

**РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ГАЗАХ.
I. НЕРАВНОВЕСНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ
ПО ПОСТУПАТЕЛЬНЫМ СТЕПЕНЯМ СВОБОДЫ**

А. И. Осипов
(Москва)

ВВЕДЕНИЕ

Всякий процесс в газовой системе, протекающий с конечной скоростью, сопровождается возмущением равновесных функций распределения. Это возмущение в различной степени затрагивает поступательные, вращательные, колебательные и другие степени свободы и по-разному сказывается на динамическом поведении системы. Статистическая неравновесность не только меняет равновесные свойства систем, но и приводит к появлению принципиально новых эффектов, исчезающих (или не играющих роли) в состоянии равновесия. К числу последних в первую очередь относятся явления переноса и эффекты аномального поглощения и дисперсии ультразвуковых волн. Здесь основную роль играют малые отклонения от состояния равновесия. Так, например, типичные возмущения равновесной функции распределения, которые необходимо учитывать в теории явлений переноса, имеют порядок $\frac{l}{L}$, где l — средняя длина свободного пробега, а L — характерная ма-

кроscopicкая длина. В обычных условиях отношение $\frac{l}{L}$ ничтожно мало. С другой стороны, при изучении структуры сильных ударных волн приходится сталкиваться с конечным отклонением от состояния равновесия. К конечным возмущениям равновесного распределения могут также приводить химические реакции. Таким образом, статистическая неравновесность оказывается существенной в чрезвычайно широком круге явлений, причем степень отклонения от равновесия в различных задачах может меняться в самых широких пределах от ничтожно малой величины до конечного значения.

Чтобы разобраться во всем многообразии неравновесных явлений, целесообразно схематизировать проблему, рассмотрев процессы неравновесного распределения энергии по отдельным степеням свободы. В настоящей статье предполагается проанализировать процесс установления равновесия по поступательным степеням свободы молекул. Для простоты будем ограничиваться одноатомными газами и рассмотрением диапазона температур, где можно пренебречь электронным возбуждением и ионизацией. Полученные результаты оказываются применимыми и в более общем случае многоатомных газов, если масштаб времени, характерный для релаксации поступательных степеней свободы, значительно меньше всех остальных характерных времен.

**ФОРМИРОВАНИЕ МАКСВЕЛЛОВСКОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ.
ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ**

Равновесное состояние газовой системы характеризуется максвелловским распределением. Процесс формирования максвелловского распределения, происходящий при переходе системы из произвольного начального состояния в равновесное, является одним из наиболее быстрых релаксационных процессов в газах. Чтобы оценить время его релаксации, которое в дальнейшем будем называть временем релаксации поступательных степеней свободы, рассмотрим простую газовую систему. Предположим, что релаксирующий газ A с массой молекул m_1 и с произвольной начальной функцией распределения составляет небольшую примесь в одноатомном газе B (с массой молекул m_2), имеющем температуру T . Предположим также, что процесс релаксации в такой системе описывается уравнением

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

где E — энергия поступательных степеней свободы газа A , отнесенная к единице объема; E_0 — равновесное значение этой энергии; τ — время релаксации. Уравнение (1) можно рассматривать как выражение, определяющее время релаксации, поэтому можно написать

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

Уравнение (1) имеет ограниченную область применимости. Оно может быть обосновано для состояний, близких к равновесному. При произвольных отклонениях от состояния равновесия уравнение (1) справедливо лишь для определенных молекулярных моделей, например, для легких максвелловских молекул, являющихся точечными центрами сил отталкивания, изменяющихся пропорционально r^{-5} . Поэтому выражение (2) определяет время релаксации лишь по порядку величин.

Найдем величину времени релаксации τ . В формуле (2) $E_0 = \frac{3}{2}kTn_1$, где n_1 — плотность числа молекул A , а

$$\left.\frac{dE}{dt}\right|_{E=0} = n_1 \int \Delta\varepsilon(v) Z^{(0)}(v) dv, \quad (3)$$

где $Z^{(0)}(v) dv$ — число столкновений, испытываемых в единицу времени одной молекулой газа A с молекулами газа B , имеющими скорость в интервале абсолютных значений $v_1v + dv$; $\Delta\varepsilon$ — энергия, передаваемая неподвижной молекуле m_1 (в соответствии с формулой (2) $\frac{dE}{dt}$ вычисляется при $E=0$) при одном столкновении с молекулой m_2 .

Для вычисления $\Delta\varepsilon$ воспользуемся моделью твердых упругих сфер, т. е. будем считать, что молекулы газа можно представить в виде упругих сфер диаметра d_1 для газа A и d_2 для газа B . Кроме того, предположим, что все столкновения происходят вдоль линии центров

(лобовой удар), т. е. будем рассматривать условия, наиболее благоприятные для передачи поступательной энергии. В таком случае

$$\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} = \frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2}, \quad \varepsilon = \frac{m_2 v^2}{2}. \quad (4)$$

Поскольку считается, что газ B имеет максвелловское распределение скоростей, то $Z^{(0)}(v) dv$ имеет вид

$$Z^{(0)}(v) dv = n_2 d^2 \left(\frac{2\pi k T}{m_2} \right)^{1/2} \left(\frac{m_2}{k T} \right)^2 e^{-\frac{m_2 v^2}{2k T}} v^3 dv, \quad (5)$$

где n_2 — плотность числа молекул газа B , а $d = (d_1 + d_2)/2$. Подставляя выражения (4) и (5) в формулу (3), получаем

$$\frac{dE}{dt} = \frac{4m_1 \cdot m_2}{(m_1 + m_2)^2} Z \cdot 2kT,$$

где $Z = 2d^2 n_2 \left(\frac{2\pi k T}{m_2} \right)^{1/2}$ — полное число столкновений молекулы газа A с молекулами газа B в единицу времени. Если теперь выражение для E_0 и $\frac{dE}{dt}$ подставить в (2), то время релаксации можно записать в виде

$$\tau = \frac{3}{4} \frac{(m_1 + m_2)^2}{4m_1 m_2} \cdot \frac{1}{Z}. \quad (6)$$

При $m_1 \approx m_2$

$$\tau \sim \frac{1}{Z} \equiv \tau_0, \quad (7)$$

где τ_0 — среднее время свободного пробега.

Таким образом, установление равновесия на поступательных степенях свободы в газе A происходит за время порядка среднего времени между двумя столкновениями. В таком виде этот результат не зависит от модели молекул и справедлив также и для однокомпонентной системы.

Время τ_0 — при нормальных условиях чрезвычайно мало, по порядку величины оно составляет 10^{-10} сек, поэтому наблюдать процесс установления максвелловского распределения очень трудно. Существуют, однако, по крайней мере две группы экспериментов, в которых удается наблюдать эффекты, связанные с установлением равновесия по поступательным степеням свободы. Это, во-первых, изучение структуры сильных ударных волн в одноатомных газах и, во-вторых, аномальное поглощение и дисперсия ультразвуковых волн в одноатомных газах.

Толщина сильных ударных волн в одноатомных газах составляет примерно несколько длин свободного пробега [1]. На этом расстоянии каждая молекула в среднем испытает несколько столкновений, что вполне достаточно для установления максвелловского распределения. Таким образом, изучение структуры сильной ударной волны в одноатомном газе позволяет проникнуть в область, где происходят процессы установления максвелловского распределения. С этой же точки зрения интересны и ультразвуковые эксперименты. Если частота ультразвука настолько велика, что совпадает с частотой молекулярных

столкновений, то наблюдаются интенсивное поглощение и дисперсия ультразвука. Эти эффекты легко понять, если учесть, что при совпадении частот ультразвука и молекулярных столкновений упорядоченное коллективное движение, присущее звуковой волне, переходит в хаотическое тепловое движение молекул. Экспериментальное исследование этих процессов проводилось Гринспеном [2], а теоретическое И. И. Моисеевым-Ольховским [3] (см. также [4]).

При макроскопическом подходе считается, что все процессы со временем релаксации порядка τ_0 происходят мгновенно. Поэтому в гидродинамике ударная волна представляется в виде геометрической поверхности разрыва, в которой локализованы процессы, приводящие к установлению максвелловского распределения. С этой точки зрения не столько важен сам процесс установления равновесия по поступательным степеням свободы, сколько его результат, определяющий макроскопические характеристики газа. Иное положение возникает, если компоненты бинарной смеси сильно отличаются по массе ($m_1 \gg m_2$ — рэлеевский газ или $m_2 \gg m_1$ — лоренцовский газ). В этом случае, как видно из формулы (6),

$$\tau \sim \frac{m_1}{m_2} \tau_0 \quad (m_1 \gg m_2) \quad (8)$$

или

$$\tau \sim \frac{m_2}{m_1} \tau_0 \quad (m_2 \gg m_1) \quad (9)$$

и время релаксации компонента A (легкого или тяжелого) становится макроскопически заметной величиной. Физическая причина этого очевидна. Обмен поступательной энергией между компонентами A и B затруднен из-за большой разницы масс, что и приводит к увеличению времени релаксации.

Этот результат имеет практическое применение. Рассмотрим сначала первый случай $m_1 \gg m_2$ (релаксирующий компонент A — тяжелый, а основной газ B — легкий). Ударная волна в таком газе будет иметь сложную структуру. Во фронте ударной волны¹ разрыв непрерывности испытывают только гидродинамические характеристики основного газа B . Тяжелые молекулы примесного газа A будут пролетать ударный фронт, практически не меняя своего состояния (отсутствует обмен энергией между легким и тяжелым компонентами). И лишь спустя время

$$\tau \sim \frac{m_1}{m_2} \tau_0 \quad (\text{т. е. на расстоянии от ударного фронта})$$

$$L \sim \frac{m_1}{m_2} l_0, \quad (10)$$

где l_0 — длина свободного пробега тяжелой молекулы в легком газе, тяжелая компонента придет в равновесие с легкой. Таким образом, непосредственно за фронтом ударной волны будет расположена довольно широкая релаксационная зона. Существенно подчеркнуть, что на протяжении релаксационной зоны концентрация тяжелого компонента меняется. Непосредственно за фронтом ударной волны концентрация тяжелого компонента меньше равновесного значения (равного значению

¹ Под фронтом ударной волны подразумевается область, в которой в первом приближении происходит установление максвелловского распределения (в данном случае легкого газа). С точки зрения гидродинамических представлений фронт ударной волны эквивалентен понятию поверхности разрыва.

перед ударным фронтом), по мере удаления от фронта концентрация растёт, приближаясь к своему равновесному значению. Обоedнение тяжелого компонента за фронтом ударной волны легко понять, если учесть, что при переходе через ударный фронт плотность легкого компонента сильно меняется, а плотность тяжелого остается практически неизменной.

Практически интересен и второй частный случай $m_2 \gg m_1$ (релаксирующий газ A легкий, а основной — тяжелый). Рассмотрим ударную волну в этой смеси. Структура ее будет в общем такая же, как и в предыдущем случае: узкая область ударного фронта и широкая релаксационная зона. Ширина ударного фронта, где гидродинамические характеристики тяжелого компонента испытывают разрыв порядка средней длины свободного пробега тяжелых атомов $l_2 \sim D\tau_2$, где D — скорость ударной волны, а τ_2 — среднее время свободного пробега между столкновениями тяжелых атомов ($\tau_2 \sim \sqrt{\frac{m_2}{T_2}}$, здесь T_2 — температура тяжелых атомов). Ширина релаксационной зоны, в которой происходит процесс установления равновесия между легким и тяжелым компонентами, определяется характерным временем обмена энергией между атомами легкого и тяжелого газа $L \sim D\tau$, где $\tau \sim \frac{m_2}{m_1} \tau_{12}$ (τ_{12} — среднее время свободного пробега между столкновениями легкого атома с тяжелыми). Если легкому газу формально приписать некоторую температуру T_1 ($T_1 \lesssim T_2$), то для величины τ_{12} можно написать $\tau_{12} \sim \sqrt{\frac{m_1}{T_1}}$, поэтому

$$\tau_{12} \sim \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \tau_2, \quad (11)$$

$$L \sim D\tau \sim \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} l_2. \quad (12)$$

Таким образом, ширина релаксационной зоны в рассматриваемой бинарной смеси оказывается в $\sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$ раз больше толщины ударного фронта.

В предыдущем случае ($m_1 \gg m_2$) отношение ширины релаксационной зоны к толщине ударного фронта было порядка $\frac{m_1}{m_2}$ (ширина ударного фронта порядка длины свободного пробега легкой частицы в легком газе, которая, в свою очередь, порядка длины свободного пробега тяжелой частицы в легком газе). Это «сокращение» релаксационной зоны является относительным и связано с изменением основного масштаба — толщины ударного фронта в легком и тяжелом газах.

Большая подвижность атомов легкого газа приводит еще к одному интересному эффекту. В конце релаксационной зоны тепловая скорость атомов легкого газа в $\sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$ раз больше тепловой скорости тяжелых атомов, равной по порядку величины скорости ударной волны. Поэтому быстрые атомы легкого газа будут интенсивно диффундировать в глубь релаксационной зоны к ударному фронту и смогут даже проникнуть в область перед ударным фронтом. Этот эффект существен,

когда релаксирующий газ легкий, а основной тяжелый, и пренебрежимо мал в бинарной смеси, где малой примесью являются атомы тяжелого газа (из-за их малой подвижности).

Рассмотренные особенности структуры ударной волны в бинарной смеси газов в двух предельных случаях ($m_1 \gg m_2$ и $m_2 \gg m_1$) в принципе можно наблюдать экспериментально, например, в смеси инертных газов He и Xe или в смеси H_2 и Xe. Однако такие эксперименты в настоящее время отсутствуют.

До сих пор рассматривались бинарные смеси, в которых один из компонентов являлся малой примесью. Полученные результаты легко обобщить на случай бинарных смесей произвольной концентрации (с компонентами сильно различающимися по массе). Типичным примером такой смеси является плазма, представляющая собой квазинейтральную систему ионов и электронов.

На основании предыдущего можно утверждать, что процесс установления равновесия по поступательным степеням свободы в такой системе имеет три характерных времени: одно из них связано с установлением в первом приближении максвелловского распределения в легком газе (газ 1), другое — в тяжелом газе (газ 2), а третье — с установлением полного статистического равновесия.

Время установления максвелловского распределения в легком и тяжелом газах определяется соответственно средними временами свободного пробега легких частиц в легком газе (τ_1) и тяжелых частиц в тяжелом газе (τ_2). По порядку величин $\tau_1/\tau_2 \sim \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$ (для двухкомпонентной плазмы [5] $\tau_{ee}/\tau_{ii} \sim \left(\frac{m_e}{m_i}\right)^{1/2} \left(\frac{T_e}{T_i}\right)^{3/2}$), где T_1 (T_e) и T_2 (T_i) — соответственно температуры легкого и тяжелого газов (плотность числа частиц разных компонентов одинакова). С макроскопической точки зрения эти процессы считаются происходящими мгновенно.

Важными для дальнейшего оказываются только результаты этих процессов, позволяющие ввести понятие температуры для легкого и тяжелого газов. Поэтому процесс установления полного статистического равновесия можно представить как процесс выравнивания температур легкого и тяжелого газов, его характерное время определяется формулой (11). Структура сильной ударной волны в такой смеси в общем будет аналогична случаю малой концентрации, хотя появятся и существенные отличия. За узкой областью ударного фронта будет, как и раньше, простирается довольно широкая релаксационная зона. В ударном фронте гидродинамические характеристики потока (плотность, давление и температура тяжелого газа) будут испытывать скачок, в релаксационной зоне произойдет выравнивание температур легкого и тяжелого газов. Конечность концентрации (молярной) легкого компонента приводит к появлению нового эффекта — необходимости учитывать теплопроводность легкого газа, которая будет способствовать выравниванию температуры по ширине релаксационной зоны и приведет к прогреванию легкого газа в области перед фронтом ударной волны. В случае малой концентрации этот эффект можно не учитывать. Применительно к плазме указанные особенности были отмечены Я. Б. Зельдовичем [6] и подробно проанализированы В. Д. Шафрановым [7] (см. также [8]). Из работы [7] следует, что электронная теплопроводность ликвидирует скачок электронной температуры, которая ведет себя непрерывным образом (хотя ее производная на ударном фронте испытывает скачок).

Рассмотренный раньше эффект диффузии существен и при конечной концентрации легкого компонента. В бинарной смеси нейтральных газов диффузия приведет к накоплению легкого компонента в области перед ударным фронтом.

В плазме диффузия электронов приведет к разделению зарядов (поляризации плазмы) в ударном фронте. Непосредственно за областью с повышенной концентрацией электронов будет следовать область с избыточным положительным зарядом. Разделению зарядов на большее расстояние (в смеси нейтральных газов область с известной концентрацией тяжелого компонента находится на бесконечности) препятствует возникающая разность потенциалов. В обычных условиях разделение заряда невелико. Максимальная величина отношения $\left| \frac{\Delta n}{n} \right| \sim \lambda_{D_2}/l_2$,

где Δn — разность концентраций ионов и электронов; n — концентрация ионов (или электронов) за ударным фронтом; λ_{D_2} и l_2 — дебаевский радиус и средняя длина свободного пробега за фронтом ударной волны, причем $\lambda_{D_2}/l_2 \ll 1$. Диффузия электронов приводит еще к одному интересному явлению. Быстрые электроны (их называют «электроны-предвестники») проникают в область перед ударным фронтом, где образуется еще один двойной слой, толщина которого порядка

$M_1 \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} l_1$ (M_1 и l_1 — число Маха и длина свободного пробега в области перед фронтом). Избыточный заряд этого второго слоя пропорционален M_1^2 , а расстояние от ударного фронта $\sim 1/M_1^2$ [9].

Во всех предыдущих рассуждениях считалось, что компоненты бинарной смеси сильно различаются массой молекул. Вопрос об установлении равновесия по поступательным степеням свободы в бинарной смеси одноатомных газов с произвольными соотношениями масс компонентов (m_1 и m_2) при произвольных значениях плотностей числа молекул отдельных компонентов (n_1 и n_2) рассмотрен в работе Морзе [10] для трех молекулярных моделей: максвелловских молекул, твердых упругих сфер и точечных центров, взаимодействующих по закону Кулона, обрезанному на расстоянии дебаевского радиуса. Интересный результат этой работы заключается в том, что характерное время выравнивания температур двух компонентов τ_T может заметно отличаться от характерного времени выравнивания диффузионных скоростей обоих компонентов τ_v . Для отношения τ_T/τ_v получено выражение, которое не зависит от выбора молекулярной модели (а зависит от отношений m_1/m_2 и n_1/n_2). В частности, при $n_1 = n_2$

$$\frac{\tau_T}{\tau_v} = \frac{1}{4} \left(1 + \frac{m_2}{m_1} \right) \left(1 + \frac{m_1}{m_2} \right). \quad (13)$$

Из формулы (13) видно, что при $m_2 \gg m_1$ (или $m_1 \gg m_2$) $\tau_T \gg \tau_v$, т. е. процесс выравнивания диффузионных (дрейфовых) скоростей идет значительно быстрее процесса выравнивания температур. Этот результат легко понять, если учесть, что при столкновении молекул, сильно различающихся по массе, относительное изменение энергии мало, а среднее изменение импульса не является малой величиной (вектор импульса может менять свое направление на противоположное). Заметим здесь, что эффект выравнивания дрейфовых скоростей объясняет недавно открытое явление разгона тяжелого компонента в молекулярном пучке [11, 12], который формируется путем продувания бинарной смеси газов через сопло (газодинамический источник).

ГАЗОКИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ БОЛЬЦМАНА
И ЕГО РЕШЕНИЯ

Способ оценки времени релаксации, описанный выше, обладает большой наглядностью, но он обходит два принципиальных вопроса. Это, во-первых, вопрос о том, как в механической системе, состоящей из молекул, появляется необратимость и, во-вторых, как предложенная оценка времени релаксации связана с оценкой, полученной с помощью уравнения Больцмана. Эти вопросы рассматриваются ниже.

Основным газокинетическим уравнением является уравнение Больцмана, поэтому все более или менее строгие оценки должны опираться на это уравнение.

Уравнение Больцмана при отсутствии внешних сил (в однородном газе) имеет в однокомпонентной системе вид:

$$\frac{df}{dt} = \int_{\vec{c}_1}^{\vec{c}_1'} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} |\vec{c}_1 - \vec{c}| (f' f_1' - f f_1) b db d\varphi d\vec{c}_1, \quad (14)$$

где \vec{c} и \vec{c}_1 — скорости молекул до столкновения, \vec{c}' и \vec{c}_1' — после столкновения; b — прицельное расстояние; φ — угловой параметр столкновения.

Уравнение Больцмана описывает процесс превращения произвольного начального распределения в равновесное максвелловское распределение. Время релаксации такого процесса определяется интенсивностью диссипативных процессов (интегралом столкновений), т. е. эффективностью столкновений как механизма, формирующего максвелловское распределение.

Для оценки τ по порядку величины можно считать, что

$$\tau \sim \frac{f}{\int_{\vec{c}_1}^{\vec{c}_1'} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} |\vec{c}_1 - \vec{c}| (f' f_1' - f f_1) b db d\varphi d\vec{c}_1}. \quad (15)$$

Для f можно принять оценку (следующую из условий нормировки) $f \bar{v}^3 \sim n$, где \bar{v} порядка средней тепловой скорости. Если через r_0 обозначить эффективный радиус действия межмолекулярных сил, то после отбрасывания числовых множителей для τ получается оценка, аналогичная предыдущему параграфу:

$$\tau \sim \frac{1}{r_0^2 \bar{v} n}. \quad (16)$$

Эта оценка характеризует чрезвычайную эффективность столкновений как механизма, формирующего статистическое равновесие в одноатомном газе.

Чтобы подробно проанализировать процесс установления максвелловского распределения, необходимо рассмотреть решение уравнения Больцмана (14). Получение решений уравнения Больцмана является чрезвычайно сложной математической задачей. Обзор существующих приближенных методов содержится в работах [13—15].

Одна из основных трудностей при решении уравнения Больцмана связана со сложным видом интеграла столкновений. Бхатнагар, Гросс

и Крук [16] предложили рассматривать упрощенную форму уравнения (14):

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{f - f_0}{\tau}, \quad (17)$$

где τ — время релаксации, определяемое формулой (16), а $f^{(0)}$ — функция распределения Максвелла. Если считать, что уравнение (17) описывает также и процесс релаксации малой примеси в термостате одноатомного газа, то из него легко получить уравнение (1) (необходимо умножить (17) на $\frac{m c^2}{2}$ и проинтегрировать по всем \vec{c}). В общем же случае нельзя осуществить переход от уравнения Больцмана к уравнению (1). Условия (и приближения), при которых справедлива аппроксимация Бхатнагара, Гросса и Крука, подробно проанализированы в работах [14 и 16] (см. также [17], где указана подробная библиография).

Интегральный характер уравнения (14) исчезает еще в одном частном случае. Предположим, что релаксирующий газ (с массой молекул m_1) составляет небольшую примесь в одноатомном газе (с массой молекул m_2), играющем роль термостата (с температурой T). Уравнение (14) переходит в этом случае в интегральное уравнение, которое обычно называют основным или управляющим:

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = \int_0^{\infty} B(x/x') f(x', t) dx' - f(x, t) \int_0^{\infty} B(x'/x) dx', \quad (18)$$

где $x = \frac{p_1^2}{2m_1 k T}$ и $x' = \frac{p_1'^2}{2m_1 k T}$ — безразмерные энергии релакси-

рующих молекул; $B(x/x')$ — число столкновений, отнесенное к одной молекуле и единице времени, каждое из которых переводит молекулу с энергией x' в окрестность энергии вблизи x ; $B(x'/x)$ — имеет аналогичный смысл. Если $m_1 \ll m_2$ (лоренцовский газ) или $n_1 \gg n_2$ (рэлеевский газ), то интегральное уравнение (18) перерождается в дифференциальное. Действительно, при большой разнице в массах сталкивающихся частиц обмен энергией происходит замедленным путем, т. е. при каждом столкновении передается относительно малая доля поступательной энергии. Это значит, что интегралы в (18) определяются в основном областью относительно малых значений $x - x'$. В таком случае уравнение (18) переходит в дифференциальное уравнение, типа Фоккера — Планка, которое имеет вид:

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = K_R \frac{\partial}{\partial x} \left\{ (x - 3/2) f(x, t) + \frac{\partial}{\partial x} [x f(x, t)] \right\} \quad (19)$$

для рэлеевского газа и

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = K_L \frac{\partial}{\partial x} \left\{ (x^{3/2} - 2x^{1/2}) f(x, t) + \frac{\partial}{\partial x} [x^{3/2} f(x, t)] \right\} \quad (20)$$

для лоренцовского газа. Здесь K_R и K_L имеют смысл обратных зна-

чений времени релаксации для рэлеевского и лоренцовского газов:

$$K_R = \frac{8}{3} \cdot \frac{m_2}{m_1} Z_{12} = \frac{16}{3} \frac{m_2}{m_1} n_2 \pi (r_1 + r_2)^2 \left(\frac{2kT}{\pi m_1} \right)^{1/2} (m_1 \gg m_2), \quad (21)$$

$$K_L = 2 \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^{1/2} n_2 \pi (r_1 + r_2)^2 \left(\frac{2kT}{m_2} \right)^{1/2} (m_2 \gg m_1). \quad (22)$$

Здесь n_2 — плотность числа частиц в термостате; r_1 — радиус атомов релаксирующего газа; r_2 — радиус атомов термостата (модель твердых упругих сфер); Z_{12} — число столкновений атома m_1 с атомами термостата, отнесенное к единице времени. Легко видеть, что величины K_R^{-1} и K_L^{-1} совпадают по порядку величины с соответствующими временами релаксации (см. формулы (10) и (12)). Подробный вывод уравнений (19) и (20) из уравнения (18) содержится в работе [19], там же приведена подробная библиография более ранних работ.

Уравнения (19) и (20) несколько отличаются друг от друга, поэтому детали релаксационного процесса также будут различными. Для рэлеевского газа, как это следует из уравнения (19), изменение средней (безразмерной) поступательной энергии релаксирующих частиц $\bar{x}(t) = \int_0^\infty x f(x, t) dx$ будет описываться обычным релаксационным уравнением

$$\frac{d\bar{x}(t)}{dt} = -K_R \left[\bar{x}(t) - \frac{3}{2} \right] = -K_R [\bar{x}(t) - \bar{x}(\infty)], \quad (23)$$

обеспечивающим экспоненциальный закон релаксации. Время релаксации средней энергии

$$\tau = K_R^{-1} = \frac{3}{8} \frac{m_1}{m_2} \frac{1}{Z_{12}}. \quad (24)$$

Если релаксирующий (рэлеевский) газ в начальный момент времени имеет максвелловское распределение с температурой T_0 , отличной от температуры термостата T_2 ,

$$f(x, 0) = n_1 2 \left(\frac{x}{\pi} \right)^{1/2} \alpha_0^{-3/2} e^{-\frac{x}{\alpha_0}} dx, \quad (25)$$

где $\alpha_0 = \frac{T_0}{T_2}$, а n_1 — плотность числа частиц релаксирующего газа, то процесс пойдет через непрерывную последовательность максвелловских распределений (25), отличающихся друг от друга только температурой (величиной α). Иными словами, в процессе релаксации сохраняется форма максвелловского распределения, а меняется только его температура $T(t)$ по закону

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = -K_R [\alpha(t) - \alpha(\infty)], \quad (26)$$

$$\alpha(0) = \alpha_0 = T_0/T_2,$$

где $\alpha(t) = \frac{T(t)}{T_2}$; $\alpha(\infty) = 1$.

Найденные закономерности справедливы и в более общем случае. В работе [20] показано, что максвелловская форма распределения для рэлеевского газа сохраняется независимо от вида потенциала взаимодействия (лишь бы имел смысл газокинетический интеграл $\Omega_{12}^{(1,1)}$, через который выражается время релаксации).

Иное положение возникает для лоренцовского газа. Уравнение (20) не имеет таких простых решений, как уравнение (19). Это справедливо и для более общего закона взаимодействия. Единственным исключением является максвелловский закон взаимодействия (силы взаимодействия пропорциональны r^{-5}). В этом случае релаксация лоренцовского газа происходит таким образом, что справедливо уравнение (23) и выполняется закон сохранения формы максвелловского распределения [18]. Подробно релаксация рэлеевского и лоренцовского газов рассмотрена в работе [19]. Подчеркнем, что все изложенное в этом параграфе не относится к плазме. Кинетическое уравнение для плазмы имеет некоторые особенности и разбирается, например, в работах [5, 20].

До сих пор рассмотрение ограничивалось однородными системами. Если в газах существуют градиенты макроскопических (гидродинамических) переменных плотности, скорости потока и температуры, то процесс установления максвелловского распределения будет происходить значительно сложнее. Сначала за время порядка среднего времени свободного пробега, в каждой точке (в элементе объема) газовой системы установится в нулевом приближении локальное максвелловское распределение, определяемое значениями гидродинамических переменных в этой же точке. Затем начнется медленный процесс выравнивания макроскопических переменных, соответствующий переходу их к равновесным значениям. На протяжении этой второй медленной стадии в каждый момент времени можно говорить о существовании (в нулевом приближении) локального максвелловского распределения, определяемого значениями гидродинамических переменных в этот же момент времени. Говорить о максвелловском распределении в неоднородной системе можно только в нулевом приближении. Пространственная неоднородность системы приводит к тому, что истинная функция распределения будет отличаться от максвелловской. Отличие будет тем больше, чем больше градиенты гидродинамических величин. Обычно градиенты гидродинамических величин малы (на длине свободного пробега). Степень их малости характеризуется величиной параметра неоднородности $\mu \sim \frac{l_0}{L}$, где l_0 — средняя длина свободного пробега, а L — характерная макроскопическая длина, определяемая градиентами макроскопических величин. Поэтому истинное распределение скоростей будет отличаться от максвелловского на величину порядка μ . С этой точки зрения медленная стадия процесса установления равновесия соответствует исчезновению этой добавки, происходящему вследствие исчезновения градиентов, приводящему к выравниванию полей гидродинамических величин. В обычных условиях (исключая случай сильной ударной волны) величина μ чрезвычайно мала. Отсюда, однако, не следует, что этой добавкой всегда можно пренебречь. Действительно, в теории явлений переноса приходится вычислять потоки массы импульса и энергии, которые сами пропорциональны градиентам гидродинамических величин, что автоматически приводит к необходимости учета соответствующих величин в функции распределения. При этом оказывается, что именно ничтожно малые добавки к функции распре-

деления (пропорциональные μ) полностью определяют коэффициенты переноса.

Указанные идеи находят свое наиболее полное математическое выражение в методе решения уравнения Больцмана, принадлежащем Чепману и Энскогу [21].

В этом методе функция распределения $f(\vec{c}, \vec{r}, t)$ ищется в виде ряда по степеням малого параметра μ :

$$f(\vec{c}, \vec{r}, t) = f^{(0)}(\vec{c}, \vec{r}; n, \vec{c}_0, T) + \mu f^{(1)}(\vec{c}, \vec{r}; n, \vec{c}_0, T) + \\ + \mu^2 f^{(2)}(\vec{c}, \vec{r}; n, \vec{c}_0, T) + \dots \quad (27)$$

Здесь коэффициенты при степенях μ , зависящие от \vec{c} и \vec{r} , являются функционалами гидродинамических величин. Иными словами, в разложении Чепмана — Энскога зависимость функции распределения от времени определяется зависимостью от времени гидродинамических величин. Из предыдущего ясно, что $f^{(0)}$ является максвелловской функцией.

Метод Чепмана — Энскога [22—24] занимает исключительное положение среди других приближенных способов решения уравнения Больцмана, поскольку он позволяет создать наиболее полную теорию коэффициентов переноса. Этим, однако, отнюдь не исчерпывается его значимость. Идея разложения в форме (27) оказалась чрезвычайно плодотворной при описании различных стадий установления равновесия.

ПЕРЕХОД ОТ ДИНАМИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ СИСТЕМЫ К СТАТИСТИЧЕСКОМУ

До сих пор рассматривалось только, как система приближается к равновесию. Вопрос о том, как можно «объяснить» необратимое поведение макроскопической системы, учитывая микроскопическую обратимость, оставался в тени. Этот вопрос, как и все относящееся к основам теории, является очень трудным. Он усиленно обсуждался Больцманом и Гиббсом на заре развития статической механики и с не меньшим энтузиазмом обсуждается в наши дни [24, 25]. Здесь невозможно рассмотреть этот вопрос во всем объеме, ограничимся только обсуждением одного аспекта — при каких условиях можно говорить о необратимом поведении системы и как эволюционирует описание системы при переходе от обратимых динамических закономерностей к необратимым статическим. Решающий шаг в этом направлении был сделан Н. Н. Боголюбовым [26] (см. также [24]).

Рассмотрим произвольную неоднородную газовую систему. Временная эволюция такой системы имеет три характерных масштаба времени:

1) время молекулярного взаимодействия или продолжительность столкновения

$$\tau_1 \sim r_0/\bar{v},$$

где r_0 — радиус действия межмолекулярных сил, а \bar{v} — средняя скорость;

2) среднее время свободного пробега

$$\tau_2 \sim \frac{l}{\bar{v}},$$

где l — средняя длина свободного пробега;

3) время макроскопической релаксации

$$\tau_3 \sim \frac{L}{\bar{v}},$$

где L — макроскопическое расстояние, на котором заметно меняются макроскопические переменные.

В газах умеренной плотности всегда справедливо соотношение

$$\tau_1 \ll \tau_2 \ll \tau_3. \quad (28)$$

Рассмотрим, как эволюционирует описание системы при переходе от одного масштаба времени к другому.

Исходим из уравнения Лиувилля для плотности вероятности $D_N(x_1 \dots x_N; t)$, где $x_i \equiv (\vec{r}_i, \vec{p}_i)$ — координаты и импульс i -й частицы (система состоит из N частиц, помещенных в объеме V). Введем s -частичные функции распределения

$$F_s(x_1, \dots, x_s; t) = V^s \int \dots \int D_N dx_{s+1}, \dots, dx_N.$$

Описание системы с помощью набора s -частичных функций распределения ($1 \leq s \leq N$) эквивалентно описанию с помощью функции D_N .

Подчеркнем, что описание системы с помощью уравнения Лиувилля, по существу, является динамическим описанием. Статистика здесь вводится только за счет неопределенности начального динамического состояния системы, законы движения остаются полностью детерминированными. В математическом отношении решение уравнения Лиувилля и решение уравнений Гамильтона — эквивалентные задачи.

Поведение системы в моменты $t \ll \tau_1$ описывается совокупностью s -частичных функций распределения (или совокупностью уравнений Гамильтона). Поведение каждой функции F_s существенно зависит от начальных условий. Это чисто динамическая стадия процесса. По прошествии времени порядка τ_1 происходит первый этап хаотизации, когда забываются подробности начальной информации (поэтому начальную стадию до момента времени τ_1 называют стадией начальной хаотизации). Этот этап заключается в том, что все s -частичные функции распределения синхронизируются с одночастичной функцией распределения. Иными словами, F_s принимает вид:

$$F_s(x_1, \dots, x_s; t) = F_s(x_1, \dots, x_s; F_1), \quad (29)$$

где зависимость от времени F_s полностью заключена в F_1 (при любом начальном распределении F_s , а для F_1 справедливо уравнение

$$\frac{\partial F_1}{\partial t} = A(x, F_1). \quad (30)$$

Причем левая часть в (30) зависит только от F_1 (а не от F_s). Легко видеть, что разложение (29) аналогично разложению Чепмана — Эн-

скога (25). Таким образом, на второй стадии процесса (называемой кинетической стадией и справедливой для моментов времени $\tau_1 \ll t \ll \tau$) временной эволюцией системы управляет одна функция F_1 . Для функции F_1 при определенных дополнительных условиях (вводящих необратимость в систему) может быть получено уравнение, аналогичное уравнению Больцмана. Подчеркнем, что решение (29) является частным решением, которое приближенно описывает поведение системы. Эта приближенность в первую очередь заключается в том, что решение (29) не позволяет описывать процессы, происходящие в течение времени порядка τ_1 . Такова плата за сокращение способа описания: на стадии начальной хаотизации требовалось N s -частичных функций, на кинетическом этапе поведение системы определялось только одной s -частичной функцией ($s=1$).

При переходе к следующему этапу, справедливому для моментов времени $\tau_2 \ll t \ll \tau_3$ и называемому гидродинамической стадией, происходит дальнейшее сокращение способа описания. За время порядка времени свободного пробега τ_2 функция F_1 синхронизируется с гидродинамическими параметрами n , \vec{c}_0 и T , являющимися первыми тремя моментами F_1 . Таким образом, на гидродинамическом этапе временной эволюцией системы управляют гидродинамические переменные (или первые три момента F_1). На этой стадии в полной мере применимо приближение Чепмана—Энскога (см. (25)). Подчеркнем, что на кинетическом этапе поведение системы определялось функцией F_1 , что эквивалентно совокупности всех моментов F_1 .

Таким образом, при переходе ко все большему масштабу времени происходит сокращение способа описания по схеме

$$F_1, \dots, F_N \rightarrow F_1 \text{ (или все моменты } F_1) \rightarrow \\ \rightarrow n, \vec{c}_0, T \text{ (первые три момента } F_1).$$

Это сокращение происходит за счет частичной потери начальной информации. Если на стадии начальной хаотизации требовалось знать все функции F_1, \dots, F_N при $t=0$, то для гидродинамической стадии в начальный момент времени достаточно знать только три момента (пять величин n , \vec{c}_0 и T) функции F_1 . По-видимому, такое сокращение способа описания является существенной чертой теории необратимых процессов.

Подчеркнем еще одно существенное обстоятельство. Необратимость в системе появляется только (при определенных условиях) на второй кинетической стадии. Об этом образно говорят так: «необратимость требует времени». Если же переходить ко все большему масштабу времени, то для масштаба времени порядка времени возврата по Пуанкаре необратимость исчезнет совсем. Таким образом необратимость как свойство системы появляется при выборе определенных масштабов времени и исчезает по мере выхода за эти масштабы.

НАРУШЕНИЕ МАКСВЕЛЛОВСКОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В ХИМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩИХ СИСТЕМАХ

До сих пор рассматривались газовые системы, в которых полное число частиц оставалось неизменным. Практически же очень часто приходится сталкиваться с системами, в которых исчезают или возни-

кают быстрые частицы. Источником частиц (как положительным, так и отрицательным) может, например, служить обычная химическая реакция. В химии «горячих» атомов атомы отдачи, возникающие при ядерных реакциях, представляют собой также быстрые частицы. С быстрыми частицами приходится также иметь дело и в задачах термализации нейтронов и т. д. В настоящем обзоре ограничимся рассмотрением только одного аспекта проблемы быстрых частиц. Исследуем характер возмущения, вносимого источником быстрых частиц в равновесное распределение энергии по поступательным степеням свободы. Такого рода задачи изучены в работах Е. В. Ступоченко [27, 31] и в работах И. Пригожина и его последователей [32—36]. Подход к решению задачи у этих двух авторов различен, и это различие носит принципиальный характер. Поясним его на простом примере. Рассмотрим газ, в котором химическая реакция приводит к исчезновению быстрых частиц, которое уменьшает число молекул в области больших поступательных энергий (процессы упругих столкновений не успевают восстановить нарушенное равновесие, вызванное уходом быстрых частиц). Нарушение равновесного распределения энергии приводит прежде всего к уменьшению скорости химической реакции. Этот эффект будет существен лишь в том случае, если возмущение равновесной функции распределения в области энергий порядка энергии активации будет конечным.

В работах Е. В. Ступоченко задача о нарушении максвелловского распределения с самого начала ставилась как задача о конечных возмущениях. В работах И. Пригожина и его последователей возмущения равновесной функции распределения считались малыми. Тем самым наиболее интересная область конечных нарушений равновесия выпадает из поля зрения теории И. Пригожина.

В дальнейшем ограничимся изложением результатов, полученных Е. В. Ступоченко, результаты И. Пригожина будут следовать из них как частный случай.

Рассмотрим однородный, однокомпонентный газ A , в котором идет химическая реакция по схеме $A + A \rightarrow B + C$. Функция распределения в такой реагирующей системе будет определяться газокинетическим уравнением Больцмана, которое имеет вид уравнения (14), дополненного отрицательным источником частиц

$$\begin{aligned} \frac{df}{dt} = & \int_{(\vec{c}_1)} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} |\vec{c}_1 - \vec{c}| (f' f'_1 - f f_1) (1 - \sigma) b d b d \varphi d \vec{c}_1 - \\ & - \int_{(\vec{c}_1)} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} |\vec{c}_1 - \vec{c}| f f_1 \sigma b d b d \varphi d \vec{c}_1. \end{aligned} \quad (31)$$

Влиянием продуктов реакции на распределение реагентов пренебрегаем. В уравнении (31) σ — сечение химической реакции, выраженное в единицах газокинетического сечения ($\sigma = \frac{\sigma_r}{\sigma_0}$, $\sigma_0 = \frac{\pi d^2}{4}$, d — диаметр молекулы A в модели твердых шаров).

Решение уравнения (31) ищется в виде

$$f(\vec{c}, t) = f^{(0)}(\vec{c}; n, T) + \beta f^{(1)}(\vec{c}; n, T) + \dots, \quad (32)$$

где $f^{(0)}$ — локальное максвелловское распределение, а $f^{(1)}$ (а также $f^{(2)}, f^{(3)}$ и т. д.) — возмущение, определяемое значением плотности n , температуры T и их производными по времени в этот же момент времени. Параметром малости β , по которому ведется разложение в (32), является безразмерная мощность источника, т. е. отношение числа частиц, прореагировавших в 1 сек, к общему числу столкновений в секунду. В первом приближении можно считать, что

$$\beta \approx \frac{\int \int \int |c_1 - \vec{c}| f^{(0)} f_1^{(0)} \sigma \, bd \, bd \, \varphi \, d \, c_1 \, d \, \vec{c}}{\int \int \int |c_1 - \vec{c}| f^{(0)} f_1^{(0)} \, bd \, bd \, \varphi \, d \, c_1 \, d \, \vec{c}}. \quad (33)$$

Параметр β имеет простой физический смысл. Легко видеть, что

$$\beta \sim \frac{\tau}{\tau_{\text{ист}}},$$

где $\tau_{\text{ист}}$ — характерное время источника; τ — время установления максвелловского распределения.

Если характерное время действия источника велико по сравнению с временем установления максвелловского распределения, то можно говорить об установлении квазистационарного режима в газе A , при котором функция распределения полностью определяется параметрами источника в этот же момент времени. Именно этот факт и выражается в разложении (32). В работах Пригожина и его последователей [32, 35] решение (31) искалось в аналогичном виде, однако в качестве параметра малости фактически выступала величина σ . Различие между этими двумя подходами, как уже указывалось, носит принципиальный характер. Действительно, если считать, что в разложении (32) $\sim \sigma$, то $|f^{(0)}| \ll |f^{(1)}|$ при всех \vec{c} . Если же в качестве параметра малости β выбрать величину безразмерной мощности источника, то совершенно необязательно, чтобы $|f^{(0)}| \ll |f^{(1)}|$ при всех \vec{c} . Важно, чтобы был мал параметр β , который является интегральной характеристикой процесса. Малость β может обеспечиваться малостью σ . В таком случае приходим к методу, сформулированному И. Пригожиным. Но это не единственная возможность. Малость параметра β можно обеспечить и при $\sigma \sim 1$, если потребовать, чтобы число частиц в области скоростей, охваченной конечным возмущением, было бы мало по сравнению с полным числом частиц. Последнее достигается, если $\sigma \sim 1$ в области больших скоростей, которая охватывает малое число частиц. При всех остальных скоростях σ должно быть значительно меньше единицы.

Дальнейшая процедура расчета функции распределения является традиционной и следует методам, развитым в кинетической теории неоднородных газов. В разложении (32) ограничиваются двумя первыми членами и функцию распределения записывают в виде

$$f = f^{(0)} (1 + \Phi).$$

Функция возмущения Φ ищется в виде ряда по полиномам Сонина $S_{1/2}^{(r)}$

$$\Phi = \sum a_r S_{1/2}^{(r)}. \quad (35)$$

Для коэффициентов a_r получается система алгебраических уравнений, причем в методе Е. В. Ступоченко она оказывается более общей, чем в методе Пригожина (подробнее об этом см. [27, 32]).

При практических расчетах интерес представляет не столько сама функция распределения, сколько скорость реакции

$$v = \int \int \int |\vec{c}_1 - \vec{c}| f f_1 \sigma b d b d \varphi d \vec{c} d \vec{c}_1 = v^{(0)} (1 - \eta), \quad (36)$$

где $v^{(0)} = \int \int \int |\vec{c}_1 - \vec{c}| f^{(0)} f_1^{(0)} \sigma b d b d \varphi d \vec{c} d \vec{c}_1$ — скорость реакции в условиях равновесия. Если сечение реакции аппроксимировать выражениями (см. [32] и [35])

$$\sigma = \begin{cases} 0 & \text{при } g < g_0 \\ 1 & \text{при } g \geq g_0, \end{cases} \quad (37)$$

$$\sigma = \begin{cases} 0 & \text{при } \epsilon < \epsilon^* \\ 1 - \left(\frac{\epsilon^*}{\epsilon}\right) & \text{при } \epsilon \geq \epsilon^*, \end{cases} \quad (38)$$

$$\epsilon^* = \frac{\mu g_0^2}{2},$$

(здесь $g = (\vec{c}_1 - \vec{c})$ и μ — относительная скорость и приведенная масса сталкивающихся частиц), то для скорости реакции получаются следующие выражения. В случае (37) $v = 0,17 v^{(0)}$ (в [32] $v = 0,87 v^{(0)}$); в случае (38) $v = 0,89 v^{(0)}$ (в [35] $v = 0,92 v^{(0)}$). При расчетах считалось,

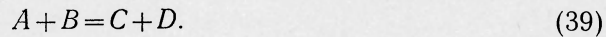
$$\text{что } \frac{\mu g_0^2}{2kT} = 5.$$

Из приведенных примеров видно, что конечные возмущения равновесной функции распределения могут приводить к заметному уменьшению скорости реакции. Описание этого эффекта в рамках теории малых возмущений завышает скорость реакции.

Подчеркнем, что заметное нарушение максвелловского распределения и, как следствие, конечное изменение скорости реакции наблюдаются только при химических реакциях, сечение элементарного акта которых порядка газокинетического. Только в этом случае химическая реакция, приводящая к обеднению числа молекул в области поступательных энергий порядка энергии активации, может эффективно конкурировать с процессами упругих столкновений, стремящимися восстановить нарушенное равновесие. Большие эффективные сечения свойственны реакциям с участием свободных радикалов. В этом случае можно ожидать существенного нарушения равновесия. По оценкам работы [37] возмущение максвелловского распределения будет существенно, если мольная доля радикалов в изучаемой системе превосходит 0,1. Такая концентрация свободных радикалов типична для задач горения и детонации.

Предложенный метод имеет один практический недостаток. При вычислении функции возмущения Φ в разложении (35) обычно ограничиваются первым исчезающим коэффициентом a_r . Если сечение реакции σ является достаточно плавной функцией скорости, то эта

аппроксимация удовлетворительна. Иное дело, если σ — ступенчатая функция. В этом случае разложение (35) сходится очень медленно. Чтобы избежать этой трудности, Такаянаги [34] рассмотрел задачу о возмущении максвелловского распределения легкой компоненты A , составляющей небольшую примесь, в газе B , в котором происходит реакция



В этом случае газокинетическое уравнение Больцмана сводится к дифференциальному уравнению типа Фоккера — Планка, которое допускает решение без обращения к разложению (35). Оказывается, что функция возмущения очень чувствительна к концентрации газа A . С увеличением концентрации легкого газа n_A отклонения от равновесия уменьшаются и при концентрации $\frac{n_A}{n_B} \gg \frac{m_A}{m_B}$ становятся пренебрежимо малы.

Наибольшие отклонения скорости реакции от своего равновесного значения для типичной реакции $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ составляют (в зависимости от выбора сечения реакции) величину 2—7%. Метод, развитый Такаянаги, существенно опирается на предположение о малости отношения масс реагирующих компонентов $\left(\frac{m_A}{m_B} \ll 1\right)$. Это ограничение в дальнейшем удалось снять Костину [38], который при решении задачи о возмущении максвелловской функции распределения реакцией (39) (отношение масс $\frac{m_A}{m_B}$ — произвольное) использовал формализм, развитый в задачах о термализации нейтронов. Полученный им результат переходит в результат Такаянаги при $m_A \ll m_B$. Наибольшие отклонения от равновесия наблюдаются при малом отношении масс $\frac{m_A}{m_B}$ и малой концентрации газа A . Так, по оценкам Костина [38], реакция $H + Bg_2 \rightarrow HBg + Bg$, происходящая в атмосфере Хе, приводит к существенному нарушению максвелловского распределения атомов H, если на каждую молекулу Bg_2 приходится не меньше пяти атомов Хе. Этот результат легко понять, если учесть, что при большой разнице масс реагирующих компонентов и малой концентрации легкого газа обмен энергией между легким и тяжелым газом, а также внутри легкого газа затруднен.

Следует, однако, подчеркнуть, что реакция (39) ($m_A \ll m_B$) приводит еще к одному эффекту нарушения, который оказывается гораздо более существенным, чем возмущение максвелловского распределения. Интенсивная потеря энергии легким газом за счет реакции (39) и сравнительно медленный процесс восстановления энергии за счет упругих столкновений с тяжелым газом приводят к тому, что температура поступательных степеней свободы легкого газа оказывается значительно ниже, чем у тяжелого газа. Этот эффект особенно существен при ионизации инертных газов в ударных волнах. Так, например, в Ar по оценкам работы [39] при температуре газа за ударной волной (где ионизация еще только начинается) в $30000^\circ K$ начальная электронная температура составляет всего $10000^\circ K$. Поскольку основной процесс ионизации в ударных волнах идет за счет электрон-атомных столкновений, то этот эффект играет чрезвычайно большую роль.

Предложенный Такаянаги [34] и Костиным [38] метод определения неравновесной функции распределения в реагирующих системах ограничен случаем малой примеси реагирующих молекул. Ступоченко [27—31] разработал метод определения неравновесной функции распределения в смесях произвольной концентрации с произвольным соотношением масс реагирующих компонент. Среди перечисленных работ [27—38] его работы являются первыми. Метод Ступоченко основан на использовании особых (разрывных) свойств вероятностей переходов, вычисленных для модели твердых упругих сфер и позволяет свести задачу решения интегрального газокинетического уравнения типа (33) к решению некоторого дифференциального уравнения. Получающееся при этом дифференциальное уравнение принципиально отличается от уравнения Фоккера — Планка, поскольку оно в полной мере учитывает интегральный характер связей. Результаты, полученные Ступоченко, удобнее всего проиллюстрировать на примере задачи о распределении кинетической энергии продуктов реакции (быстрых частиц A), возникающих в газе B . Считается, что концентрация газа A мала ($n_A \ll n_B$) а масса газов A и B равна ($m_A = m_B$). Эта задача допускает точное решение (одно из немногих точных решений газокинетического уравнения Больцмана), а ее результаты качественно правильно описывают поведение функции распределения в произвольных системах с источниками быстрых частиц. Решение этой задачи, изложенное в [28, 30], позволило найти точное выражение для функции распределения, справедливое во всей области кинетических энергий и при любых значениях начальной энергии продуктов реакции. Из этого решения можно сделать следующий вывод. Источник частиц с начальной кинетической энергией ϵ_0 приводит к возмущению (конечному) максвелловской функции распределения, которое в основном сосредоточено в области энергий $\epsilon < \epsilon_0$. В области энергий $\epsilon > \epsilon_0$ функция возмущения убывает экспоненциально (с несущественным фактором). Предложенный Е. В. Ступоченко метод применим для решения задачи как с положительными, так и с отрицательными источниками.

Изложенные в этом разделе результаты показывают, что химические реакции могут приводить к заметным нарушениям максвелловского распределения. Этот вывод является фундаментальным. Его значимость определяется тем, что он ставит под сомнение возможность применения в неравновесных условиях известных соотношений статистической термодинамики [36] (например, соотношения, связывающего скорости прямой и обратной реакции). К сожалению, теоретическая разработка этих вопросов значительно опередила их экспериментальное изучение.

В настоящем обзоре рассмотрены процессы формирования максвелловского распределения, а также процессы установления немасвелловских (квазистационарных) распределений в газах. Эти процессы представляют интерес с двух точек зрения. Во-первых, на примере установления максвелловского распределения легче всего проследить, при каких условиях из обратимых во времени уравнений классической механики получаются необратимые во времени уравнения кинетической теории газов. Во-вторых, формирование максвелловского (или квазимасвелловского) распределения является одним из наиболее быстрых релаксационных процессов в газах. Этим определяется его исключительная роль по отношению к остальным релаксационным процессам в газах, связанным с возбуждением внутренних степеней свободы (включая диссоциацию и ионизацию) и протекающим значительно

медленнее. Установление в первом приближении максвелловского распределения позволяет ввести понятие температуры поступательных степеней свободы. Эта температура является своеобразным маяком, на который ориентируются и под которую подстраиваются в процессе релаксации все остальные степени свободы в газе.

Поступила в редакцию
11/VI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Ступоченко, С. А. Лосев, А. И. Осипов. Релаксационные процессы в ударных волнах. «Наука», 1965.
2. М. Greenspan. J. Acoust. Soc. Am., 1950, 22, 568.
3. И. И. Моисеев-Ольховский. ЖЭТФ. 1956, 31, 238; Докл. АН СССР, 1958, 118, 468; Докл. АН СССР, 1958, 123, 821; Научн. Докл. Высш. школы, сер. физ.-мат. наук, 1958, 4, 181.
4. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников. Основы молекулярной акустики, «Наука», 1964.
5. Д. В. Сивухин. Вопросы теории плазмы, 1964, 4, 81.
6. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1957, 32, 1126.
7. В. Д. Шафранов. ЖЭТФ, 1957, 32, 1453.
8. Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М., 1963.
9. М. У. Jaffrin, R. F. Probst. Phys. Fluids, 1964, 7, 1658.
10. Т. F. Morse. Phys. Fluids, 1963, 6, 1420.
11. E. W. Becker, K. Bier, W. Henkes. Zs. Phys., 1956, 146, 333.
12. В. Б. Леонас, УФН, 1964, 72, 287.
13. Х. Грэд. Газодинамика разреженных газов, ИЛ, 1963, стр. 171.
14. Н. Grad. Handbuch d. Physik, 1958, 12, 205.
15. В. П. Шидловский. Введение в динамику разреженного газа. М., 1965.
16. М. Н. Коган. ПММ, 1958, 22, 426.
17. Дж. Мак-Кьюн, Т. Морзе, Г. Сэндри. Некоторые вопросы кинетической теории газов. «Мир», 1965, стр. 226.
18. А. И. Осипов. Вестн. Моск. унив., сер. III, 1961, 1, 13.
19. К. Andersen, К. E. Shuler. J. Chem. Phys., 1964, 40, 633.
20. М. И. Сафарян, Е. В. Ступоченко. ПМТФ, 1964, 4, 29.
21. С. И. Брагинский. Вопросы теории плазмы, 1963, 1, 183.
22. С. Чепмен, Т. Каулинг. Математическая теория неоднородных газов. ИЛ, 1960.
23. Дж. Гирифельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. Молекулярная теория жидкостей и газов. ИЛ, 1961.
24. Дж. Уленбек, Дж. Форд. Лекции по статической механике. «Мир», 1965.
25. И. Пригожин. Неравновесная статическая механика. «Мир», 1964.
26. Н. Н. Боголюбов. Проблемы динамической теории в статистической физике, 1946.
27. Е. В. Ступоченко. Докт. дисс. М., 1951.
28. Е. В. Ступоченко. Докл. АН СССР, 1949, 67, 447.
29. Е. В. Ступоченко. Докл. АН СССР, 1949, 67, 635.
30. Е. В. Ступоченко. ЖЭТФ, 1949, 19, 493.
31. Е. В. Ступоченко. Вестн. Моск. Унив., 1953, 8, 57.
32. I. Prigogine, E. Chronet. Physica, 1949, 15, 913.
33. I. Prigogine, M. Mahieu. Physica, 1950, 16, 51.
34. К. Takayanagi. Progr. Theor. Phys., 1951, 6, 486.
35. R. Present. J. Chem. Phys., 1959, 31, 747.
36. J. Ross, P. Mazur. J. Chem. Phys., 1961, 35, 19.
37. В. Н. Махан. J. Chem. Phys., 1960, 32, 362.
38. М. Р. Костин. J. Chem. Phys., 1965, 43, 2679.
39. Н. Petschek, S. Byron. Ann. of Phys., 1957, 1, 270.