 26, 98 (1957).
144. J. C. Parker, C. E. Adams, R. M. Stavseth, J. Acoust. Soc. Amer. 25, 263 (1953).
145. H. E. Petschek, P. H. Rose, H. S. Glick, A. Kane, A. Kantorowitz, J. Appl. Phys. 26, 83 (1955).
146. H. E. Petschek, S. Byron, The threshold of space, ed. M. Zelikoff, 1957, стр. 270.
147. H. E. Petschek, S. Byron, Ann. phys. 1, 270 (1957); см. перевод в сб. «Оптическая пирометрия плазмы», М., ИЛ, 1960.
148. R. R. Reeves, G. Manella, P. Narteck, J. Chem. Phys. 29, 608 (1958); 32, 632 (1960).
149. E. L. Resler, B. B. Cary, The threshold of space, 1957, стр. 320.
150. J. E. Rhodes, Phys. Rev. 70, 932 (1946).
151. W. T. Richards, J. A. Reid, J. Chem. Phys. 2, 193 (1934); 4, 561 (1936).
152. F. Roblen, там же 31, 420 (1959).
153. W. Roth, там же 31, 720 (1959).
154. R. N. Schwartz, J. Eckerman, Phys. Rev. 94, 1441 (1954).
155. R. N. Schwartz, J. Eckerman, J. Appl. Phys. 27, 169 (1956).
156. F. S. Sherman, NACA Technical Note, 3298 (1955).
157. G. G. Sherratt, E. Griffiths, Proc. Roy. Soc. A147, 292 (1934).
158. L. S. Sinnes, W. E. Roseveare, J. Chem. Phys. 4, 427 (1936).
159. E. F. Smiley, E. H. Winkler, Z. I. Slawsky, там же 20, 293 (1952).
160. E. F. Smiley, E. H. Winkler, там же 22, 2018 (1954).
161. E. S. Stewart, Phys. Rev. 69, 632 (1946).
162. J. L. Stewart, Rev. Sci. Instr. 17, 59 (1946).
163. E. S. Stewart, J. L. Stewart, J. Acoust. Soc. Amer. 24, 194 (1952).
164. R. Strehlow, A. Cohen, J. Chem. Phys. 30, 297 (1959); см. перевод: Вопросы ракетной техники, № 9, 50 (1959).
165. W. Tempest, H. P. Parbrook, Acustica 7, 354 (1954).
166. W. J. Thaler, J. Acoust. Soc. Amer. 24, 15 (1952).
167. T. Wentink, J. O. Sullivan, K. L. Wray, J. Chem. Phys. 29, 231 (1958).
168. H. M. Windsor, N. Davidson, R. Taylor, там же 27, 315 (1957).
169. I. Zartmann, J. Acoust. Soc. Amer. 21, 171 (1949).
170. A. J. Zmuda, там же 23, 472 (1951).
171. Б. Л. Васин, Л. В. Лесков, Ф. А. Савин, доклад на XIII Всесоюзном совещании по спектроскопии (в печати).
172. Е. М. Кудрявцев, Н. И. Соболев, Л. Н. Туницкий, Ф. С. Файзуллов, доклад, там же.
173. С. А. Лосев, Н. А. Генералов, доклад, там же.
174. А. И. Осипов, доклад, там же.