

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени академика С.П. КОРОЛЕВА»
(Самарский университет)

М.В. Загидуллин, В.Н. Аязов

КИНЕТИКА ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ПРОЦЕССОВ В ГАЗАХ

Рекомендовано редакционно-издательским советом федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по основной образовательной программе высшего образования по направлению подготовки 03.04.01 Прикладные математика и физика

САМАРА

Издательство Самарского университета

2017

УДК 53(075)
ББК 22.3я7
3-141

Рецензенты: д-р физ.-матем. наук В. В. Волостников,
д-р техн. наук И. А. Платонов

Загидуллин, Марсель Вакифович

3-141 **Кинетика элементарных процессов в газах:** учеб. пособие /
М.В. Загидуллин, В.Н. Аязов. – Самара: Изд-во Самарского ун-та,
2017. – 96 с.

ISBN 978-5-7883-1156-2

Данное пособие является введением в основные разделы физики элементарных процессов в газовых средах. Кратко представлена систематика спектров энергии атомов и молекул. Изложены основы физики столкновений, реакций, процессов обмена энергией между частицами газа, взаимодействия атомов и молекул с излучением, теории уширения спектральных линий, процессов дезактивации возбужденных атомов и молекул на стенках, кинетики образования конденсированной фазы. Выведены уравнения одномерной газодинамики невязкого газа для описаний течения реагирующих газовых потоков.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению подготовки 03.04.01 Прикладные математика и физика.

УДК 53(075)
ББК 22.3я7

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ЭНЕРГИИ ЧАСТИЦ В ГАЗОВОМ ПОТОКЕ.....	6
1.1. Поступательная энергия.....	8
1.2. Внутренняя энергия атомов.....	9
1.3. Внутренняя энергия двухатомных молекул.....	18
2. КИНЕТИКА ПРОСТЫХ РЕАКЦИЙ.....	29
2.1. Константа скорости реакции и константа равновесия.....	29
обратимых процессов.....	29
2.2. Типы реакций.....	33
3. ОБМЕН ЭНЕРГИИ ПРИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ И АТОМНЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ.....	44
3.1. Поступательно-поступательная релаксация, T–T обмен.....	45
3.2. Вращательно-поступательная релаксация и вращательно-вращательная передача энергии, R–T, R–R обмен....	46
3.3. Возбуждение колебаний молекулы при столкновениях с частицами, или T–V обмен.....	46
3.4. Колебательно-колебательная релаксация, V–V обмен.....	51
3.5. Обмен энергией электронного возбуждения, или E–E обмен.....	53
3.6. Дезактивация электронной энергии.....	54
3.7. Дезактивация возбужденных частиц на стенке.....	55
4. ГОМОГЕННАЯ КОНДЕНСАЦИЯ.....	58
5. РАДИАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ГАЗАХ.....	61
5.1. Взаимодействие атомов и молекул с фотонами.....	61
5.2. Вероятности радиационных процессов.....	66
5.3. Уширение спектральных линий в газовых средах.....	69
5.4. Определение параметров газовой среды по форме линии спектра усиления (поглощения).....	74
6. ОДНОМЕРНОЕ ТЕЧЕНИЕ ГАЗОВОГО ПОТОКА.....	76
7. ОДНОМЕРНЫЕ УРАВНЕНИЯ АКТИВНОЙ СРЕДЫ ГАЗОПРОТОЧНОГО ЛАЗЕРА.....	88
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	95

ВВЕДЕНИЕ

Химические реакции, радиационные и энергообменные процессы в газовых потоках играют важную роль в природных явлениях и технических устройствах. Они протекают в межзвездном пространстве, атмосферах планет, пламенах, газовых лазерах, электрических разрядах и т.д. Изучение явлений в этих средах включает в себя два аспекта – кинетику элементарных процессов (химические, энергообменные и радиационные) и макроскопическую динамику совокупности столкновений атомов, молекул, ионов и электронов (газовая динамика, неравновесная термодинамика). В химических реакциях происходит превращение одного или нескольких исходных реагентов в другие вещества, как правило, с неравновесным распределением энергии по внутренним степеням свободы продуктов. В радиационных процессах происходят излучение и поглощение электромагнитного излучения (света) частицами газового потока, приводящие к фотодиссоциации, к фотоионизации, а также к изменению внутреннего состояния этих частиц и параметров самого излучения. В энергообменных процессах сталкивающиеся частицы обмениваются внутренней энергией без изменения их строения.

Протекание химических, энергообменных и радиационных процессов сопровождается нарушением термодинамического равновесия. Нарушение равновесия приводит к переносу массы, энергии и импульса в ходе столкновений. Элементарные процессы сопровождаются выделением тепла, изменением температуры, давления и скорости газового потока. В свою очередь, изменение этих параметров газового потока приводит к изменению скорости элементарных процессов.

Изложение и анализ вышеописанных процессов представляет предмет данного пособия. Цель пособия – дать будущим физикам-экспериментаторам, инженерам-физикам необходимый минимум сведений по кинетике элементарных процессов в газовых средах, взаимодействию газовых потоков с излучением.

В главе 1 излагаются сведения о спектрах энергии многоэлектронных атомов и двухатомных молекул. Приведена краткая систематика уровней многоэлектронных атомов и двухатомных молекул, обозначения их электронных термов. Поясняется принцип адиабатического приближения при систематике электронных термов молекулы. Приведены примеры термов атомов и молекул.

В главе 2 излагаются основы теории элементарных процессов. Объясняются понятия константы скорости реакции, константы равновесия обратимых реакций. Приводятся примеры расчета констант равновесия реакций. Сделаны оценки константы скорости реакции второго порядка и константы скорости рекомбинации атомов.

В главе 3 рассматриваются процессы столкновения двух частиц с взаимной передачей энергии различного типа. Сделаны оценки вероятностей V-V, T-T, R-T, V-T, E-T, E-E процессов. Особое внимание обращено на резонансные V-V и E-E процессы, которые играют важную роль в газовых лазерах. Рассматривается кинетика дезактивации внутреннего возбуждения атомов и молекул при их столкновении с поверхностью.

При понижении температуры газового потока возможно образование конденсированной фазы. В главе 4 рассматриваются условия, при которых возможна гомогенная конденсация, и оценивается скорость образования зародышей конденсированной фазы.

В главе 5 приводятся возможные типы взаимодействия фотонов с частицами. Приводится уравнение переноса излучения для фотонов и скоростные уравнения для населенностей уровней квантовой системы. Эти уравнения являются основными при моделировании лазерных систем и радиационного переноса энергии в газовых средах. Делается оценка вероятностей электрического дипольного, магнитно-дипольного и квадрупольного излучений. Приводятся правила отбора для возможных излучательных переходов в атомах и молекулах. Рассмотрены механизмы естественного, ударного и доплеровского уширения спектральных линий.

В главе 6 кратко изложена динамика течения газового потока в одномерном приближении при протекании в нем химических и энергообменных процессов с выделением тепла. Уравнения выводятся из законов сохранения потоков массы, энергии и импульса.

В главе 7 выводятся все необходимые уравнения для расчета параметров газового потока и коэффициента усиления света в одномерном приближении для конкретного примера электронно-возбужденной активной среды кислородно-йодного лазера.

1. ЭНЕРГИИ ЧАСТИЦ В ГАЗОВОМ ПОТОКЕ

Внутренняя энергия газа включает в себя энергию хаотического движения составляющих его частиц, потенциальную энергию их взаимодействия между собой и внутреннюю энергию частиц (атом, молекула). Внутренняя энергия атома включает в себя кинетическую энергию электронов, энергию электромагнитного взаимодействия электронов с ядром и между собой. Внутренняя энергия молекулы состоит из энергии электромагнитного взаимодействия электронов с ядрами и между собой, ядер между собой, а также механической энергии движения электронов и ядер в молекуле. Так как ядра значительно тяжелее электронов, кинетическая энергия молекулы определяется, главным образом, движением её ядер. Для молекулы из n атомов имеется $3n$ степеней свободы механического движения. Из них 3 степени свободы – это движение молекулы как целого. Если молекула линейна (все атомы находятся на одной оси), то в ней всего 2 степени вращения. Остальные $3n-5$ степеней свободы приходятся на колебательные движения атомов. Для нелинейной молекулы имеется $3n-6$ степени свободы для внутренних колебаний и 3 степени свободы для вращений.

В дальнейшем будут использоваться различные единицы измерения энергии, применяемые в спектроскопии, атомной физике, термодинамике, химической физике. В атомной физике часто используется единица энергии – электрон-вольт (эВ). 1 эВ – это кинетическая энергия, которую приобретает электрон с зарядом $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл при его ускорении в электрическом поле с разностью потенциалов 1 Вольт. В единицах измерения СИ 1 (электрон-Вольт) = 1 Вольт $\cdot 1e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Дж. Допустим, что частица в газе (атом, молекула, ион) приобрела энергию в 1 эВ. Это может быть внутреннее возбуждение частицы или её кинетическая энергия.

Один моль частиц с энергией 1 эВ будет обладать энергией $6,022 \cdot 10^{23} (1/\text{моль}) \cdot 1,602 \cdot 10^{-19}$ Дж = 96472 Дж/моль или 23 ккал/моль. Допустим, что энергия 1 эВ = 96472 Дж/моль аккумулирована в поступательных степенях свободы частиц $1,5RT = 96472$ Дж/моль, где $R = 8,314$ Дж \cdot моль $^{-1}$ К $^{-1}$ – универсальная газовая постоянная, T – температура. В этом случае температура газа составит $T = 96472 / (8,314 \cdot 1,5) = 7735$ К. Иногда принято определять эквивалентную температуру без множителя 1,5 в виде $T_e = 96472 / 8,314 =$ К. Фотон с энергией 1 эВ имеет длину волны $\lambda = c / (1,602 \cdot 10^{-19} / h) = 1,24 \cdot 10^{-6}$ м = $1,24 \cdot 10^{-4}$ см = 1,24 мкм = 1240 нм,

частоту $\nu = 2,41 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, $\omega = 2\pi\nu = 1,52 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ или волновое число $\bar{\nu} = 1/\lambda = 8065 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, единицы измерения энергии связаны между собой соотношениями: $1 \text{ эВ} = 96472 \text{ Дж/моль} = 23 \text{ ккал/моль} = 11603 \text{ К} = 8065 \text{ см}^{-1}$. Переводные множители для единиц энергии представлены в табл. 1.

Таблица 1. Переводные множители для единиц энергии

Единицы энергии	эВ	Дж	эрг	ккал/моль	см ⁻¹	К
1 эВ	1	$1,60 \cdot 10^{-19}$	$1,60 \cdot 10^{-12}$	23,045	8065,48	11604,5
1 Дж	$6,24 \cdot 10^{18}$	1	10^7	$1,44 \cdot 10^{20}$	$5,03 \cdot 10^{22}$	$7,24 \cdot 10^{22}$
1 эрг	$6,24 \cdot 10^{11}$	10^{-7}	1	$1,44 \cdot 10^{13}$	$5,03 \cdot 10^{15}$	$7,24 \cdot 10^{15}$
1 ккал/моль	$4,34 \cdot 10^{-2}$	$6,95 \cdot 10^{-21}$	$6,95 \cdot 10^{-14}$	1	$3,5 \cdot 10^2$	$5,03 \cdot 10^2$
1 см ⁻¹	$1,24 \cdot 10^{-4}$	$1,99 \cdot 10^{-23}$	$1,99 \cdot 10^{-16}$	$2,86 \cdot 10^{-3}$	1	1,44
1 К	$8,62 \cdot 10^{-5}$	$1,38 \cdot 10^{-23}$	$1,38 \cdot 10^{-16}$	$1,99 \cdot 10^{-3}$	$6,95 \cdot 10^{-1}$	1

Единицы энергии применяются: эВ – в электронике, ядерной физике, атомной физике, физике плазмы; Дж/моль и ккал/моль – в химической физике, теплофизике, термодинамике; К – в теплофизике, химической физике, физике плазмы; см⁻¹ – в спектроскопии.

Для справки приведем некоторые фундаментальные константы: заряд электрона $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ СГСЭ}$;

масса нуклона (протон, нейтрон) $= 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ г}$;

масса электрона $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг} = 9,11 \cdot 10^{-28} \text{ г}$;

постоянная Планка $h = 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} = 6,6262 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}$;

постоянная Планка $\hbar = h/2\pi = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} = 1,05 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}$;

скорость света $c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ м/с} = 2,9979 \cdot 10^{10} \text{ см/с}$;

постоянная Больцмана $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}/(\text{молекула} \cdot \text{К}) = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг}/(\text{молекула} \cdot \text{К})$;

число Авогадро $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$;

газовая постоянная $R = k \cdot N_A = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 8,31 \cdot 10^7 \text{ эрг}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

1.1. Поступательная энергия

Известно, что абсолютная скорость v хаотического (теплового) движения частиц (атом, молекула) в газе при термодинамическом равновесии распределена по закону Максвелла [1, 2]:

$$F(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right).$$

Из него легко получить распределение для поступательной энергии $\varepsilon = mv^2/2$:

$$F(\varepsilon) = 2 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\pi(kT)^3}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}},$$

где m – масса частицы. Наиболее вероятная скорость v_m , т.е. когда достигается максимум функции $F(v)$, равна

$$v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}.$$

Средняя скорость находится из соотношения

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v F(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = 1,33 v_m. \quad (1)$$

Средняя тепловая энергия $\varepsilon = mv^2/2$ одной частицы равна

$$E_T = \int_0^{\infty} \frac{mv^2}{2} F(v) dv = \int_0^{\infty} \varepsilon F(\varepsilon) d\varepsilon = 1,5kT$$

и не зависит от массы частицы. Для газа, состоящего из частиц с $m = 30$ г/моль при температуре $T = 300$ К, выше определенные параметры равны: $v_m \approx 4 \cdot 10^4$ см/с; $\langle v \rangle = 5,32 \cdot 10^4$ см/с; $E_T = 6,21 \cdot 10^{-21}$ Дж/(молекула) ≈ 450 К.

1.2. Внутренняя энергия атомов

Краткое описание классификации уровней энергии многоэлектронного атома основано на материалах монографий [3–5]. Движение отдельного электрона в многоэлектронном атоме в первом приближении можно рассматривать как движение в центрально-симметричном поле $U(r)$, создаваемом ядром и остальными электронами. В первом приближении считается, что наличие спинов у электронов и ядра не дает вклада в энергию атома. В центрально-симметричном поле состояние электрона характеризуется определенным значением орбитального момента ℓ . На любую выделенную ось орбитальный момент электрона может иметь проекцию m_ℓ от $-\ell$ до ℓ . Орбитальное движение электрона с моментом ℓ порождает магнитное поле атома, т.е. возникает магнитный момент атома. Магнитный момент на выделенную ось равен $\mu_B m_\ell$, где $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}$ – магнетон Бора. В отсутствие внешних магнитных и

электростатических полей энергия электрона не зависит от m_ℓ . Таким образом, состояние с заданным значением ℓ вырождено $2\ell + 1$ раз. Волновая функция электрона имеет четность $(-1)^\ell$ (знак «-» нечетная, знак «+» четная). Волновая функция системы из многих невзаимодействующих электронов в центрально-симметричном электростатическом поле имеет четность, равную произведению четности отдельных электронов. При заданном ℓ спектр собственных значений энергий электрона в центрально-симметричном поле принято нумеровать главным квантовым числом n , отсчет которых начинается со значения $n = \ell + 1$. Могут быть уровни ($n = 3, \ell = 0$), но нет уровней ($n = 1, \ell = 3$).

Для заданных значений (n, ℓ) электрон может иметь две проекции спина $m_s = \pm 1/2$ на выделенную ось. Спин электрона порождает его собственный магнитный момент с проекцией $2\mu_B m_s$ на выделенную ось. Согласно принципу Паули в каждом состоянии (n, ℓ, m_ℓ, m_s) находится не более одного электрона. Электроны с заданными значениями (n, ℓ) называются эквивалентными, и таких электронов $2(2\ell + 1)$. Правило заполнения электронных оболочек в атомах описано в монографиях [1, 2]. Электрон с $\ell = 0$ называется s -электроном, с $\ell = 1$ –

p -электроном, с $\ell = 2$ – d -электроном. Совокупность электронов с заданным значением n , занимающих все возможные состояния со значениями l от 0 до $n-1$, называют замкнутой оболочкой.

Значения энергий электрона при движении в поле $U(r)$ находятся из стационарного уравнения Шредингера для волновой функции

$$\Delta\psi + \frac{2m_e}{\hbar^2} [E - U(r)]\psi = 0.$$

При этом $U(r) \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$ и $U(r) \rightarrow -Ze^2/r$, где Z – заряд ядра. Для электрона, имеющего заданное число орбитального момента, ℓ – волновая функция $\psi = r^{-1} f(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$, где Y – это шаровая функция. Для радиальной части $f(r)$ имеем уравнение

$$\frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2} [E - U_\ell(r)] f = 0,$$

где $U_\ell(r) = U(r) + \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}$ – эффективный потенциал.

В каждом из таких потенциалов спектр энергий электрона дискретный, который характеризуется целым числом i (0, 1, 2...). Энергия электрона $E(i, l)$ растет с номером i в каждом из потенциалов U_l с заданным значением l : $E(i+1, l) > E(i, l)$. Для заданного числа l спектр собственных значений энергий электрона в центрально-симметричном поле $U_l(r)$ принято нумеровать главным квантовым числом n , отсчет которых начинается со значения $n_l = \ell + 1$. Число n связано с числом i : $n = l + 1 + i$. Уровни энергии от комбинации чисел (n, ℓ) обозначим как $\alpha(n, l)$. Тогда $\alpha(l+1+i, l) = E(i, l)$. Запись конфигурации ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$) для атома хлора (Cl) означает, что с $\ell = 0$ имеется по 2 электрона при значениях $n = 1, n = 2, n = 3$; с $\ell = 1$ имеется по 6 электронов при значении $n = 2$ и 5 электронов при $n = 3$. Не существует явной аналитической зависимости (кроме одноэлектронного атома) для энергии электрона в зависимости от n и ℓ . Как правило (но не всегда), энергия уровня электрона растет с ростом суммы $n + \ell$, как это можно видеть на рис. 1.

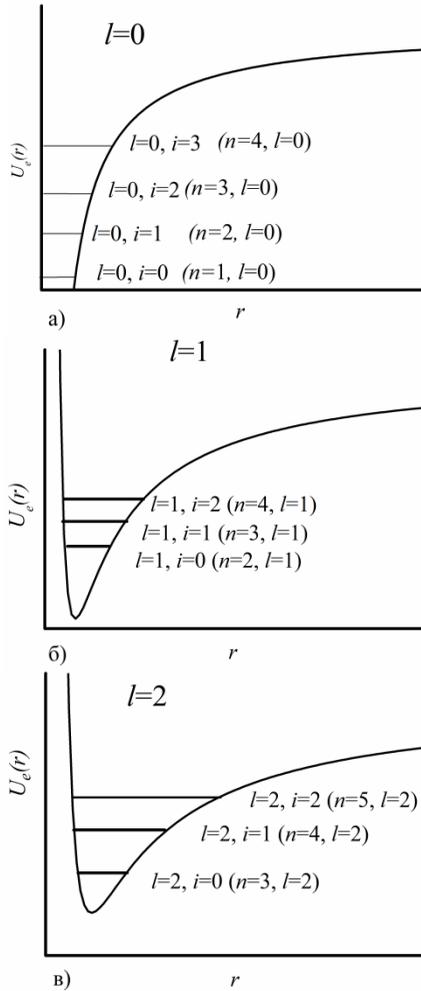


Рис. 1. Спектр собственных значений энергий электрона в центрально-симметричном поле

Оценим величину энергии электрона за счет кулоновского взаимодействия электрона с ядром. Квантово-механическая задача для движения заряда в кулоновском поле решается точно, ее решение приведено во многих учебниках по квантовой механике и атомной

спектроскопии [3, 5]. Однако мы сделаем оценки электронной энергии атома и расстояния от ядра, на котором находится электрон, используя классические формулы движения в центрально-симметричном кулоновском поле и принцип неопределенности Гейзенберга. Пусть электрон стационарно движется вокруг ядра с зарядом e на минимальном расстоянии a . Силу кулоновского притяжения

приравняем центробежной силе: $\frac{e^2}{a^2} = \frac{p_e^2}{m_e a}$, где v_e – орбитальная

скорость электрона, m_e – масса электрона, p_e – орбитальный импульс. Воспользуемся принципом неопределенности Гейзенберга $ap_e \approx \hbar$ для оценки радиуса орбиты. Из равенства сил получим: $a \approx \hbar^2 / m_e e^2 = 0,5291 \cdot 10^{-8}$ см (атомная единица длины или Боровский радиус) и величину орбитальной скорости электрона $v_e = p_e / m_e = e^2 / \hbar$. Точное решение уравнения Шредингера [5] дает для радиуса орбиты электрона среднее значение $a = 1,5 \hbar^2 / m_e e^2$ и его средней орбитальной скорости $v_e = p_e / m_e = e^2 / \hbar \approx c\alpha = 2 \cdot 10^8$ см/с. Величина $\alpha = e^2 / c \hbar = 1/(137)$ называется постоянной тонкой структуры. Полная энергия электрона на первой орбите за счет кулоновского взаимодействия с ядром примерно равна

$$\begin{aligned} \varepsilon_e &= -\frac{e^2}{a} + \frac{p_e^2}{2m_e} = \frac{e^4 m_e}{2\hbar^2} = 2,18 \cdot 10^{-11} \text{ эрг} = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ Дж} = \\ &= 13,6 \text{ эВ} \approx 1,3 \text{ МДж / моль} \approx 10^5 \text{ см}^{-1}. \end{aligned}$$

Величина энергии $\frac{e^4 m_e}{2\hbar^2}$ называется ридбергом (Ry).

Для атома водорода квантово-механическая задача решается точно, и её решение дает значения стационарных уровней энергии атома водорода: $\varepsilon_{en} = -Ry / n^2$ [5]. Напряженность электрического поля на расстояниях примерно радиуса орбиты электрона достигает

значения $E = \frac{e}{a^2} = \frac{m_e^2 e^5}{\hbar^4} \approx 1,71 \cdot 10^7$ ед. СГСЭ $\approx 5 \cdot 10^9$ В/см. Для возбуждения электрона на следующий стационарный уровень необходимо затратить энергию, равную по порядку величины значению ε_e .

Орбитальная скорость электрона достаточно большая. Поэтому возникают релятивистские поправки в энергию электрона

$$\Delta\varepsilon_{rel} = -\frac{e^2}{a} + \sqrt{m_e^2 c^4 + c^2 p_e^2} - m_e c^2 - \varepsilon_e = -\frac{p_e^4}{8m_e^3 c^2} = -\frac{c^4 m_e^4 \alpha^4}{8m_e^3 c^2} = \frac{c^2 m_e \alpha^4}{8} = \frac{c^2 m_e \alpha^2}{8} \frac{e^4}{\hbar^2 c^2} = \alpha^2 E_e / 4.$$

Далее, движение электрона вокруг ядра создает магнитное поле

$$H = \frac{v_e}{c} E \approx \frac{v_e}{c} \frac{m_e^2 e^5}{\hbar^4} \approx \alpha \frac{m_e^2 e^5}{\hbar^4}$$

в системе координат электрона. Наличие спина у электрона является тоже релятивистским эффектом. Спин электрона обладает собственным магнитным моментом, равным по величине магнетону Бора μ_B и взаимодействующим с магнитным полем. Это дает дополнительную энергию, которая равна:

$$\Delta\varepsilon_{orbit} = \mu_B H = \frac{e\hbar}{m_e c} \times \alpha \frac{m_e^2 e^5}{\hbar^4} = \alpha \frac{e^2}{c\hbar} \frac{e^4 m_e}{2\hbar^2} = \alpha^2 \varepsilon_e.$$

Как видно, оба релятивистских эффекта вызывают одинаковое по порядку величины смещение. Для атома водорода точные квантово-механические расчеты дают поправку в энергию электрона значение

$$\Delta\varepsilon_{orbit}(j) = \alpha^2 \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{j+0,5} \right) \frac{Ry}{n^3},$$

где $j = 1 \pm 0,5$. Для водорода спин-орбитальное расщепление начинается с $n = 2$, т.к. для $n = 1$ возможны только состояния с $l = 0$. Разница в энергиях между уровнями с $j = 1 + 0,5$ и $j = 1 - 0,5$ равна $\alpha^2 \frac{Ry}{n^3 l(l+1)}$. Для $n = 2, l = 1$ эта разница равна $0,36 \text{ см}^{-1}$. С ростом

заряда ядра растет эффективное магнитное поле, действующее на электрон, и возрастает энергия спин-орбитального расщепления. В атоме йода ($Z = 53$) величина тонкого расщепления достигает значения 7603 см^{-1} .

Оценим поправки в энергию только за счет взаимодействия магнитного момента ядра с электроном. Магнитный момент ядра выражается в единицах ядерного магнетона:

$$\mu_p = \frac{e\hbar}{2m_p c} = \mu_e \frac{m_e}{m_p},$$

т.е. магнитный момент ядра можно выразить как $\mu_n = gI\mu_p$, где g – гиромагнитное соотношение, I – момент количества движения ядра, m_p – масса протона. Взаимодействие этого магнита с магнитным полем электронов, которое они создают в центре атома, приводит к энергии порядка

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_{\text{сверх}} &= gI\mu_p \frac{v_e}{c} E \approx gI \frac{m_e}{m_p} \left(\frac{e\hbar}{m_e c} \right) \left(\frac{e^2}{\hbar} \right) \frac{1}{c} \frac{m_e^2 e^5}{\hbar^4} = \\ &= gI \frac{2m_e}{m_p} \left(\frac{e^4}{c^2 \hbar^2} \right) \left(\frac{e^4 m_e}{2\hbar^2} \right) \approx \frac{2m_e}{m_p} \alpha^2 \varepsilon_e, \end{aligned}$$

т.е. более чем в $(m_p/m_e \approx 10^3)$ раз энергия сверхтонкого расщепления меньше энергии спин-орбитального взаимодействия.

Для большинства атомов взаимодействие орбитальных магнитных моментов электронов со спиновыми магнитными моментами считается много меньшим, чем их взаимодействие между собой. В этом случае говорят о нормальной связи в атоме. Поэтому для атомов с нормальной связью можно ввести суммарный электронный орбитальный момент атома L . Он находится по правилу сложения орбитальных моментов ℓ всех электронов в атоме. Независимое складывание спинов электронов образует полный спин атома S .

В приближении центрально-симметричного поля и пренебрежении магнитных взаимодействий, состояния $\{n_i, \ell_i\}$ с различными значениями L, S имеют одну и ту же энергию. Электростатическое взаимодействие между электронами нарушает центральную симметрию поля, и уровни с различным значением L отличаются по энергии. Несмотря на то, что спин электронов напрямую не связан с электростатическим взаимодействием, тем не менее, оказывается, что для состояний с разными значениями S не симметричность электростатического поля будет разной. Это приводит

к тому, что состояния с одинаковой конфигурацией $\{n_i, \ell_{ij}\}$, но различным значением L, S обладают разной энергией, но имеют одинаковую четность $(-1)^l$. Уровень с заданным значением чисел (L, S) вырожден $(2L + 1)(2S + 1)$ раз. Полный момент электронов атома J (орбитальный + спиновый), согласно правилу сложения моментов, может иметь значения $L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$. В этом приближении энергия атома не зависит от полного момента электронов J .

Для большинства атомов наиболее существенно взаимодействие спинового магнитного момента электронов с орбитальным магнитным моментом электронов (приближение LS связи [5–7]). Энергия этого взаимодействия зависит от взаимной ориентации спинового и орбитального моментов, т.е. от значения полного момента электронов J . Магнитное взаимодействие между спинами и орбитальными моментами электронов приводит к тому, что уровни энергии с разными значениями J имеют различную энергию. Синонимом термина спин-орбитального расщепления является термин тонкая структура. Четность состояний с разными значениями J будет по-прежнему равна $(-1)^l$, т.е. состояния тонкой структуры имеют одинаковую четность.

Электронная конфигурация, определяющая энергию атома (и в молекуле), называется термом. Для обозначения термов со значением L используют заглавные буквы латинского алфавита:

Орбитальный момент L	0	1	2	3
Обозначение	S	P	D	F

Если терм имеет спин $S \neq 0$, то говорят о его мультиплексности, выражаемой величиной $2S + 1$, т.е. каждый терм вырожден $2S + 1$ раз (по числу проекций спина на выделенную ось). Энергетический уровень атома (молекулы) называется вырожденным, если содержит более одного состояния с разными квантовыми числами, имеющими одинаковую энергию. Терм с квантовыми числами (L, S) обозначается как $^{2S+1}$ (символ для величины L). Например, терм 2P обозначает состояние атома с электронным моментом $L = 1$ и спином $S = 1/2$. Величину полного электронного момента атома указывают в правом нижнем углу. Например, могут быть термы $^2P_{1/2}$ или $^2P_{3/2}$. Каждый терм $\{L, S, J\}$ теперь вырожден $2J + 1$ раз, по возможному числу проекций полного момента J на выделенную ось.

Таблица 2. Примеры атомных термов

Обозначение Терма	1S_0	${}^2P_{3/2}$	${}^2S_{1/2}$	3P_1
Суммарный орбитальный момент электронов, L	0	1	0	1
Суммарный спин электронов атома, S	0	1/2	1/2	1
Полный электронный момент атома, J	0	3/2	1/2	1

Эмпирически установлено правило Хунда [2] для атомов. Из всех возможных термов ($\{n_i, \ell_i\}, L, S$) наименьшей энергией обладает уровень (основной терм) с наибольшим возможным S и наибольшим L при этом значении S . Наименьшая энергия для заданного значения ($\{n_i, \ell_i\}, L, S$) достигается при наибольшем значении J , если во внешней оболочке число эквивалентных электронов $>2\ell + 1$. Наоборот, при числе эквивалентных электронов меньше $2\ell + 1$ наименьшую энергию имеет терм с наименьшим значением J . Например, у атома йода на внешней оболочке находится 5 электронов с $\ell = 1$, из которых 4 спаренных или выполняется неравенство ($5 > 2 \cdot 1 + 1$). Поэтому энергия состояния ${}^2P_{3/2}$ меньше, чем энергия состояния ${}^2P_{1/2}$. В атоме алюминия Al всего 1 электрон с $\ell = 1$ и выполняется неравенство $1 < 2 \cdot 1 + 1$. Поэтому атом Al в состоянии ${}^2P_{1/2}$ имеет энергию меньшую, чем уровень ${}^2P_{3/2}$.

Чем выше атомный номер, тем сильнее спин-орбитальное расщепление. Например, у атомов галогенов F, Cl, Br, I основное состояние имеет конфигурацию 2P . За счет спин-орбитального взаимодействия возникает тонкое расщепление основного состояния на подуровни ${}^2P_{3/2}$ и ${}^2P_{1/2}$, между которыми разница энергий равна 404 см^{-1} (F), 881 см^{-1} (Cl), 3685 см^{-1} (Br), 7603 см^{-1} (I). Примеры основных состояний некоторых атомов приведены в табл. 3.

Таблица 3. Примеры основных состояний

Атом	H (водород)	O (кислород)	I (йод)	Al
Конфигурация электронов с наибольшим n	$1s$	$2s^2 2p^4$	$5s^2 5p^5$	$2s^2 2p$
Основной терм	2S	3P_2	${}^2P_{3/2}$	${}^2P_{1/2}$
Пояснения		2 экв.эл. ($n = 2, l = 0$) 4 экв.эл. ($n = 2, l = 1$)	2 экв.эл. ($n = 5, l = 0$) 5 экв.эл. ($n = 5, l = 1$)	2 экв.эл. ($n = 2, l = 0$) 1 экв.эл. ($n = 2, l = 1$)

Полный момент атома складывается из полного момента электронов J и момента ядер I . Сложение этих моментов дает спектр полного момента атома $F = J + I, J + I - 1, \dots, |J - I|$. До сих пор мы считали, что энергия атома не зависит от I , т.е. спин ядра никоим образом не влиял на уровни электронов в атоме. Однако взаимодействие магнитных моментов электронов и ядра, а также квадрупольного момента ядра с электрическим полем электронов приводит к сверхтонкому расщеплению, т.е. энергия зависит от взаимной ориентации J и I или величины полного момента F . Величина сверхтонкого расщепления значительно меньше спин-орбитального расщепления.

Рассмотрим, какую энергию необходимо сообщить атому для перевода его из основного состояния в некоторое возбужденное состояние. Наибольшую энергию необходимо передать атому для перевода одного электрона с уровня n на уровень $n + 1$ при заданном ℓ . Несколько меньшую энергию необходимо затратить для изменения какого-либо из чисел L, S при заданной конфигурации $\{n, \ell\}$. Далее по уменьшению энергии возбуждения следует: перевод атома с одного уровня тонкой структуры на другой, перевод из одного состояния сверхтонкой структуры атома в другое.

В качестве примера рассмотрим уровни атома йода (табл. 4). Основной терм $^2P_{3/2}$: на внешней оболочке имеется 5 эквивалентных электронов с $n = 5, \ell = 1$. Терм имеет квантовые числа $L = 1, S = 1/2, J = 3/2$. Низшее по энергии состояние имеет значение $F = 1$. Спин ядра ($I = 5/2$).

Таблица 4. Возбужденные термы атома йода

	$\{n, \ell\}$	Терм	Энергия, см ⁻¹	L	S	J	I	F	
1	$5p^4 6s$	$^4P_{5/2}$	54633	1	3/2	5/2	5/2		Изменение n и ℓ на 1
2	$5p^4 6s$	$^2P_{1/2}$	63186	1	1/2	1/2	5/2		Изменение n и ℓ на 1
3	$5p^5$	$^2P_{1/2}$	7603	1	1/2	3/2	5/2	2	Тонкое расщепление
4	$5p^5$	$^2P_{3/2}$ ($F = 2$)	0,025	1	1/2	3/2	5/2	2	Сверхтонкое расщепление
5	$5p^5$	$^2P_{3/2}$ ($F = 1$)	0	1	1/2	3/2	5/2	1	Основное состояние

1.3. Внутренняя энергия двухатомных молекул

Подробная систематика энергетического спектра двухатомных молекул изложена в монографиях [3, 6, 7].

Электронная энергия. Для классификации энергетических уровней молекул и их взаимодействия с другими частицами (атомами, молекулами) используется адиабатическое приближение. В этом приближении предполагается, что скорости движения электронов и скорость изменения их состояний в молекуле намного быстрее, чем скорость движения ядер. Электронное состояние молекулы можно описать волновой функцией $\Psi(R_e, r)$, где r – расстояние между ядрами служит в качестве параметра, R_e – набор координат всех электронов молекулы. Гамильтониан молекулы $H(R_e, r)$ имеет набор собственных функций $\Psi_n(R_e, r)$, собственные значения которых $U_n(r) = \langle \Psi_n(R_e, r) | H(R_e, r) | \Psi_n(R_e, r) \rangle$ (усреднение только по электронным переменным) имеет смысл энергии потенциального взаимодействия атомов, n – некий набор квантовых чисел, характеризующих электронное состояние (терм).

Опишем часть квантовых чисел из набора n , характеризующих электронное состояние для двухатомной молекулы, в которой электростатическое поле обладает аксиальной симметрией относительно оси, проходящей через центры обоих ядер. Поэтому для каждого терма имеется вполне фиксированное значение проекции полного момента всех электронов на ось молекулы. Абсолютную величину проекции принято обозначать буквой Λ , которая может иметь значения 0, 1, 2 ... Термы обозначаются как Σ , Π , Δ для $\Lambda = 0, 1$ и 2 соответственно. Каждый терм с $\Lambda \neq 0$ дважды вырожден, т.е. ему соответствует 2 состояния, отличающиеся знаком проекции Λ на ось молекулы. При $\Lambda = 0$ состояние невырожденное. Каждое электронное состояние молекулы имеет полный спин всех электронов S . В приближении малого взаимодействия спина с электронным моментом каждое состояние со спином S может иметь $2S + 1$ проекций спина на ось молекулы, т.е. оно $2S + 1$ вырождено. Проекция спина на ось молекулы обозначается символом Σ . Величина $2S + 1$ называется мультиплетностью терма. Как и для атомов, величина $2S + 1$ пишется в верхнем левом углу у символа терма. Например, терм $^3\Pi$ имеет спин, равный 1, проекция электронного момента на ось молекулы 1.

Спин молекулы взаимодействует с электронным орбитальным моментом ($L-S$ связь) и с вращением молекулы. Для большинства

молекул спин-орбитальное взаимодействие сильнее, чем взаимодействие спина с вращением ($L-S$ связь, случай a , [3, 6, 7]). В результате спин-орбитального взаимодействия происходит расщепление уровней с одним и тем же набором Λ и Σ , но разной проекцией суммарного момента электронов на ось молекулы $\Omega = \Lambda + \Sigma, \dots |\Lambda - \Sigma|$. Вращение молекулы как целого создает дополнительный момент. Полный момент молекулы J состоит из суммы «спин электронов + орбитальный момент электронов + момент вращения ядер». Очевидно, что минимальным значением величины J будет величина Ω .

Возможны состояния молекулы, в которых спин-орбитальное взаимодействие мало (например, при значении $\Lambda = 0$) по сравнению с взаимодействием вращения молекулы со спином B (случай b). Состояние молекулы характеризуется значениями Σ , Λ и суммой K орбитального момента электронов и момента вращения ядер [3, 7].

Подробная классификация термов и свойства их волновых функций относительно преобразований симметрии молекулы можно найти в монографиях и учебниках по молекулярной спектроскопии [3, 6, 7]. В табл. 5 представлены обозначения квантовых чисел, характеризующих суммы моментов импульсов и спина двухатомной молекулы.

Таблица 5. Обозначения и соотношения для квантовых чисел

Величина	Обозначение	Соотношения
Орбитальный момент электронов	L	
Спин электронов молекулы	S	
Момент вращения ядер	R	
Полный момент импульса молекулы	K	$K = L + R$
Полный момент молекулы	J	$K + S = L + R + S,$ $J \geq \Omega$
Проекция орбитального момента L электронов на ось молекулы	Λ	
Проекция спина на ось молекулы S	Σ	
Проекция полного момента электронов на ось	Ω	$\Lambda + \Sigma$

С увеличением расстояния между ядрами в двухатомной молекуле она переходит в два изолированных атома или иона. Нулевым уровнем энергии молекулы считают потенциальную энергию двух атомов в основном состоянии, находящихся на бесконечном удалении друг от друга. При сближении атомов увеличивается электромагнитное взаимодействие между электронами и ядрами сближающихся атомов. Сила взаимодействия атомов пропорциональна $-dU(r)/dr$. На далеких расстояниях функцию $U(r)$ можно рассчитать в квазиклассическом приближении мультипольного взаимодействия атомов [3]. Сближение атомов приводит к притяжению или отталкиванию атомов, т.е. функция $U(r)$ может уменьшаться или возрастать с уменьшением r . Если с уменьшением r атомы все время отталкиваются друг от друга, т.е. $U(r)$ монотонно возрастает, стабильной молекулы не образуется. Очевидно, что при $r \rightarrow 0$ всегда имеет место взаимное отталкивание атомов. Поэтому, если при сближении $U(r)$ уменьшается, она должна иметь минимум в некоторой точке r_e , в которой $dU(r)/dr = 0$. Если расстояние между атомами равно r_e , любое малое смещение атомов стремится вернуть атомы в положение $r = r_e$. Такой терм соответствует устойчивой двухатомной молекуле.

Аналогичные термы в двухатомной молекуле возникают в случае, когда один или оба атома находятся в возбужденном состоянии. На рис. 2 графически показаны возможные типы потенциальной энергии – термов двухатомной молекулы. Энергетическое расстояние между минимумом $U(r_e)$ и $U(r \rightarrow \infty)$ называется энергией диссоциации терма D_0 (рис. 2). Энергетическое расстояние между минимумами возбужденного и основного термов называется энергией возбужденного состояния молекулы E_e . Детальное изложение взаимосвязи термов двухатомных молекул с термами входящих в нее атомов изложено в ряде учебников и монографий по строению молекул [3, 6, 7]. Рассчитать термы (т.е. найти функции $U_n(r)$) даже для двухатомных молекул довольно сложная задача. Приблизительно потенциал $U(r)$ связанного терма можно записать в виде потенциала Морзе [7]:

$$U(r) = D_0(1 - \exp(-\beta(r - r_e)))^2 - D_0.$$

При $r = r_e$ значение потенциала на дне «ямы» $U(r_e) = -D_0$, а при $r \rightarrow \infty$ $U(r) = 0$.

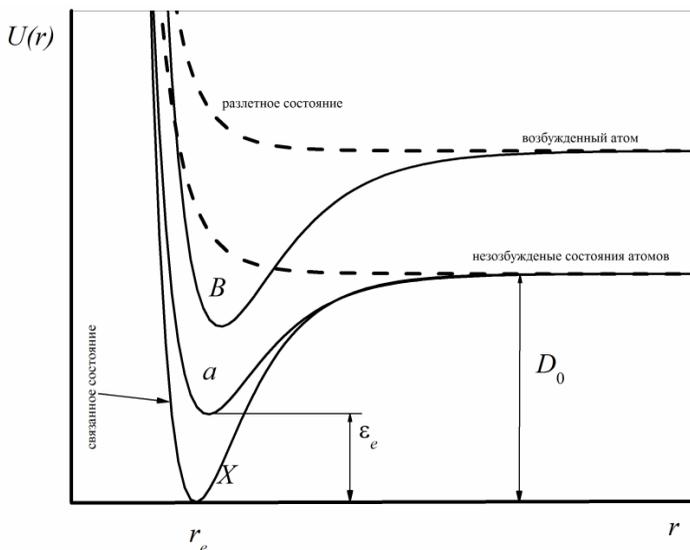


Рис. 2. Диаграмма возможных термов двухатомной молекулы

При малых значениях смещения атомов относительно положения равновесия $r = r_e$ потенциальную энергию относительно дна «ямы» можно представить в виде потенциала гармонического осциллятора

$$U(r) = D_0 \beta^2 (r - r_e)^2.$$

Отсюда видно, что параметр β связан с частотой ω гармонических колебаний молекулы $\beta = \omega \sqrt{\frac{\mu}{2D_0}}$, где $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$ –

приведенная масса ядер A и B . Измерив D_0 и ω , можно найти параметр β . Значения D_0 и ω находятся из анализа электронно-колебательных-вращательных спектров испускания и поглощения света молекулами.

Связанный терм, имеющий минимальное значение $U(r_e)$, называется основным термом и обозначается буквой X . Большинство двухатомных молекул в основном терме имеют спин, равный нулю. Исключение, например, составляет молекула O_2 , имеющая в основном состоянии спин 1. Её основной терм $X^3\Sigma$. Характерное значение r_e примерно равно сумме радиусов орбит внешних электронов в отдельных атомах $r_e \approx 2a = 10^{-8}$ см. Любой другой связанный терм называется возбужденным термом. Возбужденные термы обозначаются в порядке возрастания энергии буквами A или a , B или b .

Большая буква означает, что мультиплетность (спин) этого термина совпадает с мультиплетностью (спином) термина X , в случае малой буквы мультиплетность термина отлична от таковой для термина X .

Характерные значения ε_e для первых возбужденных термов имеют примерно тот же порядок величины, как и для атомов, т.е. $\varepsilon_e \approx 1 - 10$ эВ. Такой же порядок величины имеет и энергия диссоциации D_0 .

Энергии связи атомов в молекуле. Рассмотрим двухатомную молекулу АВ в основном состоянии. Для отрыва атома А от атома В в молекуле АВ необходимо затратить энергию D_0 . Величина энергии диссоциации по порядку величины равна энергии возбужденных электронных состояний молекулы, т.е. превосходит 100 кДж/моль. В многоатомной молекуле М–А для отрыва атома А от оставшейся части М молекулы необходимо затратить энергию, которая называется энергией связи атома А в молекуле М–А.

Химические превращения сопровождаются изменением энергии связи реагирующих частиц. Рассмотрим простейшую бимолекулярную реакцию $AB + C \rightarrow AC + B$. Здесь А, В, С – атомы. В ходе этой реакции выделяется (или поглощается) энергия $\Delta\varepsilon = D_{AC} - D_{BA}$, где D_{AC} , D_{BA} – энергии связи в молекулах АС и АВ соответственно. Энергия реакции ΔE может трансформироваться в поступательную энергию продуктов реакции или перейти в их внутреннюю энергию. В частности, молекула АС или атом В могут образоваться в электронно-возбужденном состоянии. Когда энергия связи в молекуле АС меньше, чем в молекуле АВ, то необходимая для протекания реакции $AB + C \rightarrow AC + B$ энергия черпается из поступательных или внутренних степеней свободы частиц АВ и С.

Колебательная и вращательная энергия молекул. Рассмотрим случай двухатомной молекулы, состоящей из разных атомов. До сих пор двухатомная молекула рассматривалась нами при неподвижных ядрах, и её энергия при покоящихся ядрах равна $U(r_e)$. Малое колебательное движение ядер вдоль оси молекулы дает дополнительную колебательную энергию. Вращение ядер при постоянном расстоянии между ядрами дает вращательную энергию. Считаем колебания молекулы малыми и гармоническими относительно положения r_e , а смещение ядер при колебаниях и вращениях ядер не приводит к изменению момента инерции молекулы как целого. Тогда в первом приближении для синглетных термов ($S = 0$) двухатомной молекулы полная энергия равна [3, 6, 7]

$$\varepsilon = U(r_e) + \hbar \omega(v + 0,5) + BK(K + 1), \quad (2)$$

где v – колебательное квантовое число ($v = 0, 1, \dots$), ω (рад/с) – угловая частота колебаний ($v(1/c) = \omega/(2\pi)$) – циклическая частота колебаний, K – вращательное квантовое число молекулы, $B = \hbar^2/(2\mu r_e^2)$ – вращательная постоянная, μ – приведенная масса ядер молекулы. Для молекулы с $S = 0$, состоящей из разных атомов, величина K может принимать значения $K = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots$

Рассмотрим случай не синглетных термов ($S \neq 0$) с $\Lambda \neq 0$. Для молекул преимущественной LS связи (« a » случай), как уже отмечалось, имеется полный электронный момент $\Omega = \Lambda + \Sigma$. В такой молекуле сохраняется полный импульс молекулы, а вращательная энергия зависит от величины полного момента молекулы J . В этом случае полная энергия молекулы

$$\varepsilon = U_0 + \hbar \omega(v + 0,5) + BJ(J + 1), \quad (3)$$

где величина J может принимать значения $\Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots$ [3, 6, 7].

Для оценки частоты и энергии колебаний ядер $\hbar \omega$ будем рассматривать колебание как классический осциллятор с коэффициентом упругости f и массой $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$. В приближении потенциала Морзе $f = 2D_0\beta^2$. Для оценки показателя упругости f заметим, что изменение $U(r)$ на расстояниях r , сравнимых с размером молекулы “ a ”, будет порядка электронной энергии ε_e .

Таким образом, $fa^2 \approx 2\varepsilon_e$ или $f = \frac{2\varepsilon_e}{a^2} = \frac{m_e^3 e^8}{2e \hbar^6} = \frac{m_e}{2\hbar^2} \varepsilon_e^2$, частота

колебаний осциллятора равна $\omega = \sqrt{f/\mu}$. Энергия между колебательными состояниями составляет:

$$\varepsilon_v = \hbar \omega = \hbar \sqrt{\frac{f}{\mu}} = \sqrt{\frac{m_e}{2\mu}} \varepsilon_e.$$

Чем тяжелее ядра в молекуле, тем меньше величина колебательной энергии. Для ядер с числом нуклонов ~ 20 приведенная масса $\mu \approx 2 \cdot 10^4 m_e$ и колебательная энергия примерно в 100 раз меньше электронной энергии. Если принять $\varepsilon_e \approx 10$ эВ, получим $\varepsilon_v \approx 0,1$ эВ. Оценим амплитуду x_n колебаний ядер на уровне n . Энергия колебаний равна $x_n^2 f / 2 = n \varepsilon_v$. Так как $fa^2 \approx 2\varepsilon_e$, то $x_n \approx a \sqrt{n(\varepsilon_v / \varepsilon_e)}$. При

$\varepsilon_v/\varepsilon_e \approx 0,01$ амплитуда колебаний атомов на первом уровне составляет примерно $1/10$ (примерно 10^{-9} см) от равновесного расстояния между ними. Для оценки вращательной постоянной B примем расстояние между атомами в молекуле равным $r_e = 2a = \hbar^2/m_e e^2$. Тогда $B = \hbar^2/(2Mr_e^2) \approx (m_e/\mu)\varepsilon_e$. Для примера получим $B \approx 10^{-4}\varepsilon_e$. Ниже в табл. 6 приведены значения энергий колебательных квантов для некоторых двухатомных молекул.

Таблица 6. Энергии колебательных квантов для O_2 , N_2 , I_2 , H_2 и HCl

Величина	O_2	N_2	I_2	H_2	HCl
μ в ед. m_e	14690	12854	116600	918	1785
$\hbar \omega$ (кДж/моль)	18,9	28,2	2,57	52,65	35,8
$\bar{\nu} = 2\pi c/\omega$, cm^{-1}	1587	2369	216	4423	3007

В табл. 7 даны значения вращательных постоянных B для нескольких двухатомных молекул.

Таблица 7. Значения вращательных постоянных для O_2 , N_2 , I_2 , H_2 и HCl

Величина	O_2	N_2	I_2	H_2	HCl
μ в ед. m_e	14690	12854	11660	918	1785
B (кДж/моль)	0,0166	0,024	0,00052	0,71	0,126
$\bar{\nu}$, cm^{-1}	1,4	2	0,044	59,6	10,6

Теплоемкость газов. Поступательная равновесная энергия одного моля газа (в 1 моле содержится $N_A = 6 \cdot 10^{23}$ молекул) равна $\varepsilon_{TT} = 1,5kT \cdot N_A = 1,5RT$, где $R = 8,31 \cdot 10^7$ эрг·моль $^{-1}$ К $^{-1}$ – универсальная газовая постоянная. При умеренных температурах $T = 200 \div 1000^\circ$ К тепловая энергия (на один моль частиц газа) равна (2,5–12,5) кДж/моль. Теплоемкость одного моля газа, обусловленная движением молекул как целого в потоке, равна

$$C_T = \frac{dE_T}{dT} = 1,5R.$$

При тепловом равновесии вероятность нахождения частицы на колебательном уровне ν подчиняется закону Больцмана [2]:

$$P_v = \frac{\exp\left(-\frac{v\hbar\omega}{kT}\right)}{\sum_{v=0} \exp\left(-\frac{v\hbar\omega}{kT}\right)} = \exp\left(-\frac{v\hbar\omega}{kT}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right).$$

Средняя энергия колебательного движения одного моля газа, состоящего из двухатомных молекул, равна:

$$\varepsilon_{vT} = N_A \sum_v v\hbar\omega \exp\left(-\frac{v\hbar\omega}{kT}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right) = \frac{N_A \hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}.$$

Для таких молекул, как кислород, азот, хлористый водород, при умеренных температурах 200÷300 К колебательные уровни с $v > 1$ заселены слабо ($\hbar\omega/kT \gg 1$). Для тяжелых молекул (например, I_2), для которых $\hbar\omega/kT \ll 1$, вероятность нахождения молекулы на колебательном уровне v равна $P_v = (kT/\hbar\omega)\exp(-v\hbar\omega/kT)$, а средняя энергия равна $\varepsilon_{vT} = N_A kT = RT$. Теплоемкость молекулярного газа, обусловленная внутренними колебаниями молекулы:

$$C_V = \frac{d\varepsilon_{vT}}{dT} = R \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1\right)^2}.$$

Для молекулы, состоящей из легких атомов (кислород, азот) и при умеренных температурах $T < 300^\circ\text{K}$, $\hbar\omega/RT \gg 10$ и поэтому $C_v \ll C_m$. Для тяжелых молекул или для высоких температур ($\hbar\omega/RT \ll 0,1$) $C_v = R$.

Многоатомная молекула, состоящая из N молекул, имеет всего $3N$ степеней свободы. Линейная молекула (CO_2 , N_2 , O_2) имеет $3N-5$ колебательных степеней свободы, 3 поступательных и 2 вращательных степени свободы. Нелинейная молекула (NH_3 , H_2O) имеет $3N-6$ колебательных степеней свободы, 3 поступательных и 3 вращательных степени свободы. Внутреннее движение связанных атомов в молекуле можно представить в виде суперпозиции независимых $3N-6$ (или $3N-5$) собственных колебаний [4]. Поэтому суммарную теплоемкость, связанную с внутренним движением атомов в молекуле, можно представить в виде суммы теплоемкостей этих независимых осцилляторов.

При тепловом равновесии вероятность нахождения линейной молекулы на вращательном уровне K находится из соотношения:

$$P_K = \frac{\exp\left(-\frac{K(K+1)B_R}{RT}\right)}{\sum_{K=\Lambda} (2K+1)\exp\left(-\frac{K(K+1)B_R}{RT}\right)}.$$

Здесь для молекулы со спином 0 суммирование ведется от значения $K=\Lambda$. В случае молекул с преимущественной LS связью («а» – случай) суммирование ведется от значения $K = \Omega$. Энергию вращения линейной молекулы газа можно найти путем усреднения

$$\varepsilon_{RT} = \frac{\sum_{K=\Lambda} K(K+1)(2K+1)B_R \exp\left(-\frac{K(K+1)B_R}{RT}\right)}{\sum_{K=0} (2K+1)\exp\left(-\frac{K(K+1)B_R}{RT}\right)}.$$

Для большинства молекул при умеренных температурах $B_R/RT \ll 1$. Значения квантовых чисел Λ и Ω порядка 1. Поэтому суммирование можно заменить интегрированием

$$\frac{\int_0^{\infty} 2x^3 B_R \exp\left(-\frac{x^2 B_R}{RT}\right) dx}{\int_0^{\infty} 2x \exp\left(-\frac{x^2 B_R}{RT}\right) dx} = RT \frac{\int_0^{\infty} y^3 \exp(-y^2) dy}{\int_0^{\infty} y \exp(-y^2) dy} = RT.$$

Теплоемкость газа, обусловленная вращением двухатомной молекулы, равна $C_R = R$ или по $0,5R$ на каждую степень свободы вращения линейной молекулы. В случае многоатомной нелинейной молекулы (H_2O), у которой имеется 3 вращательных степени свободы, теплоемкость за счет вращения молекулы будет в 1,5 раза больше, т.е. $C_R = 1,5R$.

Средняя равновесная электронная энергия одного моля атомов или молекул

$$\varepsilon_{eT} = \frac{\sum g_i \varepsilon_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)}{\sum g_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)},$$

где суммирование идет по всем электронным состояниям с энергиями ε_i (Дж/моль), g_i – кратность вырождения электронного состояния. Теплоемкость за счет электронных уровней дается выражением:

$$C_e = \frac{d\varepsilon_{eT}}{dT} = \frac{d}{dT} \frac{\sum g_i \varepsilon_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{RT}\right)}{\sum g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{RT}\right)} = \frac{d}{dT} \left(RT^2 \frac{d}{dT} \left(\ln \sum g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{RT}\right) \right) \right).$$

Ограничиваясь только первым электронно-возбужденным состоянием, получим

$$C_e = R \frac{g_1}{g_0} \frac{\varepsilon_1^2}{(RT)^2} \exp(-\varepsilon_1 / RT).$$

В атомах галогенов низшим электронно-возбужденным состоянием атома является верхнее состояние тонкой структуры. В табл. 8 приведен вклад спин-орбитальных состояний атомов F, Cl, Br в теплоемкость при $T = 298$ К.

Таблица 8. Вклад спин-орбитального расщепления в теплоемкость атомов

Атом	Энергия ${}^2P_{1/2}$, К	g_1/g_0	ε_1/RT	C_e (кДж/моль) Расчет	C_e (кДж/моль) Эксперимент
F	581	0,5	2	2,25	1,96
Cl	1267	0,5	4,25	1,07	1,05
Br	3685	0,5	12,75	~0	0

Полная внутренняя энергия одного моля частиц равняется сумме поступательной, вращательной, колебательной и электронной энергии:

$$\varepsilon = \varepsilon_{RT} + \varepsilon_{TT} + \varepsilon_{VT} + \varepsilon_{ET}.$$

Теплоемкость газа равна $C_T = C_{VT} + C_{TT} + C_{RT} + C_{ET}$. Для таких газов, как кислород, азот, воздух, при невысоких температурах (менее 1000 К) колебательные и электронные состояния практически не вносят вклад в теплоемкость, и для них $C_T = C_{TT} + C_{RT}$. Для одноатомных газов (аргон, гелий) температурный интервал, в котором $C_T = C_{TT}$, еще больше, т.к. ближайшие электронно-возбужденные состояния расположены достаточно высоко.

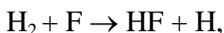
За счет взаимодействия внутри молекулы возможно взаимное перетекание энергии из одного вида в другой (кросс-конверсия). При тепловом равновесии и при умеренных температурах основной вклад в энергию молекул вносит поступательная и вращательная энергии. Однако возможны ситуации, когда заселенность колебательных или электронных состояний отличается от равновесной. Например, при поглощении частицей фотона она переходит в возбужденное колебательное или электронное состояние E^* . В этом случае количество частиц, находящихся в возбужденном состоянии, будет определяться только механизмом взаимодействия фотонов с частицей, а не тепловым равновесием. Внутренняя энергия газа увеличится на величину $dE = NE^*$. Однако по прошествии некоторого времени, которое называется временем релаксации, произойдет переход возбужденных частиц в основное состояние. Избыточная энергия dE в новом состоянии равновесия перераспределится по другим степеням свободы. Система получит новую температуру. Если избыток неравновесной энергии dE небольшой и подъем температуры по-прежнему не приводит к заселению колебательных и электронных уровней энергии, то температура газа изменится на $dT = dE/C_T$.

2. КИНЕТИКА ПРОСТЫХ РЕАКЦИЙ

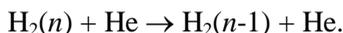
2.1. Константа скорости реакции и константа равновесия обратимых процессов

Столкновения атомов и молекул, их взаимодействие с фотонами или свободными электронами приводят к изменению их химического состава или изменению внутреннего квантового состояния. Процессами химических превращений и обмена энергией между частицами в газе занимается физико-химическая кинетика, находящаяся на стыке многих разделов химии и физики. С основными положениями физико-химической кинетики можно ознакомиться в монографиях [8, 9, 10, 11, 12].

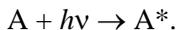
В качестве примеров химического превращения можно привести реакции:



Пример изменения внутреннего состояния – это колебательная релаксация двухатомной молекулы, т.е. переход её с колебательного уровня n на уровень $n-1$ в результате удара другой частицы:



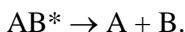
Поглощение фотона приводит к изменению внутреннего состояния частицы:



Возможен переход атома или молекулы из одного состояния в другое и без воздействия какой-либо частицы, например спонтанное излучение



Молекула может находиться в связанном состоянии, но с полной энергией выше энергии диссоциации (см. рис. 1). Тогда возможен спонтанный распад молекулы (преддиссоциация) без внешнего воздействия



Взаимодействие между атомами и молекулами в газе происходит на расстояниях, сравнимых с их размерами, т.е. порядка $r_e \approx 2 \cdot 10^{-8}$ см. Частицы находятся на этом расстоянии в течение времени столкновения $t_c \approx r_e / \langle v \rangle \approx 10^{-12}$ с. Рассмотрим в замкнутом объеме процесс взаимодействия частиц A_i , приводящий к образованию частиц B_j .



X_i – количество молей частиц A_i , участвующих в реакции, Y_i – количество молей частиц B_i продуктов реакций. X_i и Y_i называют стехиометрическими коэффициентами. Запись (4) означает, что на взаимном расстоянии порядка r_e встречается $X_1 + \dots + X_n$ частиц, взаимодействуют и образуют $Y_1 + \dots + Y_m$ новых частиц. Допустим, все частицы A равновесно распределены по всем степеням свободы. В этом случае изменение концентраций частиц (обозначим концентрации участвующих частиц через N_{Ai} , а продуктов через N_{Bj}) описывается законом действующих масс:

$$\frac{1}{X_i} \frac{dN_{Ai}}{dt} = - \frac{1}{Y_j} \frac{dN_{Bj}}{dt} = r_f = -k_f \prod N_{Ai}^{X_i}, \quad (5)$$

где r_f – скорость прямой химической реакции, k_f – константа скорости прямой реакции, которая не зависит от концентрации реагирующих веществ.

Процесс



называется обратной реакцией. Скорость обратной реакции

$$\frac{1}{X_i} \frac{dN_{Ai}}{dt} = - \frac{1}{Y_j} \frac{dN_{Bj}}{dt} = r_r = k_r \prod N_{Bj}^{Y_j},$$

где r_r – скорость обратной химической реакции, k_r – константа скорости обратной реакции. Полное изменение реагирующих частиц в прямой и обратной реакциях

$$\frac{1}{X_i} \frac{dN_{Ai}}{dt} = - \frac{1}{Y_j} \frac{dN_{Bj}}{dt} = r = r_f - r_r = -k_f \prod N_{Ai}^{X_i} + k_r \prod N_{Bj}^{Y_j}.$$

В состоянии равновесия концентрации частиц не изменяются $k_f \prod N_{Ai}^{X_i} = k_r \prod N_{Bj}^{Y_j}$, и их концентрации A_i , B_j соответствуют равновесным концентрациям. Отношение

$$K_p = k_f/k_r = \frac{\prod N_{Bj}^{Y_j}}{\prod N_{Ai}^{X_i}}$$

называется константой равновесия. Константа равновесия не зависит от исходной концентрации реагирующих частиц, а зависит только от температуры и давления. Если концентрации частиц выражать через $1/\text{см}^3$, то константа равновесия имеет размерность (см^3) в степени $\sum Y_j - \sum X_i$.

Величину константы равновесия можно вывести через значения статистических сумм исходных компонент и продуктов реакции [2]

$$K_p = V^{\sum X_i - \sum Y_j} \frac{\prod (F_{BjA})^{Y_j}}{\prod (F_{Ai})^{X_i}} \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right), \quad (7)$$

где $F = \sum g_k \exp\left(-\frac{E_k}{RT}\right)$ – статистическая сумма, в которой

суммирование (интегрирование) производится по всем состояниям частицы, ΔE – тепловой эффект реакции при $T = 0$ К, V – объем газа. Суммирование начинается с наименьшего энергетического состояния частицы.

Найдем константу равновесия в случае обмена электронной энергией между атомом и двухатомной гомоядерной молекулой



В этом процессе электронно-возбужденная молекула B_2^* отдает свою энергию атому А, переводя его в электронно-возбужденное состояние A^* . Константа равновесия реакции (8)

$$K_p = \frac{F_{A^*} F_{B_2}}{F_A F_{B_2^*}} \exp\left(\frac{\Delta \epsilon}{RT}\right),$$

где $\Delta \epsilon = \epsilon_{B_2^*} - \epsilon_{A^*}$ – разность энергий возбужденной молекулы B_2^* и атома A^* . Проведем расчет константы равновесия, когда энергия любого электронно-возбужденного уровня для каждой из частиц

существенно выше величины RT [11]. Статистическая сумма для атома A есть произведение поступательной F_t , электронной F_e и ядерной F_n статистических сумм: $F_A = F_t F_e F_n$. В монографии [2] показано, как вычисляются статистические суммы по отдельным степеням свободы. Статистическая сумма по поступательным степеням равна

$$F_t = \frac{(2\pi m_A kT)^{3/2}}{h^3} V - \text{свободы, } m_A - \text{масса атома } A, V - \text{объем;}$$

статистическая сумма по электронным состояниям, если возбужденные электронные уровни расположены значительно выше величины kT , равна $F_e = g_A$, статистическая сумма по спину ядра атома равна $F_n = (2i_A + 1)$, где i_A – спин ядра атома A . Поэтому для атома

$$F_A = F_t F_e F_n = \frac{(2\pi m_A kT)^{3/2}}{h^3} V g_A (2i_A + 1).$$

Аналогично получим, что для возбужденного атома A^* статистическая сумма равна:

$$F_{A^*} = \frac{(2\pi m_A kT)^{3/2}}{h^3} V g_{A^*} (2i_A + 1),$$

g_{A^*} – вырождение возбужденного электронного уровня атома A^* . Спин ядра и масса атомов A и A^* одинаковы.

Статистическая сумма для молекулы B_2 есть произведение поступательной, электронной, ядерной, вращательной, колебательной статистических сумм:

$$F_{B_2} = F_t F_e F_n F_v F_R.$$

$$F_t = \frac{(2\pi m_{B_2} kT)^{3/2}}{h^3} V - \text{поступательная статистическая сумма;}$$

$F_e = g_{B_2}$ – электронная статистическая сумма, где g_{B_2} – вырождение основного состояния;

$F_n = (2i_{B_2} + 1)^2$ – статистическая сумма двух ядер, где i_{B_2} – спин ядра атома B ;

$$F_R = \left(\frac{8\pi^2 I_{B_2} kT}{\xi h^2} \right) - \text{вращательная статистическая сумма;}$$

$F_v = (1 - \exp(-hv_{B_2} / kT))^{-1}$ – колебательная статистическая сумма.

I_B, ν_B – момент инерции и частота колебаний, $\xi = 2$ для молекулы с одинаковыми атомами. При различных атомах в молекуле (молекула АВ) во вращательной сумме $\xi = 1$. Поэтому для гомоядерной двухатомной молекулы

$$F_{B_2} = F_t F_e F_n F_v F_R = \\ = \frac{(2\pi m_{B_2} kT)^{3/2}}{h^3} V g_{B_2} (2i_{B_2} + 1)^2 \left(\frac{8\pi^2 I_{B_2} kT}{2h^2} \right) (1 - \exp(-hv_{B_2} / kT))^{-1}.$$

Аналогично статистическая сумма для возбужденной молекулы B_2^* :

$$F_{B_2^*} = \frac{(2\pi m_{B_2} kT)^{3/2}}{h^3} V g_{B_2^*} (2i_{B_2} + 1)^2 \left(\frac{8\pi^2 I_{B_2^*} kT}{2h^2} \right) (1 - \exp(-hv_{B_2^*} / kT))^{-1}.$$

В результате для константы равновесия обмена энергией (8) имеем

$$K_p = \frac{g_{A^*} g_{B_2}}{g_A g_{B_2^*}} \frac{(1 - \exp(-hv_{B_2^*} / kT)) I_{B_2^*}}{(1 - \exp(-hv_{B_2} / kT)) I_{B_2}} \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{RT}\right). \quad (9)$$

При равенстве моментов инерции для возбужденной и невозбужденной молекулы и $hv_{A_2} / kT \gg 1$ константа равновесия для процесса (8)

$$K_p = \frac{g_{A^*} g_{B_2}}{g_A g_{B_2^*}} \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{RT}\right).$$

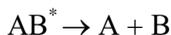
2.2. Типы реакций

Практический интерес представляют только реакции с участием не более трех частиц. Реакция, в которой участвует только одна частица с левой стороны, называется мономолекулярной реакцией, если две частицы – бимолекулярная, три – тримолекулярная. В анализе кинетики процессов (4) во многих случаях применимо понятие адиабатических состояний [11], как и при анализе

энергетических связанных состояний молекул. В адиабатическом приближении считается, что в наборе частиц $\{A_i\}$ имеется быстрая электронная подсистема и медленная подсистема, состоящая из ядер частиц набора $\{A_i\}$. Внутри каждой из частиц $\{A_i\}$, если они молекулы, ядра движутся со скоростью порядка $a\omega \approx 10^6$ см/с, где $\omega \approx 10^{14}$ с⁻¹ – частота колебаний молекулы, $a \approx 10^{-8}$ см – расстояние между ядрами в молекуле. Относительно друг друга частицы движутся со скоростью, равной примерно тепловой скорости $\langle v \rangle \approx 10^4$ см/с. Эти скорости много меньше характерной скорости электронов $v_e \approx ac = 2 \cdot 10^8$ см/с.

Как и при описании термов одной молекулы, в адиабатическом приближении вводят потенциалы $U_n(r)$, которые теперь зависят от координат всех ядер взаимодействующих частиц. Пусть $U_A(r)$ есть потенциал системы частиц А исходных реагентов, когда они находятся на далеком расстоянии друг от друга. $U_B(r)$ – потенциал системы частиц В продуктов реакции (4). Если при сближении частиц А на расстояние $\sim r_e$ с последующим разлетом частиц В потенциал $U_A(r)$ переходит непрерывно в $U_B(r)$, то такой процесс называется адиабатическим. Реакция (4) является неадиабатическим процессом, если при непрерывном изменении координат взаимодействующих частиц $U_A(r)$ невозможно перевести в потенциал $U_B(r)$ частиц В. Если же в некоторой области конфигурации частиц существует такая позиция, что параметр Мессии $2\pi a|U_A(r) - U_B(r)| / (h\langle v \rangle) \leq 1$, то реакция (4) может происходить с вероятностью ~ 1 . Все сказанное относится и к процессам обмена энергией, т.е. когда в (4) не происходит изменения химического состава частиц, а только происходит перераспределение внутренней энергии между частицами.

Мономолекулярные реакции. Примером такой реакция является реакция распада возбужденной молекулы



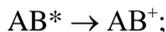
(здесь А и В сами могут состоять более чем из одного атома), исходная энергия которой больше энергии диссоциации. Возбужденная молекула может получиться при нетермическом возбуждении и при термическом. При нетермическом возбуждении молекула AB^* может образоваться в результате возбуждения фотоном ($AB + \text{фотон} \rightarrow AB^*$), электроном ($AB + e \rightarrow AB^*$), в химической реакции ($AC + B \rightarrow AB^* + C$) с последующим распадом по связи А-В. Возбужденная молекула AB^* может образоваться и в результате столкновения $A+B$.

Как пример мономолекулярного распада можно рассматривать спонтанное излучение, когда возбужденная частица переходит в более низкое энергетическое состояние с излучением фотона: $A^* \rightarrow A + h\nu$. Другим примером мономолекулярного распада является преддиссоциация. В таком процессе возбужденная молекула AB^* , находящаяся в связанном терме, спонтанно переходит из него на отталкивающий терм AB^+ и затем диссоциирует $AB^+ \rightarrow A + B$. Более часто встречается следующий случай мономолекулярного распада при термической активации молекулы. За счет ударов $AB + M \rightarrow AB^* + M$ энергия молекулы AB увеличивается. На каком-то этапе полная энергия молекулы превосходит энергию разрыва связи $A-B$, но не вся внутренняя энергия молекулы сосредоточена на связи $A-B$. Например, внутренняя энергия E молекулы CH_4 чуть большая, чем энергия связи $C-H$, может быть равномерно распределена по всем четырем связям $C-H$. Но в какой-то момент времени она скапливается на одной связи $C-H$, что приводит к распаду $CH_4 \rightarrow CH_3 + H$.

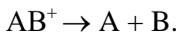
Итак, схема термического мономолекулярного распада выглядит следующим образом:
возбуждение и дезактивация



переход энергии на связь $A-B$



распад



Частота, с которой происходит распад AB^+ , имеет размерность $1/c$, и она примерно равна частоте колебаний в молекуле $\nu \approx 10^{13} \text{ c}^{-1}$. Изменение концентраций N_{AB} и N_{AB^*} по вышеописанной схеме возбуждения и распада молекулы можно описать уравнениями:

$$\begin{aligned} \frac{dN_{AB^*}}{dt} &= k_c^+ N_{AB} N_M - k_c^- N_{AB^*} N_M - \nu N_{AB^*} \\ \frac{dN_{AB}}{dt} &= -k_c^+ N_{AB} N_M + k_c^- N_{AB^*} N_M \end{aligned} \quad (10)$$

При низких давлениях $\nu \gg k_c^+ N_M, k_c^- N_M$ и $k_c^- = k_c^+ \exp(-D_{AB} / kT)$ получим

$$\frac{dN_{AB}}{dt} = -kN_{AB}, \quad k = k_c^+ N_M.$$

При высоких давлениях $v \ll k_c^+ N_M, k_c^- N_M$ и

$$k_c^- = k_c^+ \exp(-D_{AB}/kT)$$

$$\frac{dN_{AB}}{dt} = -kN_{AB}, \quad k = v \exp\left(-\frac{D_{AB}}{kT}\right).$$

При начальной концентрации молекулы $N_{AB}=(N_{AB})_0$ решение уравнений (10)

$$N_{AB}^*=(N_{AB}^*)_0 \exp(-kt), \quad N_A=N_B=(N_{AB})_0 [1-\exp(-kt)].$$

Константа равновесия процесса диссоциации двухатомной молекулы $AB \leftrightarrow B + A$ находится из отношения произведения статистических сумм атомов к статистической сумме двухатомной молекулы

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{1}{V} \frac{F_A F_B}{F_{AB}} \exp\left(\frac{\Delta E_{AB}}{RT}\right) = \\ &= \frac{g_B g_A}{g_{AB}} \left(\frac{m_B m_A}{m_{AB}}\right)^{3/2} \frac{1}{hI} \sqrt{\frac{kT}{8\pi}} \exp\left(-\frac{D_0}{RT}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{hv}{kT}\right)\right), \end{aligned}$$

где D_0 – энергия диссоциации, v – частота колебаний, I – момент инерции молекулы AB . При высоких температурах ($hv/kT \ll 1$) можно использовать выражение:

$$K_p = \frac{N_A N_B}{N_{AB}} = \frac{g_B g_A}{g_{AB}} \left(\frac{m_B m_A}{m_{AB}}\right)^{3/2} \frac{v}{I \sqrt{8\pi kT}} \exp\left(-\frac{D_0}{RT}\right), \quad (11)$$

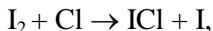
а при низких температурах ($hv/kT \gg 1$)

$$K_p = \frac{N_A N_B}{N_{AB}} = \frac{g_B g_A}{g_{AB}} \left(\frac{m_B m_A}{m_{AB}}\right)^{3/2} \frac{1}{hI} \sqrt{\frac{kT}{8\pi}} \exp\left(-\frac{D_0}{RT}\right). \quad (12)$$

Бимолекулярные реакции. Реакции или столкновения, в которых участвуют только две частицы, называются бимолекулярными. К бимолекулярным реакциям относятся реакции обмена атомами: трехцентровая бимолекулярная реакция



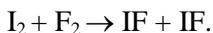
например,



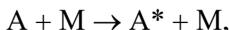
или четырехцентровая реакция



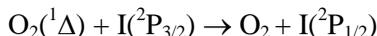
например,



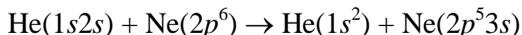
Другим примером является процесс перехода частицы в колебательное, электронное или вращательное возбужденные состояния при столкновении с частицей М:



где М может быть атомом, молекулой, электроном или ионом. В газовых смесях, в которых есть возбужденные частицы, могут протекать энергообменные реакции, в которых происходит передача электронной, колебательной или вращательной энергии от одной частицы к другой. Например, передача от электронно-возбужденного кислорода к атому йода



в активной среде кислородно-йодного лазера или передача энергии от возбужденного атома гелия к атому неона



в гелий-неоновом лазере.

Бимолекулярный процесс можно представить как



Скорость изменения концентрации частиц А, В, С, D в процессе бимолекулярной реакции

$$-\frac{dN_A}{dt} = -\frac{dN_B}{dt} = \frac{dN_C}{dt} = \frac{dN_D}{dt} = r = k_{2M}N_A N_B. \quad (14)$$

Константа скорости бимолекулярной реакции k_{2M} имеет размерность $\text{см}^3/\text{с}$. Если при $t = 0$ концентрации равны $(N_A)_0$, $(N_B)_0$, то сохраняющейся величиной будет $N_A(t) - N_B(t) = (N_A)_0 - (N_B)_0$ и уравнение (14) можно переписать в виде

$$\frac{dN_A}{dt} = -k_{2M}N_A[N_A - (N_A)_0 + (N_B)_0],$$

решением которого будет

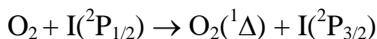
$$N_A = (N_A)_0 \frac{1 - (N_A)_0 / (N_B)_0}{\exp(k_{2M}[(N_B)_0 - (N_A)_0]t) - (N_A)_0 / (N_B)_0}.$$

При $(N_B)_0 \gg (N_A)_0$ можно получить приближенное решение $N_A = (N_A)_0 \exp[-k_{2M}(N_B)_0 t]$. Оно совпадает со скоростью изменения концентрации при мономолекулярном распаде. В этом случае говорят, что изменении концентрации N_A следует псевдопервому порядку реакции. Если $(N_B)_0 = (N_A)_0$, изменение концентрации происходит по закону

$$N_A = \frac{(N_A)_0}{1 + k_{2M}(N_A)_0 t}.$$

Например, такое изменение концентраций происходит в реакции $A+A \rightarrow C+D$.

Не всякое сближение частиц приводит к реакции. Для некоторых реакций необходимо, чтобы частицы обладали минимальной кинетической энергией E_A . Например, для передачи энергии



требуется, чтобы кинетическая энергия сталкивающихся частиц превышала разницу энергий молекулы $\text{O}_2(^1\Delta)$ и атома $\text{I}^2(\text{P}_{1/2})$. Величина E_A называется энергией активации. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия А–В от расстояния между А и В можно представить в виде потенциала, графически представленного на рис. 3.

Если частицы обладают энергией большей E_A на некотором расстоянии R_r , происходит реакция.

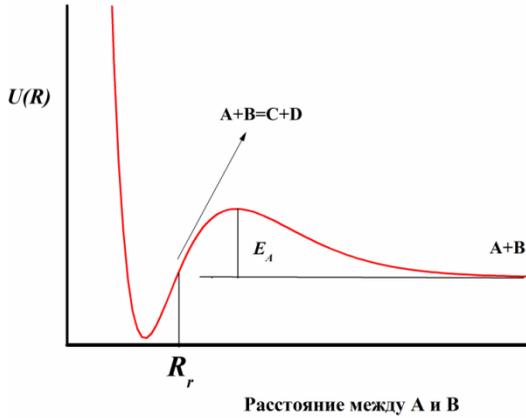


Рис. 3. Диаграмма потенциальной энергии между частицами А и В

Введем прицельное расстояния r , равное длине перпендикуляра от центра частицы В на направление вектора скорости частицы А, проведенное из её центра, как показано на рис. 4. По мере сближения частиц А и В между ними возникает взаимодействие, вектор скорости относительного движения изменяется, частицы сближаются, происходит реакция (13), а образующиеся частицы D, С разлетаются. В системе координат, покоящейся относительно частицы В, число частиц А в единице объема, движущихся в телесном угле $d\Omega$, обладающих абсолютной скоростью в диапазоне v и $v+dv$, равно

$$dN_A = N_A d\Omega \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\mu v^2}{2kT} \right) v^2 dv. \quad (15)$$

Здесь $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$ – приведенная масса пары частиц А и В, N_A – полная концентрация частиц А.

Пусть вероятность процесса (13) в этих условиях равна $P(r, v)$. Величина

$$\sigma(v) = \int 2\pi r P(r, v) dr \quad (16)$$

называется сечением реакции. Представим, что частицы А, В есть твердые шарики радиусами R_A , R_B соответственно, а реакция (13) происходит только в том случае, если прицельное расстояние не больше $R_A + R_B$, т.е. $P(r \leq R_A + R_B, v) = 1$ и $P(r > R_A + R_B, v) = 0$. Тогда

$$\sigma(v) = \pi(R_A + R_B)^2. \quad (17)$$

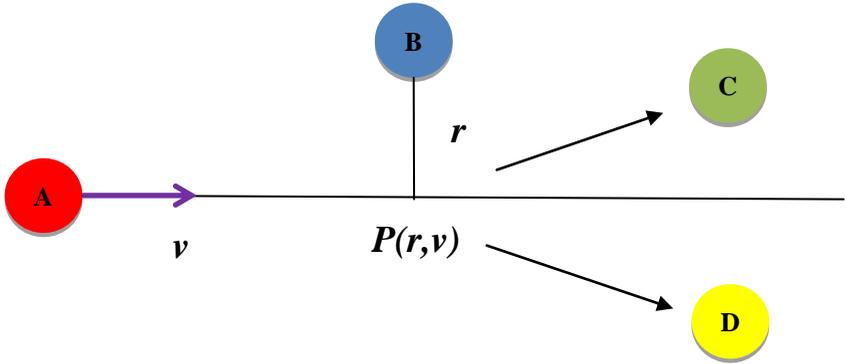


Рис. 4. Диаграмма реакции $A + B \rightarrow C + D$

Число молекул А, налетающих на частицу В в единицу времени, имеющих скорость в интервале v , $v+dv$ и диапазон прицельных расстояний r , $r+dr$, равно $2\pi r v dr dN_A$. Число столкновений $P(r, v) 2\pi r v dr dN_A$ приводит к образованию частиц D и C или исчезновению частиц А, В в единицу времени в единице объема. Так как в единице объема содержится N_B частиц сорта В, скорость реакции будет равна

$$-\frac{dN_A}{dt} = \frac{dN_C}{dt} = N_B \int_0^{\infty} P(r, v) v 2\pi r dr dN_A = N_A N_B k_{2M}, \quad (18)$$

где

$$\begin{aligned} k_{2M} &= \int_{4\pi} d\Omega \int_0^{\infty} v \sigma(v) 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\mu v^2}{2kT} \right) v^2 dv = \\ &= 2 \left(\frac{2kT}{\mu\pi} \right)^{0.5} \int_0^{\infty} \sigma(\varepsilon) \varepsilon \frac{\exp(-\varepsilon/kT)}{(kT)^2} d\varepsilon. \end{aligned} \quad (19)$$

Здесь $\varepsilon = \mu v^2/2$ – поступательная энергия взаимного движения частиц, интеграл по Ω дает значение 4π . Для частиц А, В в виде твердых шариков $\sigma(v) = \sigma_0 = \pi(R_A + R_B)^2$

$$k_{2M} = 2(R_A + R_B)^2 \sqrt{\frac{2\pi kT}{\mu}} = \pi(R_A + R_B)^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} = \sigma_0 \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}.$$

Для молекул с массой $\mu = 20$ г/моль в виде твердых шариков размера $R_A = R_B = 10^{-8}$ см, при температуре $T = 300^\circ\text{К}$ получим $k_{2M} = 7 \cdot 10^{-11}$ см³/с. Константа скорости, значение которой близко к величине 10^{-10} см³/с, называется газокинетической и будет обозначаться как $k_{\text{гк}}$. Число столкновений Z_{AB} (столкновением считается сближение частиц В с частицами А на расстояние меньше $R_A + R_B$) в единицу времени частиц А с частицами В будет равно $Z_{AB} = k_{2M}N_B$. Как уже отмечалось, для некоторых реакций требуется некоторая избыточная кинетическая энергия E_A , которая называется энергией активации. Сечение реакции для энергии сталкивающихся молекул $\varepsilon < E_A$ будет равным нулю, а для энергий частиц $\varepsilon > E_A$ можно приближенно написать $\sigma(v) = \sigma_0(1 - E_A/\varepsilon)$. Интегрирование (19) дает значение константы скорости реакции

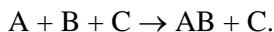
$$\begin{aligned} k_{2M} &= 2 \left(\frac{2kT}{\mu\pi} \right)^{0.5} \int_0^\infty \frac{\sigma_0(\varepsilon - E_A)}{(kT)^2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon = \\ &= 2 \left(\frac{2kT}{\mu\pi} \right)^{0.5} \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \int_0^\infty X \exp(-X) dX \end{aligned}$$

В конечном виде:

$$k_{2M} = 2\sigma_0 \left(\frac{2RT}{\pi\mu} \right)^{0.5} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right).$$

Такой вид зависимости константы скорости реакции носит название закона Аррениуса.

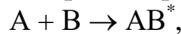
Тримолекулярные реакции. Примером тримолекулярной реакции является рекомбинация атомов



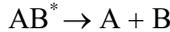
Скорость изменения концентрации частиц А и В описывается уравнением

$$-\frac{dN_A}{dt} = -\frac{dN_B}{dt} = \frac{dN_{AB}}{dt} = r = k_{3M} N_A N_B N_C.$$

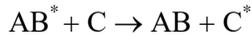
Константа реакции тримолекулярной реакции k_{3M} имеет размерность $\text{см}^6/\text{с}$, если концентрацию частиц выражать в единицах $[1/\text{см}^3]$. Процесс рекомбинации атомов $A + B \rightarrow AB$ можно представить в виде последовательных процессов. Сначала молекулы А и В подходят друг к другу на достаточно близкое расстояние и образуется комплекс AB^* , время жизни которого равно $\tau_{AB} = t_c$. Полная энергия комплекса AB^* больше, чем в стабильной молекуле АВ. За время τ_{AB} квазимолекула AB^* может столкнуться с частицей С, которая отберет от AB^* часть внутренней энергии. Если внутренняя энергия АВ окажется меньше энергии разрыва связи АВ, произойдет стабилизация и образование устойчивой молекулы АВ. В противном случае AB^* опять распадется на А и В. Таким образом, процесс рекомбинации можно представить в виде последовательности более простых реакций:



с константой скорости бимолекулярной реакции k_{2AB} ;



с константой скорости мономолекулярного распада τ_{AB} ;



с константой скорости бимолекулярной реакции k_{2AB-C} .

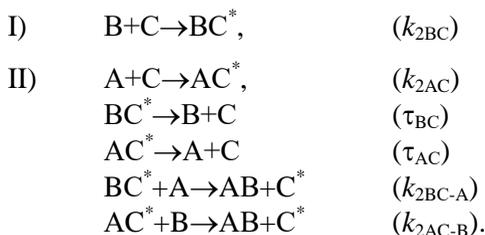
Значения k_{2AB} , k_{2AB-C} не превышают значения $10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$. Для концентраций частиц N_B , N_A , N_C меньших 10^{22} см^{-3} справедливы неравенства $N_B k_{2AB}$, $N_A k_{2AB}$, $N_C k_{2AB-C} \ll 1/\tau_{AB}$. Тогда концентрация комплексов AB^* будет равна

$$N_{AB^*} = \tau_{AB} k_{2AB} N_A N_B.$$

Скорость образования стабильных частиц АВ описывается уравнением:

$$\frac{dN_{AB}}{dt} = k_{2AB-C} N_{AB^*} N_C = \tau_{AB} k_{2AB} k_{2AB-C} N_A N_B N_C.$$

Образование устойчивой молекулы АВ может происходить также в последовательности процессов



Тогда полная скорость образования АВ будет равна

$$\begin{aligned}
 \frac{dN_{\text{AB}}}{dt} &= (\tau_{\text{AB}} k_{2\text{AB}} k_{2\text{AB-C}} + \tau_{\text{AC}} k_{2\text{AC}} k_{2\text{AC-B}} + \tau_{\text{BC}} k_{2\text{BC}} k_{2\text{BC-A}}) N_{\text{A}} N_{\text{B}} N_{\text{C}} = \\
 &= k_{3\text{M}} N_{\text{A}} N_{\text{B}} N_{\text{C}}.
 \end{aligned}$$

Полагая $k_{2\text{M}} = 10^{-10}$ см³/с и времена жизни квазимолекулы $\tau = \tau_{\text{AB}} = \tau_{\text{AC}} = \tau_{\text{BC}} = 10^{-12}$ с, получим оценку для максимального значения константы скорости тримолекулярной реакции $k_{3\text{M}} \approx 3 \cdot 10^{-32}$ см³/с. В приближении твердых сталкивающихся атомов в виде шариков одинакового радиуса $R = 10^{-8}$ см, приведенной массы $\mu = 20$ г/моль получим

$$k_{2\text{AB}} = k_{2\text{AC}} = k_{2\text{BC}} = 4\pi R^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}},$$

$$\tau_{\text{AB}} = \tau_{\text{AC}} = \tau_{\text{BC}} = 2R / \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}.$$

С учетом этого

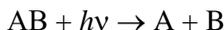
$$k_{3\text{M}} = 3 \cdot 2R \cdot (4\pi R^2)^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} = 96\pi^2 R^5 \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \approx 5 \cdot 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}.$$

Например, справочное значение константы скорости рекомбинации атомов хлора $\text{Cl} + \text{Cl} + \text{Ar} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Ar}$ при комнатной температуре $T = 298$ К равно 10^{-32} см⁶/с.

3. ОБМЕН ЭНЕРГИИ ПРИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ И АТОМНЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ

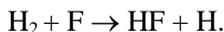
В результате энергообменного процесса (4) суммарная энергия исходных компонент и продуктов реакции сохраняется. Предположим, что система частиц (А) находилась в термодинамическом равновесии при температуре T . По всем степеням свободы (поступательной, колебательной, электронной, вращательной) заселенность состояний равновесная, в функциях распределения фигурирует одна и та же температура T . Полная энергия в продуктах реакции (В) может быть произвольным образом распределена по различным типам энергии (поступательной, колебательной, электронной, вращательной) и внутри каждого типа энергии.

Приведем ряд примеров. При фотодиссоциации двухатомной молекулы



энергия фотона $h\nu$ расходуется на разрыв связи молекулы АВ. Избыток энергии $h\nu - D_{AB}$ может переходить в поступательную энергию атомов А и В или в возбужденные состояния одного или обоих атомов. При фотодиссоциации молекулы I_2 ($D_{AB} = 1,54$ эВ) фотоном с длиной волны 488 нм ($h\nu = 2,54$ эВ) избыток равен 1 эВ. Если оба атома йода разлетаются в основном состоянии, то весь избыток энергии перейдет в кинетическую энергию атомов. Относительная скорость разлета атомов будет равна 588 м/с, что значительно превышает равновесную скорость ~ 150 м/с. Но возможен процесс, когда один из атомов йода окажется в возбужденном состоянии ${}^2P_{1/2}$ с энергией $\sim 0,94$ эВ, а кинетическая энергия осколков будет только 0,06 эВ.

Другой пример – реакция



При разрыве связи молекулы H_2 и образования молекулы HF выделяется энергия $D_{HF} - D_{H_2} = 132$ кДж/моль. Этот избыток энергии распределяется по колебательным состояниям молекулы HF в соотношении $p(0):p(1):p(2):p(3) = 0,06:0,29:1:0,63$, т.е. заселенность молекулы HF по колебательным уровням существенно неравновесная. Аналогично возможно образование продуктов с произвольным заселением вращательных уровней. В современных исследованиях

кинетики реакций большое внимание уделяется нахождению распределения энергии по продуктам реакций.

Естественно, неравновесное распределение энергии в продуктах реакции не может существовать бесконечно. Столкновение частиц между собой постепенно ведет систему в равновесное состояние с некоторой температурой T_1 , отличной от начальной температуры системы. Рассмотрим некоторые процессы релаксации и передачи энергии между частицами.

3.1. Поступательно-поступательная релаксация, Т–Т обмен

Пусть продукт (частица В) некоторой реакции образуется с кинетической энергией, значительно превышающей среднюю поступательную энергию $1,5kT$. За счет соударений частицы В с окружающими частицами она отдает им часть этой избыточной энергии. Рассмотрим простую механическую задачу о столкновении частицы В, имеющей кинетическую энергию E_B , с покоящейся частицей М [11, 12]. Из механики известно [4], что в системе отсчета, связанной с центром масс частиц, при отклонении траектории частицы В на угол ϕ от первоначальной траектории она теряет кинетическую энергию

$$dE_B = -\frac{2m_B m_M}{(m_B + m_M)^2} E_B (1 - \cos(\phi)).$$

Угол ϕ может изменяться от 0 до π при $m_B < m_M$ и от 0 до $\phi_{\max} = \pi - \arccos(m_M/m_B)$ при $m_B > m_M$.

Усреднив по углу ϕ , получим среднее значение потери энергии при столкновениях частиц В с частицами М

$$dE_B = -\frac{2m_B m_M}{(m_B + m_M)^2} E_B, \text{ при } m_B < m_M,$$

$$dE_B = -\frac{2m_B m_M}{(m_B + m_M)^2} E_B \left[1 - \frac{\sin(\phi_{\max})}{\phi_{\max}} \right] \text{ при } m_B > m_M.$$

В единицу времени происходит $\nu = k_{\text{ст}} N$ столкновений частиц В с частицами М, где $k_{\text{ст}} \approx 4 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ константа скорости газокинетических столкновений, N – концентрация М. Поэтому со временем энергия частицы В будет уменьшаться как

$$\frac{dE_B}{dt} = -\frac{2m_B m_M}{(m_B + m_M)^2} E_B v.$$

Чем больше различие в массах частиц, тем больше время поступательной релаксации. Замедление поступательной скорости тяжелых атомов йода в гелии будет дольше, чем в окружении молекул кислорода. При равномассных частицах ($m_B \approx m_M$) за время $\tau_{TT} \approx (2-3)/v$ частица практически полностью потеряет свою избыточную энергию. Таким образом, время диссипации избыточной кинетической энергии или время T–T релаксации равно примерно нескольким временам свободного пробега частиц в газе. При атмосферном давлении ($N \approx 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) время T–T релаксации $\tau_{TT} \approx 10^{-9} \text{ с}$, а при давлении 1 мм рт.ст. $\tau_{TT} \approx 10^{-6} \text{ с}$.

3.2. Вращательно-поступательная релаксация и вращательно-вращательная передача энергии, R–T, R–R обмен

Молекулы, имеющие избыточную вращательную энергию, при столкновениях с другими молекулами возбуждают их вращательные уровни или придают им дополнительную кинетическую энергию. И наоборот, частицы, имеющие избыточную кинетическую энергию, могут возбуждать вращательные состояния молекулы, с которой они сталкиваются. Превращение поступательной энергии во вращательную энергию и обратно (R–T релаксация) или передача вращательной энергии от одной молекулы к другой (R–R релаксация) можно описать механическими моделями, аналогичными модели T–T релаксации [11, 12]. Поэтому времена R–T, R–R и T–T релаксаций между собой примерно равны, т.е. $\tau_{TR} \approx \tau_{RR} \approx \tau_{TT} \approx (2-3)/v = (2-3)/(k_{ex} N)$.

3.3. Возбуждение колебаний молекулы при столкновениях с частицами, или T–V обмен

Рассмотрим возбуждение собственных колебаний жестко закрепленной двухатомной молекулы АВ при её столкновении с частицей М. Столкновение между М и АВ представляет собой сближение частиц на минимальное расстояние без образования валентной связи и последующее их отдаление друг от друга на большое расстояние. Частица М оказывает влияние на движение

атомов в молекуле АВ. В первом приближении это влияние можно описать действующей на осциллятор силой $F(R)$, зависящей от расстояния R между частицей М и центром масс молекулы АВ. Величина силы F равна нулю на больших расстояниях между М и АВ и имеет существенное значение только на расстоянии $R \approx 10^{-8}$ см, равном примерно радиусу электронной оболочки атома или молекулы. Это расстояние много меньше длины свободного пробега частиц в газах. Уравнение для амплитуды колебаний молекулы в гармоническом приближении:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \omega^2 x = F(t)/m, \quad (20)$$

где $F(t)$ – это эффективная сила, действующая со стороны частицы на осциллятор АВ, m – масса осциллятора. За начало отсчета времени $t = 0$ возьмём момент достижения наименьшего расстояния между частицами М и АВ. Процесс сближения частиц происходит в течение времени от $-\infty$ до 0, а их разлет после столкновения происходит в течение времени от 0 до $+\infty$. В качестве начальных условий для уравнения (20) примем значения $x = 0$, $dx/dt = 0$, соответствующие невозбужденному осциллятору при $t = -\infty$. Введем функцию $z = dx/dt + i\omega x$, с учетом которой получим из (20) уравнение

$$dz/dt - i\omega z = F(t)/m, \quad (21)$$

с начальным условием $z(-\infty)=0$. Решения для z :

$$z = \frac{1}{m} e^{i\omega t} \int_{-\infty}^t F(t') e^{-i\omega t'} dt'$$

и колебательной энергии осциллятора

$$\Delta E = \frac{m}{2} \left(\omega^2 x^2 + \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \right) = \frac{m}{2} / z \bar{z} = \frac{1}{2m} \left| \int_{-\infty}^{\infty} F(t') e^{-i\omega t'} dt' \right|^2. \quad (22)$$

Сила, действующая на осциллятор, очевидно, имеет максимальное значение в момент достижения наименьшего расстояния между частицами, т.е при $t = 0$, а при большом удалении частиц друг от друга сила равна нулю, т.е. при $t = \pm\infty$. Характерный интервал времени, где сила отлична от нуля, равен примерно времени

столкновения частиц t_c , т.е. в силе, действующей на осциллятор, в основном представлены частоты $\sim 1/t_c$. Аналитическая зависимость силы F от расстояния между частицами или от времени t может иметь различный вид. Интеграл в (22) по существу есть Фурье-образ действующей силы на частоте колебаний молекулы. Чем больше различие между частотами ω и $1/t_c$, тем меньше будет значение интеграла в (22). Произведение ωt_c носит название параметра Мессе. У молекулы кислорода частота колебаний в основном состоянии $\omega = 3 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Длительность столкновения между молекулами кислорода $t_c \approx 4 \cdot 10^{-8} (\text{см}) / (4 \cdot 10^4 \text{ см/с}) = 10^{-13} \text{ с}$. Значит, параметр Мессе в этом случае примерно равен $\omega t_c = 30$.

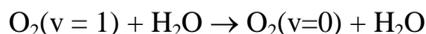
При аналитической зависимости

$$F(t) = F_0 \frac{t_c^2}{t^2 + (t_c/2)^2}$$

колебательная энергия осциллятора, найденная из (22), равняется

$$\Delta E \approx \frac{\pi^2 t_c^2 F_0^2}{8m} \exp(-\omega t_c). \quad (23)$$

Медленность V–T процесса по сравнению с T–T релаксацией подтверждается экспериментом. Например, константа скорости процесса



составляет величину всего $2 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3/\text{с}$ [11].

В квантово-механической задаче о колебательной релаксации решается задача о вероятности перехода осциллятора с уровня n на уровень m под действием силы $F(t)$. В результате получается формула для вероятности перехода $n \rightarrow m$ [11, 12]

$$P_{nm} = \left| x_{nm} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{F(t)}{\hbar} \exp\left(\frac{i(E_n - E_m)}{\hbar} t\right) dt \right|^2, \quad (24)$$

где x_{nm} – матричные элементы $\langle n|x|m \rangle$ для амплитуды осциллятора, которые для гармонического осциллятора отличны от нуля только для

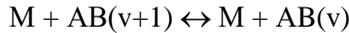
$$x_{n,n-1} = x_{n-1,n} = \sqrt{\frac{n\hbar}{2m\omega}}. \text{ Поэтому } P_{n,n-1} = nP_{10}.$$

Величина P_{10} зависит от начальной скорости, прицельного расстояния, конкретного типа электромагнитного взаимодействия, ориентации оси молекулы и т.д. При ряде допущений применима формула Ландау–Теллера [11, 12] для вероятности перехода молекулы АВ с колебательного уровня $n+1$ на уровень n в расчете на одно столкновение в ансамбле частиц, имеющих температуру T

$$P_{10} = C \exp\left(-3\left(\frac{\omega a \sqrt{\mu}}{\sqrt{2kT}}\right)^{2/3}\right). \quad (25)$$

Коэффициент C есть некая функция, слабо меняющаяся с температурой, a – расстояние, равное примерно атомному размеру 10^{-8} см, а величина $\sqrt{\frac{\mu}{2kT}}$ примерно равна относительной скорости частиц.

Константа скорости процесса релаксации колебательной энергии



будет равна $k_{v+1,v} = Z(v+1)P_{10}$, где Z – частота столкновений молекулы АВ с окружающими частицами. Согласно (7) константа равновесия этого процесса равна $\exp(\hbar \omega/kT)$. Поэтому константа скорости перехода молекулы с колебательного уровня v на уровень $v+1$ равна

$$k_{v,v+1} = k_{v+1,v} \exp\left(-\frac{\hbar \omega}{kT}\right).$$

Также известно [11, 12], что при столкновениях происходят в основном одноквантовые переходы, т.е. наиболее вероятны переходы $v \rightarrow v \pm 1$. Двухквантовые переходы $v \rightarrow v \pm 2$ имеют значительно меньшую вероятность. Релаксация колебательной энергии гомоядерных молекул должна происходить медленнее, чем гетероядерных молекул. Действительно, молекулы, состоящие из разных атомов, имеют, как правило, дипольный момент в отличие от молекул, состоящих из одинаковых атомов. Поэтому сила взаимодействия такой молекулы с налетающей частицей будет больше, чем молекулы с одинаковыми атомами. Из сказанного следует, что $\tau_{TV} \gg \tau_{TT}$, где τ_{TV} – время V-T релаксации. Как следует из формулы (25),

константа скорости колебательной релаксации уменьшается с понижением температуры.

Рассмотрим релаксацию колебательной энергии молекулы, сталкивающейся с окружающими частицами, имеющими Максвелловское распределение по скоростям с температурой T . Запишем скоростное уравнение для концентрации молекул N_v на колебательном уровне v

$$\frac{dN_v}{dt} = ZP_{10} \left\{ (v+1)N_{v+1} - \left[(v+1)e^{-\theta} + v \right] N_v + ve^{-\theta} N_{v-1} \right\},$$

где $\theta = \hbar \omega / kT$.

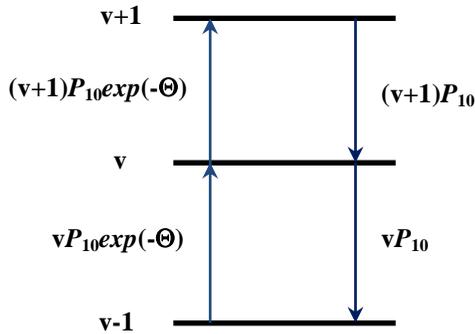


Рис. 5. Диаграмма, иллюстрирующая колебательную релаксацию в молекуле

Умножим уравнение на $v \hbar \omega$ и просуммируем по всем v . Получим скорость изменения колебательной энергии молекул в 1 см^{-3}

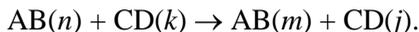
$$\frac{dE_V}{dt} = -ZP \left[E_V - e^{-\theta} E_V - N \hbar \omega \right] = -\frac{E_V - \varepsilon_{VT}}{\tau_{VT}},$$

где $\tau_{VT} = \frac{1}{ZP_{10}(1 - e^{-\theta})}$, $\varepsilon_{VT} = \frac{\hbar \omega N}{e^{\theta} - 1}$, $E_V = \sum_{n=0} \hbar \omega n N_n$.

Видно, что независимо от начального распределения молекул по уровням, колебательная энергия молекул за время $\sim \tau_{VT}$ будет иметь равновесное значение ε_{VT} .

3.4. Колебательно-колебательная релаксация, V–V обмен

При столкновении двух молекул может происходить обмен колебательной энергией между ними. Обмен колебательной энергией можно представить в виде реакции



В рамках простейшей механической модели внутренние колебания налетающей частицы приводят к появлению в силе F гармонической составляющей с частотой ω_1 , равной частоте этих колебаний. Положив в уравнении (22) действующую на осциллятор силу в виде

$$F(t) = F_0 \frac{t_c^2}{t^2 + (t_c/2)^2} \exp(i\omega_1 t),$$

и решив его, получим

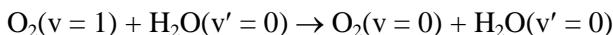
$$\frac{\Delta E}{h\omega} \approx \frac{\pi^2 t_c^2 F_0^2}{8mh\omega} \exp(-(\omega - \omega_1)t_c).$$

При стремлении ω_1 к ω параметр Мессе $|\omega - \omega_1|t_c$ падает, а вероятность возбуждения колебаний увеличивается. При равенстве частот наступает резонанс, вероятность возбуждения колебаний резко возрастает и константа скорости V–V процесса может стать сравнимой с константой скорости газокинетических столкновений. Время τ_{VV} для V–V процесса, как правило, значительно меньше времени τ_{VT} V–T процесса. Наиболее вероятны одноквантовые переходы, когда колебательный квант каждой молекулы, участвующей в V–V процессе, изменяется на 1, $|n-m| = 1$, $|k-j| = 1$, $(n-m)-(k-j) = 0$.

Высокая скорость V–V процесса по сравнению с V–T процессом прослеживается на примере дезактивации колебательно возбужденных молекул кислорода и азота. В физике земной атмосферы играет важную роль дезактивация колебательно возбужденных молекул кислорода молекулами воды. Параллельно идут два процесса: V–V обмен

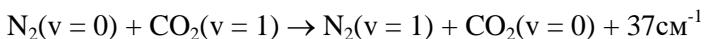


с константой скорости $5,5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$ и V–T процесс

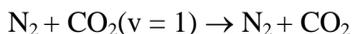


с константой скорости $2 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3/\text{с}$.

В CO₂-лазерах источником энергии являются колебательно возбужденные молекулы азота, при этом V–V обмен



идет с константой скорости $\sim 2,5 \cdot 10^{-13}$ см³/с, в то время как оценка константы скорости для V–T процесса



равна 10^{-15} см³/с.

Более быстрый V–V обмен по сравнению с V–T обменом приводит к равновесному распределению по колебательным состояниям, но где температура как параметр отличается от поступательной и вращательной температур. Для гармонического осциллятора это будет распределение Больцмана, а для ангармонического имеет место распределение Тринора [12]. Затем следует более медленный процесс V–T релаксации, в котором колебательная энергия переходит в поступательные и вращательные степени свободы. Пусть в некотором процессе образовывались колебательно возбужденные молекулы на уровне v . Колебательная энергия, приходящаяся на одну молекулу, равна $E_v = hv$. За счет столкновений этих молекул между собой происходит обмен энергией и за время τ_{VV} устанавливается Больцмановское распределение по колебательным уровням энергии. Средняя энергия, приходящаяся на одну молекулу, будет по-прежнему равна $h\nu$ или

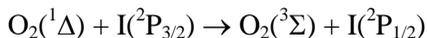
$$E_v = \nu h\nu = \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT_v}\right) - 1},$$

где T_v – колебательная температура.

В экзотермической реакции $\text{H}_2 + \text{F}$ (49,51 кДж/моль) образуются молекулы HF преимущественно на колебательном уровне $v = 2$. Соответствующая колебательная температура будет равна примерно $T_v = 15000$ К. Пусть реакция $\text{H}_2 + \text{F}$ происходит в газе с начальной температурой 300 К. Ввиду того, что $\tau_{VT} \gg \tau_{VV} > \tau_{TT}$, на временах $\tau_{TT} \ll t \ll \tau_{VT}$, молекулы HF будут находиться на колебательных уровнях при эффективной температуре 15000 К, а вращательные и поступательные степени свободы при эффективной температуре 300 К. Это обстоятельство играет важную роль в работе фтор-водородного химического лазера.

3.5. Обмен энергией электронного возбуждения, или E–E обмен

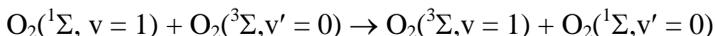
Обмен электронной энергией между частицами (атомами, молекулами) играет важную роль в физике атмосферы и газовых лазерах. Приведем примеры: энергообменный процесс



является ключевым в работе химического кислородно-йодного лазера; обмен электронной энергией в процессе



лежит в основе работы гелий-неонового лазера; энергообмен между молекулами кислорода в процессе



играет заметную роль в физике атмосферы.

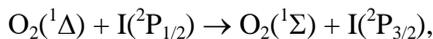
Обмен электронной энергией можно записать в виде



Энергообмен в процессе (26) происходит эффективно, когда параметр Мессе $2\pi\tau_c|E_{A^*}-E_{B^*}|/h < 1$. Во многих случаях для процесса (26) применимо правило Вигнера – сохранение суммарного спина частиц в ходе столкновения.

Обмен электронной энергией в процесс (26), когда В является молекулой, будет эффективно протекать при выполнении принципа Франка–Кондона, а именно наиболее вероятен «вертикальный переход», когда ядра молекулы В и В* находятся в точках поворота [3]. При возбуждении в реакции (26) молекула В* может оказаться в колебательно возбужденном состоянии. Время передачи электронной энергии примерно равно скорости перестройки электронов в молекуле В, которое по порядку величины равно $a/v_e \approx 10^{-16}$ с, а частицы А* и В находятся вблизи друг друга в течение времени газо-кинетического столкновения $\tau_c = 10^{-12} \div 10^{-13}$ с. Частота колебаний молекулы В примерно равна $\omega \approx 10^{14}$ с⁻¹. Так как $\omega a/v_e \ll 1$, за время электронной перестройки в молекуле В атомы в ней практически остаются на своих местах и не изменяют скорости движения. В процессе колебаний атомов в молекуле В наибольшее время они находятся в точках поворота, где их скорость равна нулю. Поэтому наиболее вероятно, что процесс (26) происходит при неподвижных ядрах в молекуле В.

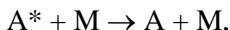
Возможны процессы передачи электронной энергии, когда взаимодействуют две электронно-возбужденные частицы с образованием одной из частиц в более высоком электронно-возбужденном состоянии $A^*+B^* \rightarrow A^{**}+B$. Примерами таких процессов являются:



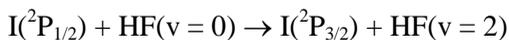
При E–E обмене между атомами избыток энергии $|E_{A^*}-E_{B^*}|$ переходит в поступательные степени свободы, и скорости разлетающихся частиц могут существенно превосходить тепловые скорости. В E–E процессах с участием молекулы избыток энергии может перейти в колебательные и вращательные степени свободы.

3.6. Дезактивация электронной энергии

Дезактивация электронно-возбужденных атомов атомами

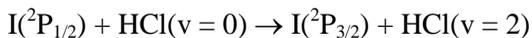


согласно теории неадиабатических переходов [8, 9, 10] должна происходить с малой вероятностью, если в параметре Мессии $2\pi\tau_c |U_{A^*}-U_A|/h$ под разницей энергий термов A^*-M и $A-M$ понимать энергию E_{A^*} . В этом случае для таких процессов $2\pi\tau_c E_{A^*}/h \gg 1$. Однако, как показывает опыт, вероятность таких процессов может быть сравнима с 1. Это объясняется тем, что в некоторой области сближения A^* с M разность энергий между термами столкновительных комплексов A^*-M и $A-M$ может оказаться существенно меньше величины E_{A^*} . Если частицей M является молекула, то электронная энергия атома A^* может передаться на колебательные уровни молекулы M . Поэтому молекулы более эффективно тушат электронное возбуждение, чем атомы. При выполнении условия резонанса, когда разность электронной энергии A^* и колебательной энергии молекулы M сравнима с тепловой энергией kT , вероятность процесса $A^*+M \rightarrow A+M(\nu)$ существенно выше, чем при его отсутствии. Например, реакция передачи электронной энергии от атома йода $I(^2P_{1/2})$ к молекуле HF в процессе



имеет константу скорости $3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$. В этом процессе разность энергий возбужденных частиц 1,6 кДж/моль, которая меньше тепловой энергии $RT = 2,5 \text{ кДж}$.

Для E–V процесса



разность энергий 23 кДж/моль $\gg RT$. Несмотря на то, что эта реакция более экзотермична по сравнению с предыдущей, её скорость в 1000 раз медленнее.

В целом, процесс релаксации возбужденных состояний атомов и молекул можно представить следующим образом. Равновесные распределения по скоростям частиц и по вращательным состояниям устанавливаются за самое короткое время за счет T–T и R–T процессов. Внутри этих состояний образуются равновесные распределения с некоторым значением температуры T . В однотипных молекулах в результате быстрой резонансной V–V передачи энергии устанавливается равновесное заселение по колебательным уровням с некоторым значением температуры T_V . Если $T_V > T$, энергия с колебательных состояний стекает во вращательные и поступательные степени свободы за счет более медленных процессов V–R, T процессов. При этом значения T и T_V приближаются друг к другу. Избыточная энергия электронно-возбужденных частиц переходит в V, R и T состояния за счет E–E, E–V, E–R и E–T процессов. При этом наиболее быстро протекают E–V и E–E резонансные процессы. В конечном итоге температуры для всех степеней свободы сравниваются, и устанавливается новое равновесное состояние.

3.7. Дезактивация возбужденных частиц на стенке

Столкновение атомов и молекул с поверхностями твердых тел и жидкостей приводит к ряду физико-химических процессов. Не рассматривая возможность химических реакций на поверхности, при столкновении возможно следующее:

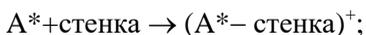
1) при контакте с поверхностью частица не образует никакого промежуточного связанного состояния с молекулами поверхности и сразу после удара возвращается в газ;

2) при контакте частицы с поверхностью её кинетическая энергия отдается молекулам стенки и она образует с ними слабую Ван-дер-Ваальсову связь. Затем за счет тепловой энергии она может преодолеть эту энергию связи и оторваться от поверхности;

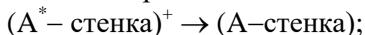
3) возможен и вариант без химической реакции, когда при столкновении частица теряет кинетическую энергию и образует сильную Ван-дер-Ваальсову связь с молекулами поверхности. При этом тепловая энергия значительно меньше энергии отрыва частицы, происходит адсорбция, конденсация или абсорбция.

Если в процессах 1) и 2) частица до контакта с поверхностью находилась в возбужденном состоянии, то в ходе столкновения она может потерять энергию возбуждения. Такие явления могут происходить при столкновениях возбужденных атомов и молекул на поверхности аэрозолей, капель и льда в верхних слоях атмосферы. В лабораторных установках такие столкновения происходят на поверхностях газопроточных каналов. В процессе 1) вероятность дезактивации электронно- или колебательно-возбужденных частиц должна быть очень мала, т.к. параметр Мессе для таких процессов $\gg 1$, [13]. К явлениям по варианту 3) относится конденсация паров воды на холодных поверхностях. Если частица проникает далее внутрь конденсированной фазы (жидкости), то говорят об абсорбции газов. Типичным процессом абсорбции является растворение газа жидкостью, например, растворение углекислого газа из атмосферы поверхностью океана.

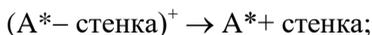
Рассмотрим дезактивацию электронно- или колебательно-возбужденных частиц в процессе 2), который схематично можно представить в виде последовательности элементарных актов: возбужденная частица приходит в контакт с поверхностью и отдает ей избыточную кинетическую энергию в процессе



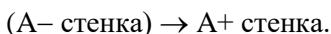
дезактивация частицы A на поверхности



отрыв возбужденной частицы от поверхности



отрыв невозбужденной частицы от поверхности



Допустим, что все места на поверхности пригодны для прилипания частицы. Обозначим через v_a частоту колебаний частицы A^* на поверхности. Вероятность её отрыва в единицу времени от поверхности равна $v_a \exp(-q/RT)$, где q есть энергия связи частицы с поверхностью, T – температура поверхности. Вероятность процесса $(A^* - \text{стенка})^+ \rightarrow (A - \text{стенка})$ дезактивации частицы на поверхности в единицу времени обозначим через v_{des} . Поверхностная плотность n_a^W связанных частиц A^* находится из баланса потоков на и от поверхности

$$\frac{\langle v \rangle}{4} n_a = v_a \exp\left(-\frac{q}{RT}\right) n_a^W + v_{des} n_a^W, \quad (27)$$

а вероятность дезактивации частиц A^* на поверхности будет равна отношению потока частиц A от поверхности к потоку частиц A^* к поверхности

$$\alpha = \frac{\frac{\langle v \rangle}{4} n_a - v_a \exp\left(-\frac{q}{RT}\right) n_a^W}{\frac{\langle v \rangle}{4} n_a} = \frac{v_{des}}{v_a \exp\left(-\frac{q}{RT}\right) + v_{des}}.$$

С понижением температуры вероятность дезактивации возбужденных частиц должна расти, и в пределе $T \rightarrow 0$ она стремится к $\alpha \rightarrow 1$. Ниже, в табл. 9, представлены экспериментально измеренные значения вероятности дезактивации молекул $N_2(v = 1)$ и $O_2(^1\Sigma)$ на поверхности при различных температурах.

Таблица 9. Экспериментально измеренные значения α для молекул $N_2(v = 1)$ и $O_2(^1\Sigma)$ на поверхности при $T = 300$ К и 500 К

$T, \text{ К}$	300	500
α для $N_2(v = 1)$ на стекле	$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}
α для $O_2(^1\Sigma)$ на кварце	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$

4. ГОМОГЕННАЯ КОНДЕНСАЦИЯ

Прилипание частиц из газа к поверхности и рост из них новой фазы называется конденсацией. Из термодинамики известно, что новая конденсированная фаза из частиц атомов (молекул) A образуется, когда давление их паров превышает давление насыщенных паров. Плотность потока частиц на уже сформированную поверхность (капли, пыль, стенки) равна $\frac{\langle v \rangle}{4} n_a \alpha$, где значение коэффициента конденсации α вблизи точки фазового перехода близко к 1 [14]. Если газ не имеет никаких вкраплений в виде капель, пыли и не контактирует с иной поверхностью, конденсация частиц A происходит путем последовательного роста кластеров A_n



Процессами коагуляции типа A_n+A_m на начальной стадии формирования капель можно пренебречь, т.к. их концентрация много меньше концентрации самих атомов A .

При равновесии количество поглощаемых каплей частиц A равно количеству испаряемых частиц ($A_{n-1}+A \leftrightarrow A_n$). Это условие выполняется, если парциальное давление частиц A между каплями равно насыщенному давлению. В небольшом диапазоне температур давление насыщенных паров любого вещества можно представить в виде [1, 2, 14]:

$$P_s(r, T) = P_0 \exp\left(-\frac{q_r}{kT}\right) = P_0 \exp\left(-\frac{q}{kT}\right) \exp\left(\frac{2\sigma m_A}{\rho r kT}\right) = P_{s0} \exp\left(\frac{r_e}{r}\right), \quad (28)$$

где m_A (кг) – масса молекулы A , σ (Дж/см²) – коэффициент поверхностного натяжения, ρ – плотность конденсированной фазы, $r = a(n)^{1/3}$ – радиус кластера (капли), a (м) – расстояние между частицами в капле, n – число частиц A в капле, $P_{s0} = P_0 \exp\left(-\frac{q}{kT}\right)$ – насыщенное давление над плоской поверхностью, q (Дж/молекула) – удельная теплота испарения, $r_e = \left(\frac{2\sigma m_A}{\rho kT}\right)$.

При $r \rightarrow \infty$ выражение (28) переходит в формулу Клапейрона–Клаузиуса для давления насыщенных паров над плоской поверхностью. Можно сказать, что удельная теплота перехода молекулы из капли в газ равна величине $q - \frac{2\sigma V_a}{r}$, где V_a – объем, приходящийся на молекулу в конденсированной фазе (для воды $V_a \approx 3 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$). Величина $\frac{2\sigma V_a}{r q_0}$ равна дефициту энергии связи

молекулы на поверхности капли по сравнению с энергией связи на поверхности бесконечного радиуса. При температуре 300 К для воды ($\sigma = 75 \text{ дин/см}$, $\rho = 1 \text{ г/см}^3$, $m_A = 3 \cdot 10^{-23} \text{ г}$) $r_e \approx 10^{-7} \text{ см}$ или 10 \AA , что соответствует примерно капле с числом молекул воды $n \approx 100$. Как видно из (28), для капель меньшего размера равновесие наступает при более высоком давлении частиц А.

Если при температуре T парциальное давление P_A частиц А меньше насыщенного давления P_{s0} , то конденсация наблюдаться не будет, даже при наличии посторонних частиц пыли. При давлении частиц А такого, что $P_A > P_{s0}$ и при наличии в объеме газа посторонних частиц В радиуса

$$r > r_e \ln \left(\frac{P_A}{P_{s0}} \right)$$

частицы А будут на них конденсироваться до тех пор, пока не наступит новое равновесие $(P_A)_1 = P_s(r_1)$. При этом радиус частицы В вырастет до значений r_1 , а новое давление $(P_A)_1$ будет меньше первоначального давления P_A .

Рассмотрим случай $P_A > P_{s0}$ в отсутствие посторонних частиц пыли и ионов. Для частиц А нет поверхности, куда бы они могли прилипнуть. Но в объеме газа постоянно происходят процессы



и статистически возможно появление капель с таким числом частиц А, что для них будет выполняться условие

$$r \geq r_e \ln \left(\frac{P_A}{P_{s0}} \right).$$

Знак равенства соответствует критическому размеру зародыша

$$r_c = \frac{2\sigma m_A}{\rho k T \ln \left(\frac{P_A}{P_{s0}} \right)} = \frac{r_e}{\ln \left(\frac{P_A}{P_{s0}} \right)}. \quad (28)$$

При появлении капель с $r > r_c$ они будут расти в размерах до тех пор, пока не наступит равновесие $(P_A)_1 = P_s(r_1)$.

Основная задача гомогенной конденсации состоит в нахождении скорости образования капель с критическим размером. Термодинамическая теория кинетики конденсации пересыщенных паров дает для скорости образования капель J критического размера в единице объема [14]

$$J \left[\frac{1}{\text{см}^3 \text{с}} \right] = \left(\frac{2\sigma m_A}{\pi} \right)^{0.5} \left(\frac{P_A}{kT} \right)^2 \frac{\alpha}{\rho} \exp \left(- \frac{4\pi r_c^2 \sigma}{3kT} \right). \quad (29)$$

Величина J зависит как квадрат концентрации частиц А. Из (28) видно, что с увеличением отношения P_A/P_{s0} критический размер уменьшается. Очевидно, что вероятность и скорость образования зародышей меньшего размера более высокая, что видно из формулы (30). Образование зародышей ведет к падению концентрации частиц А. За образованием зародышей критического размера следует их рост за счет налипания на них частиц А, и парциальное давление частиц А в газе падает еще сильнее. Из-за падения отношения P_A/P_{s0} скорость образования новых капель резко падает, и основная убыль частиц А происходит за счет их прилипания к каплям, образовавшимся на начальном этапе. Явление конденсации происходит в природных условиях (туман, облака), в технических устройствах: теплообменниках, сверхзвуковых газовых потоках. Оценки показывают, что для паров воды при $P_A = 10$ Па, $T = 214$ К, $r_c = 6,2 \cdot 10^{-8}$ см скорость образования капель составит $J = 2600$ ($\text{с}^{-1} \text{см}^{-3}$).

В сверхзвуковых газопоточных лазерах образование капель из активных частиц (в газодинамических лазерах это молекулы CO_2 , в кислородно-йодных лазерах это молекулы йода) приводит к уменьшению коэффициента усиления и увеличению потерь излучения из-за рассеяния света на каплях. При образовании конденсированной фазы происходит выделение теплоты фазового перехода, которое приводит к росту температуры и торможению сверхзвукового потока, а при некоторых условиях в сверхзвуковом потоке это приводит к образованию ударной волны [15, 186]. В газопоточных газовых лазерах это ведет к резкому уменьшению зоны усиления света и увеличению зоны его поглощения. Таким образом, возможность возникновения такой ситуации необходимо принимать во внимание при проектировании газопоточных лазерных систем.

5. РАДИАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ГАЗАХ

5.1. Взаимодействие атомов и молекул с фотонами

Во многих природных явлениях и технических устройствах важную роль играют процессы с участием фотонов. Обозначим возбужденную частицу символом A^* , а в нижележащем состоянии символом A , фотон символом $h\nu$. Некоторые процессы взаимодействия фотонов и частиц, которые играют наиболее важную роль в природных явлениях и технических устройствах, представлены в табл. 10.

Таблица 10. Типы радиационных процессов

№	Реакция	Процесс
1	$A^* \rightarrow A + h\nu$	Спонтанное испускание
2	$A + h\nu \rightarrow A^*$	Поглощение
3	$A^* + h\nu \rightarrow A + 2h\nu$	Индукцированное испускание
4	$A^* + A^* \rightarrow A + A + h\nu$	Столкновительно-индуцированное испускание
5	$A + A + h\nu \rightarrow A^* + A^*$	Столкновительно-индуцированное поглощение
6	$A^* + M \rightarrow A + M + h\nu$	Столкновительно-индуцированное излучение
7	$A + M + h\nu \rightarrow A^* + M$	Столкновительно-индуцированное поглощение
8	$A + h\nu_1 \rightarrow A^* + h\nu_2$	Стоксовое комбинационное рассеяние, $\nu_1 > \nu_2$
9	$A^* + h\nu_2 \rightarrow A + h\nu_1$	Антистоксовое комбинационное рассеяние, $\nu_1 > \nu_2$
10	$A + h\nu_1 + h\nu_2 \rightarrow A^* + 2h\nu_2$	Вынужденное стоксово комбинационное рассеяние, $\nu_1 > \nu_2$
11	$A^* + h\nu_1 + h\nu_2 \rightarrow A + 2h\nu_1$	Вынужденное антистоксово комбинационное рассеяние, $\nu_1 > \nu_2$
12	$A + h\nu_1 + h\nu_2 \rightarrow A^*$	Двухфотонное поглощение

Реакции с участием фотонов могут инициировать последовательности вторичных химических реакций, например, вслед за поглощением может последовать мономолекулярный распад в виде

диссоциации $AB^* \rightarrow A + B$. Константу скорости спонтанного перехода A_{21} (процесс 1 в табл. 10) называют коэффициентом Эйнштейна. Спонтанное излучение содержит целый набор частот электромагнитного поля, сосредоточенный вблизи частоты $\nu_0 = \Delta E/h$, где $\Delta E = E_2 - E_1$ – разность энергий между состояниями A^* и A . Даже в случае покоящейся частицы без внешнего на неё воздействия другими частицами излучаемые фотоны содержат некоторый спектр частот. Действительно, как следует из принципа неопределенности, частота испускаемых фотонов должна иметь разброс значений $\delta\nu \approx A_{21}/(2\pi)$. Движение излучающей частицы и её взаимодействие с другими частицами дают дополнительный вклад в спектральное распределение.

Спектральную плотность фотонов при спонтанном излучении обозначим функцией $q(\nu)$. Выберем функцию $q(\nu)$ так, чтобы выполнялось условие нормировки

$$\int_0^{\infty} q(\nu) d\nu = 1. \quad (30)$$

Область частот, где $q(\nu)$ не равно нулю, называется спектральной полосой линии перехода. Для атома, не находящегося в магнитном или электрическом поле, спонтанное излучение изотропно, т.е. атом излучает равновероятно в любом направлении. Отдельная молекула может излучать свет не изотропно. Например, при колебаниях линейной молекулы излучение происходит преимущественно в направлении, перпендикулярном оси молекулы. Но в газах, где ориентация множества молекул равновероятна, спонтанное излучение в целом изотропно. Скорость радиационного распада $A^* \rightarrow A + h\nu$ при испускании фотона в частотный интервал $(\nu, \nu + d\nu)$ в направлении l в телесный угол $d\Omega$ равна

$$\left(\frac{dN_2}{dt} \right)_{\nu, l}^{spon} = - \left(\frac{dN_1}{dt} \right)_{\nu, l}^{spon} = -N_2 A_{21} q(\nu) d\nu (d\Omega/4\pi). \quad (31)$$

Интегрирование (32) по всем частотам и направлениям излученного фотона дает полную скорость изменения концентраций N_1, N_2 за счет спонтанного излучения

$$\frac{dN_2}{dt} = - \frac{dN_1}{dt} = -A_{21} N_2. \quad (32)$$

Характерное время жизни верхнего состояния $\tau_s=1/A_{21}$.

При индуцированном излучении (процесс 3, табл. 10) внешнее электромагнитное поле вызывает переход частицы из состояния 1 в состояние 2. Согласно принципам квантовой электродинамики [167, 18], образующийся квант электромагнитного поля полностью тождественен кванту, вызвавшему переход (по частоте ν и по направлению импульса). Скорость процесса

$$A^* + h\nu \rightarrow A + 2h\nu,$$

при котором образуется второй фотон в интервале частот $\nu, \nu + d\nu$, распространяющийся в направлении l в телесном угле $d\Omega$, пропорциональна плотности фотонов $n(\nu, \Omega)$ (размерность $[\text{с}\cdot\text{рад}/\text{см}^3]$)

$$\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_{\nu, l}^{emis} = -\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{\nu, l}^{emis} = -K_{R2}N_2 \cdot n(\nu, \Omega) d\nu d\Omega. \quad (33)$$

Процесс поглощения фотонов ($A + h\nu \rightarrow A^*$), распространяющихся в направлении l в телесном угле $d\Omega$ в интервале частот $\nu, \nu+d\nu$, ведет к изменению концентрации частиц A

$$\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_{\nu, l}^{abs} = -\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{\nu, l}^{abs} = -K_{R1}N_1 \cdot n(\nu, \Omega) d\nu d\Omega, \quad (34)$$

где $K_{R2}(\nu)$, $K_{R1}(\nu)[\text{см}^3/\text{с}]$ – константы скорости вынужденных радиационных переходов, $\sigma_R(\nu) = K_R(\nu)/c$ $[\text{см}^2]$ – сечение радиационного перехода, c – скорость света. Обычно используют коэффициент Эйнштейна для индуцированного испускания и поглощения $B_{21}(\nu) = K_{R2}h\nu$ и $B_{12}(\nu) = K_{R1}h\nu$ с размерностью $[\text{см}^3 \text{Дж}^{-1} \text{с}^{-1}]$. Плотность фотонов $n(\nu, \Omega)$ связана со спектральной интенсивностью излучения соотношением $c \cdot h\nu \cdot n(\nu, \Omega) = I(\nu, \Omega)$. В квантовой электродинамике показано [168], что

$$K_R = K_{R2}(\nu) = \frac{g_1}{g_2} K_{R1}(\nu) = c \frac{\lambda^2 A_{21} q(\nu)}{8\pi},$$

где g_1 и g_2 – вырождение уровней 1 и 2 соответственно. Тогда радиационное сечение равно

$$\sigma_R = \frac{\lambda^2 A_{21} q(\nu)}{8\pi} = \sigma_0 q(\nu),$$

где $\sigma_0 = \frac{\lambda^2 A_{21}}{8\pi}$.

Под действием внешнего излучения изменение концентраций A и A^* находится суммированием (33)–(34)

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt} = & -\frac{g_2}{g_1} N_1 \int_{4\pi} d\Omega \int_0^\infty n(\nu, \Omega) K_R(\nu) d\nu + \\ & + N_2 \int_{4\pi} d\Omega \int_0^\infty n(\nu, \Omega) K_R(\nu) d\nu + N_2 A_{21} \end{aligned} \quad (35)$$

Пусть теперь внешнее излучение имеет строго определенную частоту ν_L и распространяется в направлении l в узком интервале телесных углов: $n(\nu) = n_L \delta(\nu - \nu_L) \delta(l)$. Интегрируя (35), получим

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt} = c\sigma_R(\nu_L) \left(N_2 - \frac{g_2}{g_1} N_1 \right) n_L + N_2 A_{21}. \quad (36)$$

Для излучения со спектральной плотностью $n(\nu)$, распространяющегося в направлении l в телесном угле $d\Omega$ проходящего слой газа толщиной dl , изменение плотности фотонов в направлении l будет описываться уравнением

$$\begin{aligned} c \frac{dn(\nu)}{dl} d\Omega d\nu = & - \left(\frac{dN_2}{dt} \right)_{\nu l} = \\ = c\sigma_R(\nu_L) & \left(N_2 - \frac{g_2}{g_1} N_1 \right) n_L d\Omega d\nu + \frac{q}{4\pi} N_2 A_{21} d\Omega d\nu \end{aligned}$$

Умножив на $h\nu c$, разделив на $d\Omega$ и $d\nu$, получим уравнение для интенсивности $I(\nu, \Omega) = n(\nu, \Omega) \cdot c \cdot h\nu$

$$\frac{dI(\nu)}{dl} = I(\nu) \sigma_R \left(N_2 - \frac{g_2}{g_1} N_1 \right) + \frac{N_2 A_{21} q(\nu) h\nu}{4\pi}. \quad (37)$$

Величину

$$G = \sigma_R \left(N_2 - \frac{g_2}{g_1} N_1 \right) \quad (38)$$

называют коэффициентом усиления ($G > 0$) или ослабления ($G < 0$) света. При $G > 0$ величину

$$\Delta N = \left(N_2 - \frac{g_2}{g_1} N_1 \right)$$

называют плотностью инверсной заселенности. При термодинамическом равновесии

$$N_2 = \frac{g_2}{g_1} N_1 \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) < \frac{g_2}{g_1} N_1$$

система поглощает свет, т.к. $G < 0$. Если термодинамическое равновесие нарушено (как имеет место в лазерах) и $N_2 > \frac{g_2}{g_1} N_1$, имеет место усиление света.

Пусть уровень 1 есть самое низкое энергетическое состояние частицы. При очень низких температурах, когда $N_2 \ll \frac{g_2}{g_1} N_1$ и все частицы находятся в нижнем состоянии ($N_1 = N$), излучение в направлении ℓ ослабляется согласно уравнению

$$\frac{dI(\nu)}{d\ell} = -I(\nu) \sigma_R(\nu) \frac{g_2}{g_1} N, \quad (39)$$

решение которого называется законом Бера:

$$I(\nu, L) = I_0(\nu) \exp\left(-\sigma_R(\nu) \frac{g_2}{g_1} NL\right),$$

где L – толщина слоя газа. Измерив экспериментально зависимость $I(\nu, L)/I_0(\nu)$ от частоты прошедшего через слой газа излучения, можно определить радиационное сечение

$$\sigma_R(\nu) = \frac{g_1}{g_2 LN} \ln \left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu, L)} \right). \quad (40)$$

Проинтегрировав (40) по частоте ν , можно определить вероятность спонтанного излучения перехода

$$A_{21} = \frac{8\pi}{\lambda^2} \left(\int_0^{\infty} \frac{g_1}{g_2 LN} \ln \left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu, L)} \right) d\nu \right)^{-1}. \quad (41)$$

Используя соотношение (42), можно определить величину A_{21} , измерив спектральную зависимость ослабления излучения средой, состоящей из частиц А.

Величины вероятности «спонтанного» излучения и радиационного сечения в процессах индуцированных столкновениями (4–7, табл. 10) пропорциональны концентрации N_M ударяющих частиц

$$A_{21} = K_M N_M, \quad \sigma_R = \frac{\lambda^2 K_M N_M q(\nu)}{8\pi},$$

где K_M – константа скорости второго порядка.

5.2. Вероятности радиационных процессов

Для большинства практически интересных случаев достаточно ограничиться рассмотрением электрического дипольного, магнитно-дипольного и электрического квадрупольного излучения частиц. Согласно квантовой электродинамике [5, 168] вероятности спонтанных переходов определяются формулами: для электрических дипольных переходов

$$A_d = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} |d_{12}|^2;$$

магнитно-дипольных переходов

$$A_m = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} |m_{12}|^2;$$

электрических квадрупольных переходов

$$A_Q = \frac{\omega^5}{15\hbar c^5} |Q_{12}|^2,$$

где d_{12} , Q_{12} , m_{12} – матричные элементы электрических дипольного и квадрупольного, магнитно-дипольного моментов.

Сделаем численную оценку вероятностей, например, для длины волны излучения $\lambda = 1 \mu\text{м}$ ($\omega = 1,88 \cdot 10^{15}$ рад/с), полагая $d \approx ae$, $m \approx aev/c \approx aea$, $Q \approx a^2e$, где $a \approx 10^{-8}$ см – размер частицы, $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ (СГС), $\alpha = 1/137$ – постоянная тонкой структуры. В результате $A_d \approx 10^8 \text{ с}^{-1}$, $A_m \approx A_d(\alpha)^2 \approx 10^3 \text{ с}^{-1}$ и $A_Q \approx 10 \text{ с}^{-1}$. Наиболее высокое значение коэффициента A_{21} достигается для дипольных переходов. Для перехода $2 \rightarrow 1$ некоторые матричные элементы d_{12} , Q_{12} , m_{12} могут оказаться тождественно равными нулю. Метастабильными электронно-возбужденными уровнями называются такие уровни, из которых нет дипольных переходов на нижние электронные уровни. Обычно это первые электронно-возбужденные уровни атомов и молекул. Ненулевое значение матричного элемента возможно только при определенном соотношении между квантовыми числами уровней 2 и 1, которые называются правилами отбора.

Перечислим некоторые правила отбора для оптических переходов в атомах и молекулах [3, 5, 7, 168].

Атомы с LS связью. Эти правила отбора применимы для большинства атомов.

Дипольные переходы, $d_{12} \neq 0$. Состояния 1 и 2 должны иметь разную четность. Изменения полного момента $|J_2 - J_1| = 0, 1$; $J_1 + J_2 \geq 1$; орбитального момента $|L_2 - L_1| = 0, 1$; $L_1 + L_2 \geq 1$; изменение спина $|S_2 - S_1| = 0$. В частности, нет дипольного перехода между состояниями тонкой структуры, так как они имеют одинаковую четность.

Магнитно-дипольные переходы, $m_{12} \neq 0$. Состояния 1 и 2 должны принадлежать одной конфигурации $\{n_i, l_i\}$. Изменения полного момента $|J_2 - J_1| = 0, 1$; $J_1 + J_2 \geq 1$; орбитального момента $L_2 - L_1 = 0$; изменение спина $S_2 - S_1 = 0$. Таким образом, такие переходы возможны только между состояниями тонкой структуры. В частности, между состояниями сверхтонкой структуры с разными значениями F возможны только магнитно-дипольные переходы.

Квадрупольные переходы $Q_{12} \neq 0$. Состояния 1 и 2 должны иметь одинаковую четность. Изменения полного момента $|J_2 - J_1| = 0, 1, 2$; $J_1 + J_2 \geq 2$; орбитального момента $|L_2 - L_1| = 0, 1, 2$; $L_1 + L_2 \geq 2$; изменение спина $|S_2 - S_1| = 0$.

Двухатомные молекулы. В большинстве двухатомных молекул, пребывающих в устойчивом состоянии в газовой фазе при умеренных температурах, радиационный переход из основного состояния в первое возбужденное состояние происходит под действием фотонов с энергией более 2 эВ. Небольшое число молекул имеет энергию первого электронно-возбужденного состояния ниже 2 эВ. К таким молекулам относятся молекулы галогенов (I_2 , Br_2 , Cl_2), интергалогенов (ICl , $BrCl$), молекула кислорода. Поэтому, например, земная атмосфера практически прозрачна в видимой области спектра, но сильно поглощает ультрафиолетовое излучение. Учитывать радиационные переходы в электронно-возбужденные состояния молекул в равновесных системах при обычных температурах приходится редко. В технических устройствах (газоразрядные трубки, некоторые лазеры), где газовая среда существенно неравновесная, роль электронно-возбужденных состояний в радиационных процессах может быть существенной.

Ограничимся правилами отбора в двухатомных молекулах только для дипольных переходов.

Вращательные переходы внутри одного электронного терма без изменения колебательного кванта: двухатомные гомоядерные молекулы (O_2 , N_2) не имеют дипольного излучения. Гетероядерные молекулы (HF , HCl) обладают ненулевым дипольным моментом. Разрешены спонтанные переходы с изменением вращательного числа $J_2 - J_1 = +1$.

Колебательно-вращательные переходы внутри одного электронного терма: разрешены спонтанные дипольные переходы с изменением колебательного числа $v - v' = 1$. Возможные изменения полного момента молекулы $K_2 - K_1 = +1$ (*R*-ветвь), $K_2 - K_1 = -1$ (*P*-ветвь) для молекул с нулевым полным электронным моментом ($\Omega = 0$). Если $\Omega \neq 0$, дополнительно возможен переход $K_2 - K_1 = 0$ (*Q*-ветвь).

Электронно-колебательно-вращательные переходы для двухатомных молекул: при излучении молекулы с уровня 2 с набором электронных квантовых чисел E , колебательных v и вращательных K (E_2 , v , K_2) с переходом на уровень 1 с набором (E_1 , v' , K_1) примерно соблюдается принцип Франка–Кондона: возможны только вертикальные переходы, как показано на рис. 6. При этом изменение $v - v'$ может быть любым.

- Полный момент молекулы J при дипольном излучении может измениться на величину $J_2 - J_1 = +1$ (P -ветвь), -1 (R -ветвь) и 0 (Q -ветвь). Переход $J_2 = 0 \rightarrow J_1 = 0$ запрещен.
- Проекция Λ электронного орбитального момента на ось молекулы может измениться только на $0, +1, -1$.
- Полный спин молекулы не изменяется.

Далее правила отбора конкретизируются для молекул с LS связью (случай a) и без неё (случай b). Дополнительные запреты на радиационные переходы встречаются в случае гомоядерных молекул. Более подробно с правилами отбора можно познакомиться в монографиях [3, 6, 7, 168].

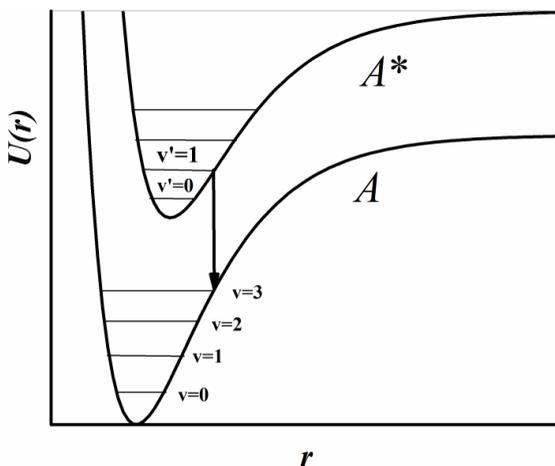


Рис. 6. Диаграмма электронно-колебательно-вращательного перехода

5.3. Уширение спектральных линий в газовых средах

Естественное уширение. Из-за конечного радиационного времени жизни возбужденного состояния спектр спонтанного излучения содержит набор частот. Такое уширение спектра называется естественным. Учет конечного времени жизни возбужденного состояния эквивалентен введению в классическую теорию излучения диполя-осциллятора с постоянным коэффициентом затухания $\gamma = 1/A_{21}$. Уравнение движения осциллятора с затуханием

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = 0$$

имеет решение

$$x(t) = C \exp\left(-\gamma/2t + i\sqrt{\omega_0^2 - (\gamma/2)^2}t\right).$$

Амплитуда электромагнитного поля, излучаемого осциллятором, пропорциональна x . Спектральное распределение этой амплитуды

$$\begin{aligned} q_1(\omega) &= C \int_0^{\infty} x(t) e^{i\omega t} dt = C \int_0^{\infty} e^{i\omega t} \exp\left(-\gamma/2t + i\sqrt{\omega_0^2 - (\gamma/2)^2}t\right) dt = \\ &= \frac{C}{i\omega - i\sqrt{\omega_0^2 - (\gamma/2)^2} + \gamma/2}. \end{aligned}$$

Для оптического диапазона $\gamma \ll \omega_0$. Спектральное распределение интенсивности $q_s(\nu)$ по частотам $\nu = \omega/2\pi$ с нормировкой $\int_0^{\infty} q(\nu) d\nu = 1$ имеет вид:

$$q_s(\nu) = |q_1|^2(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{(\gamma/4\pi)}{(\nu - \nu_0)^2 + (\gamma/4\pi)^2}.$$

Ширина спектра излучения по полувысоте равна $\nu_s = \gamma/2\pi = A_{21}/2\pi$.

В центре линии $q_s(\nu = \nu_0) = \frac{4}{A_{21}}$.

Ударное уширение. В процессе излучения частица испытывает взаимодействие с окружающими частицами. При приближении частицы М к частице А* происходит смещение уровней 1 и 2 частицы А, что приводит к изменению частоты излучаемого фотона. В результате множества столкновений А*+М происходит наложение этих смещений, так что полный спектр частот излученных фотонов увеличивается. Решение задачи о нахождении функции $q(\nu)$ при ударном уширении приведено, например, в монографии [157]. Приведем упрощенный вывод спектра излучения при ударном уширении. Время свободного пробега в газе более 10^{-10} с, если

давление в газе менее 10 атм. Столкновение же частиц происходит в течение времени столкновения, равного примерно величине $a/v \approx 10^{-12}$ с, где $a \approx 10^{-8}$ см – размер частиц, $v \approx 10^4$ см/с – относительная скорость частиц. Таким образом, большую часть времени частица испускает излучение без возмущения со стороны посторонних частиц с частотой ν_0 . За время столкновения изменение фазы электромагнитной волны настолько сильное, что излучающая частица «забывает» о фазе колебаний. Поэтому излучение частицы можно представить в виде испускания последовательности цугов с частотой ν_0 и с длительностью времени τ , равной времени между столкновениями. Вероятность того, что между двумя соседними актами столкновения пройдет промежуток времени τ , равна

$$p(\tau) = \frac{1}{\tau_{cn}} \exp(-\tau/\tau_{cn}), \quad (42)$$

где τ_c – среднее время между столкновениями или время свободного пробега частицы A^* . Спектр гармонических колебаний с частотой $\nu_0 = \omega_0/2\pi$ и длительностью τ есть

$$q(\tau, \nu) \sim \left| \int_0^\tau e^{-i\omega t} e^{i\omega_0 t} dt \right|^2 = \frac{C \sin^2((\omega - \omega_0)\tau/2)}{(\omega - \omega_0)^2}.$$

Просуммируем теперь спектры от всех цугов с учетом распределения (43) по длительности τ

$$q(\omega) = C \int_0^\infty \frac{\sin^2((\omega - \omega_0)\tau/2)}{(\omega - \omega_0)^2} \frac{1}{\tau_c} \exp(-\tau/\tau_c) d\tau = \frac{C'}{(\omega - \omega_0)^2 + (1/\tau_c)^2}.$$

В результате получаем нормированный спектр в виде лоренциана:

$$q_c(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\nu_c/2}{(\nu - \nu_0)^2 + (\nu_c/2)^2}, \quad (43)$$

где $\nu_c = (1/\pi\tau_c)$ – ширина функции $q(\nu)$ по полувысоте.

Оценим величину ν_c в случае сильных столкновений частиц. В этом приближении все частицы представляются в виде твердых

шариков радиуса R_A . Каждое соприкосновение частиц сопровождается сильным сбоем фазы излучения. В этом приближении среднее время свободного пробега равно $\tau_c = (k_2 N)^{-1}$, где N – плотность частиц и $k_2 = 8(R_A)^2 \sqrt{2\pi RT/\mu}$. Полагая $R_A = 2 \cdot 10^{-8}$ см, $\mu = 16$ г/моль, $T = 300$ К, $N \approx 3 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$, получим ударную ширину $\nu_c = k_2 N / \pi \approx 3 \cdot 10^6$ с $^{-1}$ при давлении 1 мм рт.ст.

В общем виде ударная ширина зависит от сорта частиц в газовой смеси, их парциальных давлений и температуры и может быть представлена в виде:

$$\nu_c = \sum_i \beta_i(T) P_i. \quad (44)$$

Естественное уширение и ударное уширение не зависят друг от друга. Спектр излучения при действии естественного и ударного механизмов уширения определяется сверткой двух лоренцианов

$$q_L = \int_{-\infty}^{+\infty} q_s(\nu - x) q_c(x) dx.$$

Как известно, свертка двух лоренцианов есть тоже лоренциан (44) с шириной по полувысоте $\nu_L = \nu_s + \nu_c$.

Доплеровское уширение. Найдем спектр спонтанного излучения ансамбля частиц газа, излучающих в некотором направлении. При тепловом равновесии относительное число частиц, имеющих абсолютную скорость в диапазоне $\nu, \nu + d\nu$ в направлении излучения, равно

$$dN = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{0,5} \exp\left(-\frac{m\nu^2}{2kT} \right) d\nu, \quad \int_{-\infty}^{\infty} dN = 1.$$

Эффекта Доплера приводит к тому, что частица, имеющая проекцию скорости ν , излучает фотон с частотой $\nu = \nu_0 + \nu_0(\nu/c)$. Относительное число частиц, испускающих свет в частотном интервале $\nu, \nu + d\nu$, будет равно

$$dN = N \left(\frac{mc^2}{2\pi kT\nu_0^2} \right)^{0,5} \exp\left(-\frac{mc^2(\nu - \nu_0)^2}{2kT\nu_0^2} \right) d\nu.$$

Нормированный спектр испускания частиц газа будет иметь вид

$$q_G(v) = \frac{2}{v_D} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{0,5} \exp \left(\frac{-4 \ln 2 (v - v_0)^2}{v_D^2} \right), \quad (45)$$

где $v_D = 2 \left(\frac{2kT \ln 2}{m \lambda^2} \right)^{0,5}$ – полная ширина спектра по полувысоте.

Для примера найдем доплеровское уширение линии излучения частицы с молекулярным весом 50 (г/моль), излучающей свет с длиной волны $\lambda = 0,5$ мкм. Частота излучения $\nu_0 = c/\lambda_0 = 6 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. В этом случае полная доплеровская ширина составит

$$v_D = 2 \left(\frac{2 \cdot 8,31 \cdot 10^7 \cdot 300 \ln 2}{50(0,5 \cdot 10^{-4})^2} \right)^{0,5} = 10^9 \text{ с}^{-1} = 1000 \text{ МГц}.$$

Сравнивая ударное и доплеровское уширения, можно заметить, что при низких давлениях основную роль играет доплеровское уширение, а при давлениях в несколько сотен мм рт.ст. ударное уширение становится сравнимым с доплеровским.

Совместное действие ударного и доплеровского уширения.

Считается, что в первом приближении механизмы ударного и доплеровского уширения независимы [157]. Тогда при совместном действии обоих механизмов уширения суммарный спектр будет представлять собой свертку функций q_L и q_G

$$q_F(v) = \int_{-\infty}^{+\infty} q_L(v-x) q_G(x) dx = \frac{1}{\pi v_D} \sqrt{\frac{4 \ln(2)}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{a e^{-y^2} dy}{(b+y)^2 + a^2} \quad (46)$$

с параметрами $a = v_L(\ln 2)^{0,5}/v_D$ и $b = 2(\ln 2)^{0,5}(v-v_0)/v_D$. Функция $q_F(v)$ называется функцией Фойхта. Функцию Фойхта можно представить в виде

$$q_F(v) = \frac{1}{v_D} \sqrt{\frac{4 \ln(2)}{\pi}} \operatorname{Re} \left[\left(\exp(-z^2) \right) \times \operatorname{erfc}(-iz) \right],$$

где $z = (4 \ln 2)^{0,5} \left(\frac{v - v_0 + i v_L / 2}{v_D} \right)$.

В центре линии излучения $z = i(\ln 2)^{0,5} \left(\frac{v_L}{v_D} \right)$ и

$$q_F(v_0) = \frac{1}{v_D} \sqrt{\frac{4 \ln(2)}{\pi}} \exp \left(\ln 2 \left(\frac{v_L}{v_D} \right)^2 \right) \times \operatorname{erfc} \left((\ln 2)^{0,5} \left(\frac{v_L}{v_D} \right) \right).$$

5.4. Определение параметров газовой среды по форме линии спектра усиления (поглощения)

Измерения спектров усиления (поглощения) движущихся потоков газа позволяет определить такие его параметры, как скорость, давление и температуру. Обычно используются измерения усиления или поглощения монохроматического излучения (см. формулу (39)). В настоящее время для создания зондирующего излучения используются полупроводниковые лазеры с узкой полосой излучения (менее 10 МГц) и перестраиваемой по частоте в широком диапазоне. Пусть луч пробного лазера направлен под углом к нормали скорости газового потока. Тогда для луча пробного лазера происходит сдвиг центра линии поглощения (усиления) на величину доплеровского смещения $dv_w = W \sin(\alpha) / \lambda$, где α – угол между направлением излучения пробного лазера и нормалью к вектору скорости потока, W – скорость газового потока. Спектр усиления (поглощения) при доплеровском сдвиге dv_w описывается формулой (46) со значением параметра $b = 2(\ln 2)^{0,5} (v - v_0 + dv_w) / v_D$, отвечающего за доплеровский сдвиг. Когда луч пробного лазера будет возвращен (путем отражения от зеркала) в среду под тем же углом, но в обратном направлении, то значение параметра $b = 2(\ln 2)^{0,5} (v - v_0 - dv_w) / v_D$. Поэтому зависимость интенсивности луча зондирующего лазера от его частоты будет иметь вид

$$\ln \left(\frac{I_0(v)}{I(v)} \right) = \Delta N L \sigma_{R0} (q_F(v - v_0 + dv_w) + q_F(v - v_0 - dv_w)). \quad (48)$$

В качестве примера на рис. 7 представлен спектр усиления зондирующего луча движущейся активной среды кислородно-йодного лазера, полученный в реальном эксперименте.

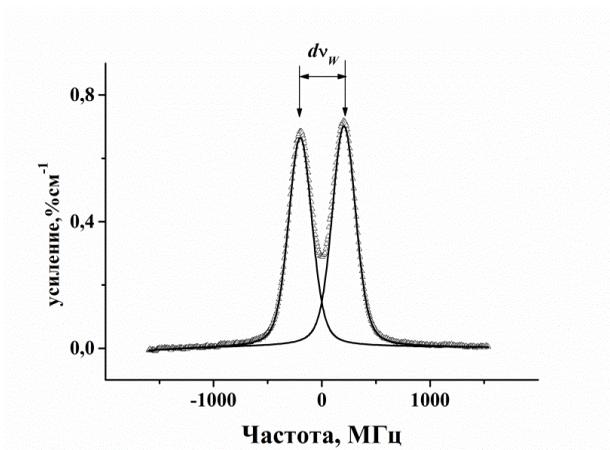


Рис. 7. Спектральная зависимость усиления луча зондирующего лазера

По оси абсцисс отложена частота излучения зондирующего лазера относительно центра линии ${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$ атома йода. По оси ординат показано усиление света на 1 см.

Математическая обработка полученного спектра усиления (поглощения) позволяет определить значения ν_L , ν_D , $d\nu_w$. По значению ν_D можно определить температуру потока, по значению ν_L – давление потока, по значению $d\nu_w$ – скорость потока.

6. ОДНОМЕРНОЕ ТЕЧЕНИЕ ГАЗОВОГО ПОТОКА

Движение газового потока опосредовано действует на кинетику элементарных физико-химических процессов и обратно, физико-химические процессы влияют на течение газового потока. Газовый поток характеризуется макроскопическими параметрами, такими как давление, плотность, температура и скорость. На распределение концентраций, температуры и поля скоростей вблизи границ канала существенное влияние оказывают процессы теплообмена, вязкости и реакции частиц на стенках. За один и тот же промежуток времени газ вблизи стенок проходит меньшее расстояние, чем в ядре потока. Поэтому изменение концентраций реагирующих веществ вблизи стенок происходит на меньших расстояниях вдоль канала. Возбужденные частицы имеют высокую вероятность погибнуть при соударениях со стенкой.

Процессы диффузии и конвекции в поперечном направлении осуществляют перенос частиц из зоны с высокой концентрацией в зону с меньшей. Тепло отводится (подводится) через стенки канала к слоям газа вблизи стенки, и затем за счет теплопроводности происходит теплообмен с внутренними слоями.

Для получения поля распределения частиц и параметров течения вязкого газового потока требуется совместное решение уравнений Навье–Стокса, тепло- и массопередачи, уравнений переноса излучения. Практически все такие задачи физико-химической газодинамики требуют численных методов решения. Однако в некоторых случаях для ответа на принципиальные вопросы не требуется знать детального пространственного распределения концентраций и параметров газового потока и достаточно ограничиться одномерным приближением [175]. Условия применимости одномерного приближения для решения некоторых задач реагирующих газовых потоков в каналах многократно обсуждались в литературе [175, 186, 19].

Рассмотрим стационарное течение газового потока внутри канала. Проведем срединную линию (ось) канала. Например, для канала в виде цилиндра или усеченного конуса это будет их ось, а для прямоугольного канала линия, проходящая через центр прямоугольника параллельно стенкам канала. Будем считать, что поперечное сечение канала слабо изменяется вдоль потока, а ось канала имеет радиус кривизны значительно больший, чем ширина канала. В этом случае можно пренебречь поперечными

составляющими скорости потока и считать, что вектор скорости газового потока параллелен оси канала. Малая кривизна оси канала позволяет пренебречь поперечным градиентом давления. Если область пограничного слоя (одновременно для задач переноса импульса, массы и тепла) занимает малую часть сечения канала, то пристеночными эффектами в первом приближении можно пренебречь. В этом случае параметры газового потока (температура, давление, скорость и т.д.) значительно изменяются только вдоль оси канала, а в направлении, перпендикулярном оси, практически неизменны.

Обозначим параметры газового потока: T – температура, ρ – массовая плотность, μ – молярный вес газа (г/моль), W – скорость, A – сечение потока. Приведем основные соотношения для идеальных газов, которые будут использоваться ниже:

- $P/\rho = R_{\mu}T$ – уравнение состояния, где $R_{\mu} = k/\mu$;
- C_V – теплоемкость единицы массы идеального газа при постоянном объеме;
- $C_p = C_V + R_{\mu}$ – теплоемкость при постоянном давлении;
- $U = C_V T$ – внутренняя энергия единицы массы газа;
- $\gamma = C_p/C_V$ – постоянная адиабаты;
- $c = \sqrt{\gamma R_{\mu} T}$ – скорость звука в идеальном газе.

Справедливы соотношения $C_p = R_{\mu}\gamma/(\gamma - 1)$ и $C_V = R_{\mu}/(\gamma - 1)$. Газовая постоянная и удельная теплоемкость для некоторых газов приведена в табл. 11.

Таблица 11. Газовая постоянная и удельная теплоемкость для некоторых газов

Величина	Воздух	Азот	Кислород	Гелий
$C_V(\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1})$	716	742	649	3116
$C_p(\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1})$	1002	1039	909	5193
$R_{\mu}(\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1})$	286,6	297	260	2077

Рассмотрим течение газового потока в канале переменного сечения вдоль осевой координаты x со скоростью W . Через сечение канала проходит секундный массовый поток газа $G = \rho WA$, секундные потоки кинетической энергии $GW^2/2$, внутренней энергии $GC_V T$ и импульса GW . Составим уравнения для описания течения газового потока в канале переменного сечения в одномерном приближении.

Уравнение неразрывности. В общем случае стенки канала могут адсорбировать или выделять некоторые частицы газа. Обозначим количество массы, поступающей в поток газа в единицу времени на единице длины канала, через g . По закону сохранения массы

$$\frac{d}{dx}(G) = g. \quad (47)$$

Уравнение энергии. Предполагаем, что газ находится в равновесном состоянии по поступательным и вращательным степеням свободы с температурой T . Под теплом q будем подразумевать энергию, которая выделяется в элементарных процессах на единицу массы газа в единицу времени и которая аккумулируется в поступательных и вращательных степенях свободы. Концентрации электронно- и колебательно-возбужденных частиц являются параметрами задачи, которые необходимо определить.

На участке длиной dx тепловыделение составит величину $qGdx/W$. Стенки канала выделяют или поглощают газ с массовым расходом g на единицу длины канала с удельным содержанием энергии (включая тепловую и кинетическую) Θ . Механическая мощность $d(PW)$ подводится к газу под действием разницы сил давления на участке dx . Нет мощности силы реакции стенок канала, т.к. около них скорость газа параллельна им. Согласно закону сохранения энергии разница между подводимым теплом и полной работой равна приращению внутренней и кинетической энергии:

$$\Theta g + \frac{Gq}{W} - \frac{d(PAW)}{dx} = C_v \frac{dTG}{dx} + \frac{dGW^2}{2dx}. \quad (48)$$

Запишем (48) в виде

$$\frac{Gq}{W} + \Theta g = \frac{d}{dx} G \left(C_v T + \frac{W^2}{2} + \frac{P}{\rho} \right). \quad (49)$$

Полное теплосодержание единицы массы газа складывается из энтальпии и кинетической энергии:

$$J = C_v + \frac{P}{\rho} + \frac{W^2}{2} = C_p T + \frac{W^2}{2}.$$

Без подводов массы ($g = 0$) и тепла ($q = 0$, теплоизолированный режим) сохраняется полное теплосодержание

$$J = C_p T + \frac{W^2}{2} = C_p T^* , \quad (50)$$

где $T^* = i^*/C_p$ – температура торможения газового потока, т.е. величина температуры, которая получилась бы при полной адиабатической остановке газового потока. В табл. 12 приведены несколько значений температур торможения T^* для воздушного потока с температурой 300 К для нескольких скоростей W .

Таблица 12. Температуры торможения T^* для нескольких скоростей W с $T = 300$ К

Скорость м/с, W	100	350	1000
$T^*(K)$	305	360	800

При течении без подвода массы ($g = 0$) уравнение энергии вдоль оси канала примет вид:

$$\frac{d}{dx} (C_p T^*) = \frac{q}{W} . \quad (51)$$

Первоначально покоящийся газ ($W = 0$) при температуре $T = T^*$ адиабатическим способом можно разогнать до скорости

$$W_{max} = \sqrt{2i^*} = \sqrt{2C_p T^*} = \sqrt{\frac{2R\gamma T^*}{k-1}} .$$

Для воздуха получаем $W_{max} = 44,8\sqrt{T^*}$. Например, при $T^* = 300$ К можно достичь максимальной скорости газа 776 м/с.

Деля выражение (52) на $\gamma R_\mu T / (\gamma - 1)$, получим

$$\frac{W^2}{\gamma R_\mu T} \frac{\gamma - 1}{2} = \frac{C_p (\gamma - 1) T^* - T}{\gamma R_\mu T} \quad \text{или} \quad T = \frac{T^*}{\left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} \frac{W^2}{c^2}\right)} .$$

Отношение скорости потока к скорости звука называется числом Маха $M = W/c$. При скорости газа, равной скорости звука ($M = 1$), течение газа называется критическим. В критической точке температура потока и скорость звука равны соответственно

$$T_c = T \frac{2}{\gamma + 1}, \quad c_\kappa = \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma + 1} RT^*}.$$

Введем безразмерную скорость газа $\lambda = W/c_\kappa$, которая называется приведенной скоростью или коэффициентом скорости. В критической точке $M = \lambda = 1$. Максимальное значение приведенной скорости $\lambda_M = W_{\text{макс}}/c_\kappa = \sqrt{\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}}$. Для воздуха $\lambda_M = 2,45$.

Нетрудно показать, что числа Маха M и λ связаны между собой соотношениями

$$M^2 = \frac{\frac{2}{\gamma + 1} \lambda^2}{1 - \frac{\gamma - 1}{\gamma + 1} \lambda^2} \quad \text{и} \quad \lambda^2 = \frac{\frac{\gamma + 1}{2} M^2}{1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2}. \quad (52)$$

Используя (52), получим соотношение для температуры газа

$$T = T^* \tau(\lambda), \quad \text{где} \quad \tau(\lambda) = \left(1 - \frac{\gamma - 1}{\gamma + 1} \lambda^2 \right).$$

Пусть первоначально покоящийся газ (температура T^* , давление P^* и плотность ρ^*) адиабатическим способом разгоняется до скорости W . При идеальном адиабатическом процессе справедливы соотношения

$$\frac{P^*}{P} = \left(\frac{T^*}{T} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad \text{и} \quad \frac{\rho^*}{\rho} = \left(\frac{T^*}{T} \right)^{\frac{1}{\gamma - 1}},$$

из которых получим

$$P = P^* \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right)^{-\frac{\gamma}{\gamma - 1}} = \pi(\lambda) P^*,$$

$$\rho = \rho^* \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right)^{-\frac{1}{\gamma - 1}} = \varepsilon(\lambda) \rho^*,$$

где $\pi(\lambda) = (\tau(\lambda))^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}}$, $\varepsilon(\lambda) = (\tau(\lambda))^{\frac{1}{\gamma - 1}}$.

Приведем теперь несколько полезных формул для расхода газа

$$G = \rho W A = \frac{P W A}{R_{\mu} T} = \frac{P^*}{R_{\mu} T^*} \varepsilon(\lambda) \lambda c_c(T^*) A = m(\gamma) \frac{P^* A q(\lambda)}{\sqrt{R_{\mu} T^*}}, \quad (53)$$

где

$$m(\gamma) = \sqrt{\gamma \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}}}, \quad \text{а} \quad q(\lambda) = \left(\frac{\gamma + 1}{2} \right)^{\frac{1}{\gamma - 1}} \lambda \left(1 - \frac{\gamma - 1}{\gamma + 1} \lambda^2 \right)^{\frac{1}{\gamma - 1}} - \text{новая}$$

газодинамическая функция. Функция q принимает максимальное значение, равное 1, при $\lambda = 1$. Если же выразить давление торможения через статическое давление, то выражение (53) преобразуется к виду:

$$G = m(\gamma) \frac{P A y(\lambda)}{\sqrt{R_{\mu} T^*}}, \quad \text{где} \quad y(\lambda) = \frac{q(\lambda)}{\pi(\lambda)} = \left(\frac{\gamma + 1}{2} \right)^{\frac{1}{\gamma - 1}} \lambda \left(1 - \frac{\gamma - 1}{\gamma + 1} \lambda^2 \right)^{-1}. \quad (54)$$

Уравнение количества движения. Изменение потока импульса $d(GW)_{dx}$ вдоль потока газа в канале на его небольшой длине dx происходит под действием разности сил давления газа $d(PA)_{dx}$. В направлении движения газового потока действует также сила реакции стенок канала $P(dA)_{dx}$, где $(dA)_{dx}$ – изменение площади поперечного сечения канала на длине dx . В одномерном приближении сила трения действует на всю массу газа в направлении, противоположном направлению скорости W . Обозначим модуль силы трения на участке dx через $(dF_{mp})_{dx}$. Подвод массы с расходом $g dx$ с удельным импульсом j приводит к увеличению импульса потока на длине dx на величину $j g dx$. При перпендикулярном впрыске массы $j = 0$, а при коллинеарном

впрыске массы величина j равна скорости инжектируемого газа. По закону сохранения импульса должно выполняться уравнение

$$d(GW)_{dx} = -d(PA)_{dx} + P(dA)_{dx} - (dF_{mp})_{dx} + jgdx$$

или в дифференциальном виде

$$\frac{d(GW + PA)}{dx} = P \frac{dA}{dx} - \frac{dF_{mp}}{dx} + jg. \quad (55)$$

В трубе постоянного сечения ($dA = 0$) без трения ($dF_{mp} = 0$) и без подвода массы ($g = 0$) сохраняется обобщенный импульс $I = GW + AP \equiv \text{const}$ или плотность потока импульса $P + \rho W^2 \equiv \text{const}$. Путем несложных выкладок можно показать, что обобщенный импульс можно представить в виде

$$I = \frac{\gamma + 1}{2\gamma} Gc_c z(\lambda),$$

где $z(\lambda) = \lambda + 1/\lambda$. Перепишем теперь (55) в виде дифференциального уравнения вдоль оси канала

$$\frac{dI}{dx} = P \frac{dA}{dx} - \frac{dF_{mp}}{dx} + jg. \quad (56)$$

В результате несложных вычислений с использованием уравнений (47), (49) и (56) получим

$$\begin{aligned} (M^2 - 1) \frac{dW}{Wdx} = & \frac{dA}{Adx} - \frac{W\gamma}{Gc^2} \frac{dF_{mp}}{dx} - \frac{(\gamma - 1)q}{c^2W} + \\ & + \left(\frac{\gamma Wj}{c^2} - \frac{\gamma + 1}{2} M^2 - \frac{\gamma - 1}{c^2} \Theta \right) \frac{g}{G}. \end{aligned} \quad (57)$$

В случае, когда подводимая масса g имеет температуру и скорость, как и основной поток, т.е. $j = W$, $\Theta = W^2/2 + C_p T$, уравнение для скорости принимает вид [175]:

$$(M^2 - 1) \frac{dW}{Wdx} = \frac{dA}{Adx} - \frac{W\gamma}{Gc^2} \frac{dF_{mp}}{dx} - \frac{(\gamma - 1)q}{c^2W} - \frac{g}{G}. \quad (58)$$

Из (60) следует, что дозвуковой поток ($M < 1$) будет ускоряться ($dW > 0$);:

- а) если канал сужается $dA < 0$;
- б) подводится масса ($g > 0$, со стенок канала просачивается газ);
- в) подводится тепло ($q > 0$, химические реакции или нагрев от стенок канала);
- г) есть трение $dL_{mp} > 0$.

При обратных знаках воздействия газ замедляется. Очевидно, что случай $dL_{mp} < 0$ в природе не реализуется. Для сверхзвукового потока ($M > 1$) воздействия а)–г) ведут к торможению потока $dW < 0$, а при обратных знаках воздействия приводят к его ускорению $dW > 0$.

Энтропия газа. Прирост энтропии единицы массы газа определяется выражением:

$$dS = \frac{dQ}{T},$$

где dQ – количество тепла, подводимое извне к единице массы газа. По первому закону термодинамики $dQ = C_V dT + PdV$, где dV – прирост объема единицы массы газа. Так как $V = 1/\rho$ и $dV = -1/\rho^2 d\rho$, для идеального газа справедливо

$$dS = \frac{dQ}{T} = C_V \left(\frac{dT}{T} - (\gamma - 1) \frac{d\rho}{\rho} \right).$$

Интегрируем это выражение, получаем

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = C_V \ln \left(\frac{T_2 \rho_1^{\gamma-1}}{T_1 \rho_2^{\gamma-1}} \right) = C_V \ln \left(\frac{P_2 \rho_1^\gamma}{P_1 \rho_2^\gamma} \right).$$

Значит, с точностью до постоянной энтропия газа равна:

$$S = C_V \ln \left(\frac{P}{\rho^\gamma} \right).$$

Используя соотношения $P/\rho^\gamma = P^*/(\rho^*)^\gamma$, $\frac{1}{\rho^*} = \frac{R_\mu T^*}{P^*}$, получим с точностью до константы:

$$S = -C_V(\gamma - 1) \ln \left(\frac{P^*}{(T^*)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}} \right).$$

При переходе газа из состояния 1 в состояние 2 изменение энтропии составит:

$$S_2 - S_1 = -C_V(\gamma - 1) \ln \left(\frac{P_2^*}{P_1^*} \left(\frac{T_1^*}{T_2^*} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \right).$$

В дифференциальном виде уравнение изменения энтропии вдоль оси канала имеет вид:

$$\frac{dS}{dx} = -C_V \left[\frac{\gamma - 1}{P^*} \frac{dP^*}{dx} - \frac{\gamma}{T^*} \frac{dT^*}{dx} \right]. \quad (59)$$

Согласно второму закону термодинамики при движении газового потока энтропия не должна уменьшаться, т.е. всегда $(dS/dx) \geq 0$. В частности, при теплоизолированном течении газа (когда $dT/dx = 0$) давление торможения может только уменьшаться ($dP^*/dx \leq 0$).

Для создания сверхзвуковых газовых потоков применяется сопло Лавала. Оно представляет собой канал, у которого входная для газового потока часть имеет уменьшающееся по потоку сечение ($dA/A < 0$). Далее канал монотонно расширяется ($dA/A > 0$). Между этими двумя частями есть сечение, в котором площадь канала имеет минимум ($dA/A = 0$). В одномерном приближении в отсутствие других воздействий для скорости потока в сопле Лавала справедливо уравнение

$$(M^2 - 1) \frac{dW}{W} = \frac{dA}{A}.$$

При входе газа в сужающуюся часть сопла с дозвуковой скоростью $W < c$ и давлением торможения P^* сужение канала ($dA/A < 0$) ведет к увеличению скорости газа. В минимальном сечении реализуется максимальная скорость потока λ_{\max} и давление $P = P^* \pi(\lambda_{\max})$. При этом $\lambda_{\max} \leq 1$. Для получения равенства $\lambda_{\max} = 1$ в минимальном сечении необходимо, чтобы давление P_0 в расширяющейся части сопла Лавала было меньше величины $P^* \pi(1)$.

Никакое дальнейшее уменьшение P_0 не может заставить газ превысить скорость звука в минимальном сечении. При $M = \lambda = 1$ наступает «кризис течения» в минимальном сечении. Последующее за критической точкой расширение канала переводит поток в сверхзвуковое течение. Сужение канала и его последующее расширение является необходимым, но недостаточным для перевода дозвукового потока в сверхзвуковой. Если условие $P_0 < P^* \pi(1)$ не выполняется, то в минимальном сечении не будет достигнута скорость звука и сопло Лавалья не заработает. Для адиабатического течения с постоянным расходом газа ($G = \text{const}$) величина $Aq(\lambda) = \text{const}$. Поэтому скорость потока для «правильного» сопла Лавалья можно найти из уравнения

$$q(\lambda) = \left(\frac{\gamma + 1}{2} \right)^{\frac{1}{\gamma - 1}} \lambda \left(1 - \frac{\gamma - 1}{\gamma + 1} \lambda^2 \right)^{\frac{1}{\gamma - 1}} = A_{кр} / A,$$

где A_c – сечение потока в критическом или минимальном сечении канала, в котором $\lambda = 1$. Сопло Лавалья часто используется в ракетной технике, в химических и газодинамических лазерах.

Рассмотрим истечение газа из баллона через тонкостенное отверстие, в котором газ покоится при давлении торможения P^* , в область пониженного давления P_0 . Будем считать, что скорость газа во всем сечении отверстия постоянна и истечение происходит в адиабатическом режиме. Допустим, что скорость газа в отверстии дозвуковая, т.е. $\lambda < 1$. Тогда давление газа на выходе его из отверстия $P_1 = P^* \pi(\lambda)$ равно окружающему давлению P_0 . Решение уравнения $P^* \pi(\lambda) = P_0$ дает значение скорости газа в отверстии

$$\lambda = \sqrt{(\gamma + 1) / (\gamma - 1)} \left(1 - (\Pi)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right)^{0,5},$$

где $\Pi = P_0 / P^*$. Расход газа будет равен

$$G = m(\gamma) \frac{P^* Aq(\lambda)}{\sqrt{R_\mu T^*}} = \sqrt{\frac{2}{R_\mu(\gamma - 1)}} \frac{P^* A}{\sqrt{T^*}} \Pi^{\frac{1}{\gamma}} \left(1 - \Pi^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right)^{0,5}.$$

С понижением внешнего давления до значения $P_0 = P^* \Pi_{кр}$, где

$\Pi_{кр} = \pi(1) = \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}}$, в отверстии реализуется скорость газа, равная

местной скорости звука c . Как и для сопла Лавалья при $P_0 < P^* \Pi_{кр}$, скорость газа в самом узком месте течения газа (отверстие) по-прежнему остается равной скорости звука и расход газа не увеличивается.

Возможны такие течения газа, когда на коротких расстояниях возникают сильные изменения его параметров (скорости, температуры, давления и т.д.). При адиабатическом течении ($q = 0$), без изменения массового расхода ($g = 0$), без трения газа в канале постоянного сечения ($dA = 0$) для двух любых сечений 1 и 2 выполняются законы сохранения массы, энергии и импульса

$$G_1 = G_2, J_1 = J_2, I_1 = I_2. \quad (60)$$

Возможны два решения для выполнения равенств (62): $\lambda_2 = \lambda_1$ и $\lambda_2 = 1/\lambda_1$. Первое решение тривиально и означает, что с газом ничего не происходит. Второе решение означает, что где-то между сечениями 1 и 2 в бесконечно тонком слое газа произошло резкое изменение скорости потока. Найдем изменение параметров газа до и после скачка скорости.

Для скорости газа справедливы равенства:

$$\lambda_1 = \frac{1}{\lambda_2} \quad \text{или} \quad W_1 W_2 = c_{кр}^2.$$

Другие параметры газа перед и за поверхностью разрыва связываются соотношениями:

$$T_2 = T_1 \frac{\tau\left(\frac{1}{\lambda_1}\right)}{\tau(\lambda_1)}, \quad P_2^* = P_1^* \frac{q(\lambda_1)}{q\left(\frac{1}{\lambda_1}\right)},$$

$$P_2 = P_1 \frac{y(\lambda_1)}{y\left(\frac{1}{\lambda_1}\right)}, \quad \rho_2 = \rho_1 \frac{y(\lambda_1)}{y\left(\frac{1}{\lambda_1}\right)} \frac{\tau(\lambda_1)}{\tau\left(\frac{1}{\lambda_1}\right)}. \quad (61)$$

Изменение энтропии Δs_{21} находится из соотношения

$$\Delta s_{21} = (S_2 - S_1) / (C_V (\gamma - 1)) = \ln \left(q \left(\frac{1}{\lambda_1} \right) / q(\lambda_1) \right).$$

Из рис. 8 видно, что при $\lambda_1 < 1$ изменение энтропии $\Delta s_{21} < 0$, а при $\lambda_1 \geq 1 - \Delta s_{21} \geq 0$. Таким образом, переход течения от дозвукового к сверхзвуковому режиму через поверхность разрыва невозможен, а переход от сверхзвукового течения к дозвуковому течению возможен. Анализируя соотношения (61), можно показать, что при $\lambda_1 \geq 1$ имеют место неравенства $P_1^* < P_1$, $P_2 > P_1$, $T_2 > T_1$, $\rho_2 > \rho_1$. Поверхность разрыва, вызванная резким изменением давления, называется ударной волной. Такие разрывы могут происходить, например, при резком увеличении давления в газовом потоке за счет взрыва или быстрой химической реакции.

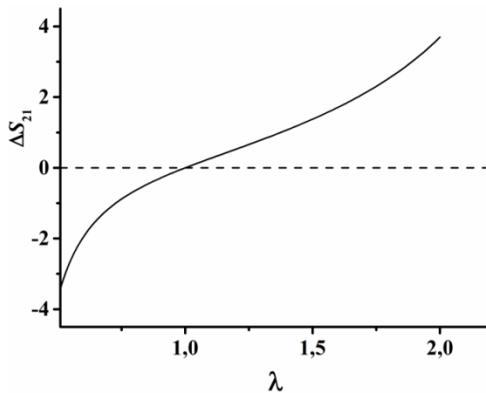


Рис. 8. Зависимость изменения энтропии от приведенной скорости

При сверхзвуковом течении внутри каналов образуется пограничный слой вблизи стенок, который отклоняет сверхзвуковой поток, что приводит к образованию косых ударных волн. В действительности толщина поверхности разрыва, т.е. расстояние, на котором происходят резкие изменения давления, температуры или плотности газа, составляет величину порядка длины свободного пробега молекул в газе. Действительно, для того чтобы газ приобрел новую температуру T_2 (или другую среднюю скорость теплового движения), требуется несколько длин свободного пробега или время τ_{TT} релаксации. Соответственно, толщина слоя разрыва будет примерно равна $c\tau_{TT}$, где c – скорость звука.

7. ОДНОМЕРНЫЕ УРАВНЕНИЯ АКТИВНОЙ СРЕДЫ ГАЗОПРОТОЧНОГО ЛАЗЕРА

Основы лазерной физики подробно представлены в монографиях [19–24]. Часто для упрощенного анализа работы газопотоковых лазеров с простейшей моделью оптического резонатора [19] используются одномерные уравнения газового потока с протекающими в нем химическими и релаксационными и радиационными процессами. В этой главе на примере активной среды химического кислородно-йодного лазера (КИЛ) приведем вывод уравнений для расчета коэффициента усиления лазера. Принципиальная схема КИЛ представлена на рис. 9.

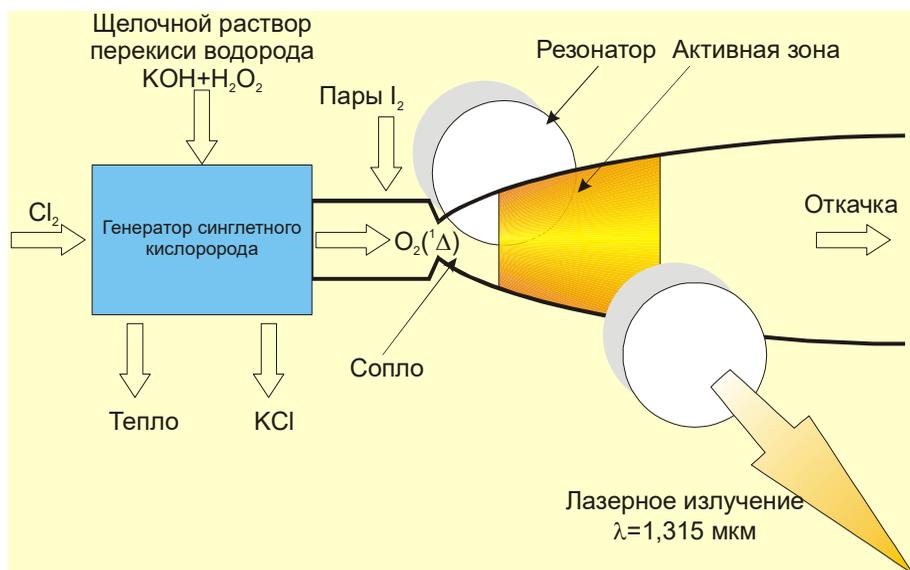


Рис. 9. Принципиальная схема кислородно-йодного лазера

Энергоносителем в КИЛ служит молекулярный кислород, возбужденный на первый метастабильный электронный уровень $\text{O}_2(^1\Delta)$. Для создания потока молекул $\text{O}_2(^1\Delta)$ в КИЛ используется газогенератор, в котором молекулы $\text{O}_2(^1\Delta)$ получают в результате реакции газообразного хлора с щелочным раствором перекиси водорода. Обычно содержание молекул $\text{O}_2(^1\Delta)$ составляет 60 % от всех молекул кислорода. Далее поток молекул $\text{O}_2(^1\Delta)$ с примесями паров воды и остатками хлора поступает к сопловому блоку. В качестве

соплового блока, создающего сверхзвуковой поток активной среды, используется обычное сопло Лавалья. К потоку кислорода подмешивается газ азот, содержащий пары молекулярного йода. Это может осуществляться в зоне дозвукового, критического или сверхзвукового течения кислородного потока.

В результирующем потоке происходят химические, энергообменные и радиационные процессы. Активная среда кислородно-йодного лазера состоит из молекул кислорода, азота, йода, воды, хлора, йодистого хлора и атомов йода. В табл. 13 представлены энергии и кратности вырождения электронных состояний частиц и энергия диссоциации молекулы йода.

Таблица 13. Теплоты энергий связи и возбуждения частиц

№ компонента, m	Атом, молекула	Энергия E_m , градус К	Кратность вырождения
1	$O_2(^3\Sigma)$	0	3
2	$O_2(^1\Delta)$	11340	2
3	$O_2(^1\Sigma)$	18880	1
4	I_2	-17870	1
5	$I(^2P_{1/2})$	10940	2
6	$I(^2P_{3/2})$	0	4
7	Cl_2	-28982	1
8	ICl	-24972	1
9	Cl	0	4

В результате протекания последовательности реакций молекулы йода диссоциируют на атомы. Инверсная населенность образуется на переходе тонкой структуры $^2P_{1/2} - ^2P_{3/2}$ атома йода при накачке уровня $^2P_{1/2}$ в реакции (4) (табл. 14). Далее газовый поток движется в расширяющемся канале, где он приобретает сверхзвуковую скорость. Сверхзвуковая активная среда поступает в активную область резонатора. Обычно подбирают такие условия, при которых в области резонатора достигается температура газа 150 К, а давление около 1 кПа. В резонаторе энергия, запасенная в молекулах синглетного кислорода, трансформируется в лазерное излучение. Отработанная газовая смесь покидает резонатор. Откачка (отсос) газа осуществляется насосами (или газовыми эжекторами, или химическими поглотителями).

Таблица 14. Элементарные процессы в активной среде

№ <i>i</i>	Реакция, r_i	Константа скорости k_i , см ³ /с	r_i , скорость реакции	Комментарий
1	$O_2(^1\Delta) + O_2(^1\Delta) \rightarrow O_2(^1\Sigma) + O_2(^3\Sigma)$	$4,5 \cdot 10^{-17}$	$k_1 N_2 N_2$	Е–Е процесс
2	$O_2(^1\Sigma) + H_2O \rightarrow O_2(^3\Sigma) + H_2O$	$6 \cdot 10^{-12}$	$k_2 N_3 N_{10}$	Е–Т процесс
3	$O_2(^1\Sigma) + I_2 \rightarrow O_2(^3\Sigma) + 2I(^2P_{3/2})$	10^{-10}	$k_3 N_3 N_4$	Е–Е, диссоциация
4	$O_2(^1\Delta) + I(^2P_{3/2}) \rightarrow O_2(^3\Sigma) + I(^2P_{1/2})$	$7,6 \cdot 10^{-11}$	$k_4 N_2 N_6$	Е–Е обмен
5*	$O_2(^3\Sigma) + I(^2P_{1/2}) \rightarrow O_2(^1\Delta) + I(^2P_{3/2})$	$k_5 = k_4 / K_p$	$k_5 N_1 N_5$	Е–Е обмен
6	$O_2(^1\Delta) + I(^2P_{1/2}) \rightarrow O_2(^1\Sigma) + I(^2P_{3/2})$	$3 \cdot 10^{-13}$	$k_6 N_2 N_5$	Е–Е
7	$I(^2P_{1/2}) + I_2 \rightarrow I(^2P_{3/2}) + I_2(v)$	$3,6 \cdot 10^{-11}$	$k_7 N_5 N_4$	Е–V, Е–Т
8	$I(^2P_{1/2}) + H_2O \rightarrow I(^2P_{3/2}) + H_2O$	$2 \cdot 10^{-12}$	$k_8 N_5 N_{10}$	Е–Т
9	$I(^2P_{1/2}) + Cl_2 \rightarrow ICl + Cl$	$6 \cdot 10^{-15}$	$k_9 N_5 N_7$	Зц. реакция
10	$I(^2P_{1/2}) + ICl \rightarrow I_2 + Cl$	$2,3 \cdot 10^{-11}$	$k_{10} N_5 N_8$	Зц. реакция
11	$ICl + Cl \rightarrow I + Cl_2$	$8 \cdot 10^{-12}$	$k_{11} N_8 N_9$	Зц. реакция
12	$I_2 + Cl \rightarrow ICl + I(^2P_{3/2})$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$k_{12} N_4 N_8$	Зц. реакция
13	$I(^2P_{1/2}) + Cl_2 \rightarrow I(^2P_{3/2}) + Cl_2$	$1,4 \cdot 10^{-14}$	$k_{13} N_5 N_7$	Е–Т процесс
14	$I(^2P_{1/2}) + Cl \rightarrow I(^2P_{3/2}) + Cl$	$1,5 \cdot 10^{-12}$	$k_{14} N_5 N_7$	Е–Т процесс
15	$I(^2P_{3/2}) + I(^2P_{3/2}) + I_2 \rightarrow 2I_2$	$3 \cdot 10^{-30}$, см ⁶ /с	$k_{15} N_6 N_6 N_4$	рекомбинация
16	$I(^2P_{3/2}) + I(^2P_{3/2}) + N_2 \rightarrow I_2 + N_2$	$5 \cdot 10^{-32}$, см ⁶ /с	$k_{16} N_6 N_6 N_{11}$	рекомбинация

*Применяя формулу (8) для константы равновесия между реакциями 4 и 5, получим $K_p = 0,75 \exp(400/T)$.

Считается, что во всех Е–Е, Е–Т реакциях весь избыток энергии переходит в равновесные поступательные и вращательные степени свободы частиц. Все процессы, за исключением процесса (4), считаются необратимыми. Для удобства записи введем

стехиометрический коэффициент X_{mi} участия компонента m в химической реакции i , идущей со скоростью r_i . Например, для реакции 4, $r_4 = K_4 N_2 N_6$, $X_{24} = 1$, $X_{14} = 0$, $X_{64} = 1$. Параметры газовой смеси представлены в табл. 15.

Таблица 15. Параметры газовой среды КИЛ

Концентрация компонента m	N_m	см^{-3}
Молярная масса компонента m	μ_m	г/молекула
Парциальная плотность компонента m	$\rho_m = N_m \mu_m$	$\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$
Парциальное давление компонента m	$P_m = k N_m T$	Дин/см ²
Удельная теплоемкость при постоянном объеме компонента m	C_{Vm}	эрг·г ⁻¹ К ⁻¹
Полная концентрация	$N = \sum_m N_m$	см^{-3}
Полная плотность	$\rho = \sum_m \rho_m$	$\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$
Удельная теплоемкость при постоянном объеме	$C_V = \sum C_{Vm} \rho_m$	эрг·г ⁻¹ К ⁻¹
Газовая постоянная	$R_\mu = \sum_m \frac{k}{\mu_m} \rho_m$	эрг·г ⁻¹ К ⁻¹
Удельная теплоемкость при постоянном давлении	$C_p = C_V + R_\mu$	эрг·г ⁻¹ К ⁻¹
Постоянная адиабаты	$\gamma = C_p / C_V$	
Тепловая мощность на единицу массы газа	$q = - \frac{1}{\rho} \sum_m q_m \sum_i X_{mi} r_i$	эрг·с ⁻¹ г ⁻¹

Уровни ${}^2P_{1/2}$, ${}^2P_{3/2}$ атома йода расщеплены на подуровни тонкой структуры. Ядро атома йода имеет спин $I = 5/2$. Поэтому состояние ${}^2P_{1/2}$ расщеплено на 2 подуровня: с полным моментом атома $F = 5/2 + 1/2 = 3$ и $F = 5/2 - 1/2 = 2$. Состояние ${}^2P_{3/2}$ расщеплено на 4 подуровня: с полным моментом атома $F = 4, 3, 2, 1$. Кратность вырождения для каждого подуровня $g_F = 2F + 1$. Между состояниями ${}^2P_{1/2}(F_1)$ и ${}^2P_{3/2}(F_2)$ возможны только магнитно-дипольные переходы согласно правилу отбора $\Delta F = 0, +1, -1$. На рис. 10 схематично

представлены схема расщепления, энергетические расстояния между подуровнями, возможные переходы и вероятности переходов.

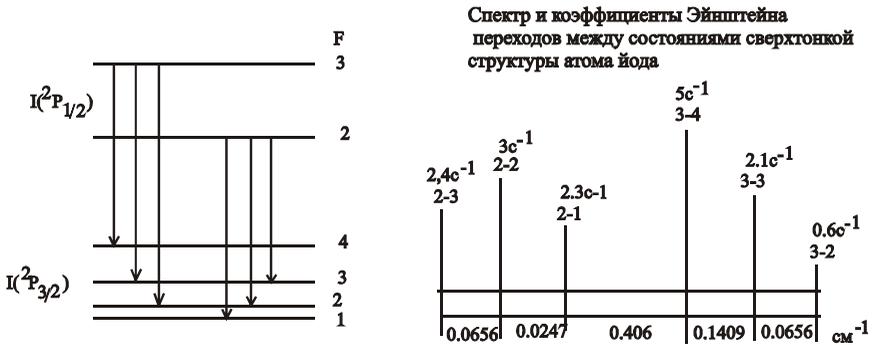


Рис. 10. Схема энергетических уровней магнитно-дипольного перехода атомарного йода

Для всех переходов ${}^2P_{1/2}(F_1) \rightarrow {}^2P_{3/2}(F_2)$ доплеровская и ударная ширины имеют одинаковые значения. Переход ${}^2P_{1/2}(F = 3) \rightarrow {}^2P_{3/2}(F = 4)$ имеет наибольший коэффициент Эйнштейна. Энергия сверхтонкого расщепления ($0,1 \text{ см}^{-1}$) много меньше тепловой энергии (200 см^{-1}). Поэтому концентрации атомов йода на сверхтонком подуровне с полным моментом F равны $N_5(F) = N_5(2F + 1)/(g_5(2I + 1))$ и $N_6(F) = N_6(2F + 1)/(g_6(2I + 1))$. С другой стороны, энергия сверхтонкого расщепления значительно превосходит полную спектральную ширину фойхтовского контура линии усиления, т.е. спектры линий отдельных переходов ${}^2P_{1/2}(F_1) \rightarrow {}^2P_{3/2}(F_2)$ между собой не пересекаются. Из курса квантовой электроники известно [20], что в такой ситуации лазерная генерация преимущественно будет развиваться на сильнейшем переходе, в данном случае ${}^2P_{1/2}(F = 3) \rightarrow {}^2P_{3/2}(F = 4)$. Коэффициент усиления активной среды в центре линии перехода ${}^2P_{1/2}(F = 3) \rightarrow {}^2P_{3/2}(F = 4)$ рассчитывается по формулам

$$\begin{aligned}
 G &= \sigma_0 \left(N_5(F = 3) - \frac{7}{9} N_6(F = 4) \right) = \\
 &= \sigma_0 \left(N_5 \frac{7}{12} - \frac{7}{9} N_6 \frac{9}{24} \right) = \frac{7}{12} \sigma_0 \left(N_5 - \frac{1}{2} N_6 \right)
 \end{aligned}$$

где σ_0 – сечение перехода ${}^2P_{1/2}(F=3) \rightarrow {}^2P_{3/2}(F=4)$

$$\sigma_0 = \frac{\lambda^2 A_{21}(3 \rightarrow 4)}{8\pi} \frac{1}{\pi v_L} \sqrt{\frac{4 \ln(2)}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{ae^{-y^2} dy}{y^2 + a^2}.$$

В табл. 16 представлены некоторые параметры магнито-дипольного перехода атомарного йода ${}^2P_{1/2}(F=3) \rightarrow {}^2P_{3/2}(F=4)$.

Таблица 16. Некоторые параметры магнито-дипольного перехода атомарного йода ${}^2P_{1/2}(F=3) \rightarrow {}^2P_{3/2}(F=4)$

Центральная частота фотона перехода ${}^2P_{1/2} - {}^2P_{3/2}$, длина волны	$v_0 = E_5/h = 2,28 \cdot 10^{14}$ $c/v_0 = 1,315$	c^{-1} μm
Доплеровская ширина линии перехода ${}^2P_{1/2} - {}^2P_{3/2}$	$v_D = 1,45 \cdot 10^7 T^{0.5}$	c^{-1}
Ударное уширение (азот, кислород)	$v_L = 3,75 \cdot 10^3 (P_1 + P_2 + P_3 + P_{11})$	c^{-1}
Коэффициенты Эйнштейна перехода ${}^2P_{1/2}(F=3) \rightarrow {}^2P_{3/2}(F=4)$	$A_{21} = 5$	c^{-1}

Коэффициент усиления активной среды зависит от концентрации атомов йода в состояниях $I({}^2P_{1/2})$ и $I({}^2P_{3/2})$ и температуры, которые изменяются вдоль по потоку. Поэтому для расчета коэффициента усиления необходимо находить концентрации участвующих в химических и энергообменных процессах компонентов активной среды, температуру, давление и скорость вдоль по потоку. Обозначим через x координату вдоль потока, W – абсолютную скорость потока. Для концентрации каждого из компонент применимо уравнение неразрывности

$$\frac{d(AWN_m)}{dx} = A \sum X_{mi} r_i,$$

где в правой части стоит приращение расхода молекул типа m в элементарных процессах на единице длины канала. Для молекул H_2O и N_2 правая часть равна нулю. Расписывая последнее уравнение, получим

$$W \frac{dN_m}{dx} = -WN_m \frac{dA}{Adx} - N_m \frac{dW}{dx} + \sum X_{mi} r_i. \quad (62)$$

Приближенно считая теплоемкость единицы массы неизменной, запишем уравнение сохранения энергии

$$\frac{dT^*}{dx} = -\frac{1}{WC_p} \frac{1}{\rho} \sum_m q_m \sum_i X_{mi} r_i. \quad (63)$$

Уравнение для скорости потока (60) имеет вид

$$(M^2 - 1) \frac{dW}{W dx} = \frac{dA}{A dx} - \frac{(\gamma - 1)}{c^2 W} \frac{1}{\rho} \sum_m q_m \sum_i X_{mi} r_i. \quad (64)$$

К уравнениям (62)–(64) необходимо добавить соотношения

$$c^2 = \gamma R_\mu T, \quad T^* = T \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right), \quad M = W/c.$$

Система дифференциальных уравнений (62)–(64) решается с начальными данными в каком-либо сечении канала A_0 . Исходными параметрами являются значения W_0 , T_0 и все начальные концентрации N_{m0} . В результате их решения можно найти концентрации, температуру, давление и коэффициент усиления активной среды.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сивухин Д.Ф. Общий курс физики. Т. 2. Термодинамика и молекулярная физика. М.: ФИЗМАТЛИТ/МФТИ, 2005.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. Часть 1. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 3. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика. М.: Курс теоретической физики. Наука, ФИЗМАТЛИТ, 2001.
5. Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров. М.: Наука, 1977.
6. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. М.: Иностранная литература, 1949.
7. Ельшавич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Эдиториал УРСС, 2001.
8. Никитин Е.Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газе. М.: Химия, 1974.
9. Никитин Е.Е., Смирнов Б.М. Медленные атомные столкновения. М.: Энергоиздат, 1990.
10. Смирнов Б.М. Возбужденные атомы. М.: Энергоиздат, 1982.
11. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
12. Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980.
13. Гершензон Ю.М., Розенштейн В.Б., Уманский С.Я. Гетерогенная релаксация колебательной энергии молекул // Химия плазмы. Вып. 4. М.: Атомиздат, 1977.
14. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986.
15. Абрамович Г.Н. Прикладная газовая динамика. М.: Наука, 1976.
16. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т.6. Гидродинамика. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010.
17. Вайнштейн Л.А., Собельман И.И., Юков Е.А. Возбуждение атомов и уширение спектральных линий. М.: Наука, 1979.
18. Берестецкий В.Б., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Теоретическая физика. Т. 4. Квантовая электродинамика. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002.
19. Башкин А.С., Игошин В.И., Ораевский А.Н., Щеглов В.А. Химические лазеры. М.: Наука, 1982.
20. Карлов Н.В. Лекции по квантовой электронике. М.: Наука, 1988.
21. Ярив А. Введение в оптическую электронику. М.: Высшая школа, 1983.
22. Страховский Г.М., Успенский А.В. Основы квантовая электроника. М.: Высшая школа, 1973.
23. Мэйтланд А., Данн М. Введение в физику лазеров. М.: Наука, 1978.
24. Малышев В.А. Основы квантовой электроники и лазерной техники. М.: Высшая школа, 2005.

Учебное издание

*Загидуллин Марсель Вакифович,
Аязов Валерий Николаевич*

КИНЕТИКА ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ПРОЦЕССОВ В ГАЗАХ

Учебное пособие

Редактор Ю.Н. Литвинова
Компьютерная верстка А.В. Ярославцева

Подписано в печать 22.05.2017. Формат 60×90/16
Бумага офсетная. Печать офсетная. Печ. л. 6.0.
Тираж 25 экз. Заказ . Арт. 4/2017.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени академика С.П. КОРОЛЕВА»
(Самарский университет)
443086, Самара, Московское шоссе, 34.

Изд-во Самарского университета.
443086, Самара, Московское шоссе, 34.