#### РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

# УФН 1992

# ТОМ СТО ШЕСТЬДЕСЯТ ВТОРОЙ

Журнал издается с апреля 1918 г.

#### <u>Ноябрь 1992 г.</u>

Том 162, № 11

# УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

## КИНЕТИЧЕСКИЕ И ГАЗОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В НЕРАВНОВЕСНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКЕ

#### А.И. Осипов, А.В. Уваров

(Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова)

#### СОДЕРЖАНИЕ

| Введение  | 1  |
|---|----|
| 1. Неравновесный газ  | 3  |
| 1.1. Иерархия релаксационных процессов в молекулярной кинетике. 1.2. Кинетические       |    |
| процессы в колебательно-неравновесном газе.   |    |
| 2. Оптические проявления неравновесности  | 11 |
| 2.1. Поляризуемость колебательно-возбужденных молекул. 2.2. Интерферометрия неравно-    |    |
| весного газа. 2.3. Самофокусировка лазерного излучения, индуцированная неравновесным    |    |
| колебательным возбуждением молекул.   |    |
| 3. Гидродинамические свойства неравновесного газа                                       | 18 |
| 3.1. Распространение малых возмущений в неравновесном газе. 3.2. Нелинейные низкоча-    |    |
| стотные возмущения и коэффициент второй вязкости. 3.3. Нелинейные гидродинамические     |    |
| волны в неравновесном газе. 3.4. Особенности распространения ударных волн в неравновес- |    |
| ных газах.  |    |
| Заключение  | 39 |
| Список литературы   | 40 |

#### Введение

Интерес к неравновесным явлениям в физике газов возник в конце 20-х годов нашего столетия в связи с исследованиями аномальных дисперсии и поглощения ультразвуковых волн. Объяснение аномального поглощения (и дисперсии) потребовало выхода за обычные представления о диссипации энергии ультразвуковой волны за счет процессов вязкости и теплопроводности и привлечения механизма замедленного обмена энергией между поступательными и внутренними степенями свободы молекул. Таким образом, впервые физика газов столкнулась с реальными процессами, приводящими к нарушению равновесия по внутренним степеням свободы молекул. Поступательная неравновесность, т.е. нарушение равновесия по поступательным степеням свободы молекул, начала исследоваться значительно раньше, в конце прошлого и начале этого столетия в связи с задачами расчета коэффициентов переноса. Коэффициенты вязкости, теплопроводности и диффузии, как показано в кинетической теории неоднородных газов, отличны от нуля только в том случае, если функция распределения по скоростям отличается от максвелловской. Однако этот тип неравновесности в тот период интересовал больше механиков, чем физиков, поскольку физики в своей экспериментальной практике еще не столкнулись с реальными процессами, приводящими к заметному нарушению максвелловского распределения.

Совсем другая судьба сложилась у акустической неравновесности. Уже в 40-е годы после предсказания уширения ударных волн за счет релаксационных процессов стало ясно, что акустический прорыв в неравновесность не является исключением. С быстропротекающими процессами с неравновесным распределением энергии по внутренним степеням свободы придется сталкиваться каждый раз, когда характерное время внешнего воздействия порядка времени релаксации.

Однако становление неравновесной молекулярной физики как самостоятельной науки началось, по существу, только в 60-е годы и обязано лазерной революции в физике и химии. Один из основных итогов лазерной революции, помимо создания и внедрения в практику уникальной лазерной техники, заключается в привлечении внимания физиков к неравновесным средам и, в частности, к неравновесным газам.

Неравновесный газ — это не только активная среда газовых лазеров. Это верхняя атмосфера, межзвездная среда, включая межзвездные облака, разрядная плазма и т.д. С физической точки зрения неравновесный молекулярный газ представляет собой необычное состояние вещества, своеобразие свойств которого определяется возможностью варьировать в определенных пределах запас внутренней энергии и ее распределение по степеням свободы молекул.

Изучение неравновесных газов позволило физикам, по существу, вскрыть новый пласт явлений. Человечество много веков использовало только механические свойства газов, потом настала очередь тепловых, электрических и химических свойств. Именно эти области многие годы определяли лицо молекулярной физики. Теперь ситуация изменилась. Облик современной молекулярной физики определяет изучение неравновесных явлений.

В настоящее время неравновесная молекулярная физика делает свои первые шаги. Среди ее успехов следует отметить разработку неравновесной кинетики атомно-молекулярных процессов в реагирующих газах и в активных средах газовых лазеров, а также теории распространения оптических и гидродинамических возмущений в неравновесных газах. Если первая группа вопросов достаточно подробно освещена в обзорной и монографической литературе, то гидродинамические и оптические аспекты поведения неравновесного газа, по существу, изложены только в оригинальных работах.

Интерес к оптическим свойствам неравновесного газа связан с тем, что здесь к настоящему времени выявлены наиболее яркие неравновесные эффекты. Их можно разбить на две группы: неравновесное излучение и распространение оптических возмущений в неравновесных средах. Если неравновесное излучение достаточно хорошо изучено, то взаимодействие лазерного излучения с неравновесными газами только начинает исследоваться.

Интерес к гидродинамике неравновесных систем определяется в первую очередь тем, что это одно из новых направлений современной гидродинамики. В классической гидродинамике, если говорить упрощенно, роль физиков закончилась в тот момент, когда были сформулированы основные гидродинамические уравнения. Дальнейшее развитие здесь шло по пути преодоления математических трудностей. Иное положение в гидродинамике неравновесных систем. Она сейчас переживает стадию формулировки основных уравнений и выявления новых физических эффектов. Это во многом поле деятельности физики, и роль физиков здесь, естественно, велика.

План обзора таков. В разделе 1 дается обзор основных свойств колебательно-неравновесного газа. Раздел 2 посвящен оптическим свойствам неравновесного газа. В первую очередь здесь обсуждаются неравновесные процессы, приводящие к изменению показателя" преломления и самофокусировка за счет эффекта кинетического охлаждения и неравновесного колебательного возбуждения молекул. В разделе 3 рассматривается гидродинамическое поведение неравновесного газа: распространение малых возмущений, волн конечной амплитуды и ударных волн.

#### 1. Неравновесный газ

1.1. И е р а р х и я р е л а к с а ц и о н н ы х п р о ц е с с о в в м о л е к у л я р н о й к и н е т и к е . Молекулярные столкновения в газе сопровождаются, вообще говоря, изменением поступательной, вращательной, колебательной и электронной энергии партнеров по столкновению. Кроме того, возможна химическая реакция и ионизация частиц. Вероятности (или эффективные сечения) этих элементарных процессов, как правило, сильно различаются между собой. Последнее обстоятельство приводит к тому, что для возбуждения определенных групп степеней свободы в молекулярных газах требуется разное число столкновений. Таким образом, можно говорить о скоростях отдельных релаксационных процессов или о характерных временах (временах релаксации) отдельных процессов. Под релаксационным процессом понимается процесс установления равновесного или квазистационарного распределения энергии в группе отдельных степеней свободы в молекулярном газе.

При температурах порядка 10<sup>3</sup> К характерные времена отдельных релаксационных процессов в молекулярном газе образуют следующую иерархию:  $\tau_{TT} < \tau_{RT} < < \tau_{VV} << < \tau_{ch} << < \tau_{J}$ , (1.1) где  $\tau_{TT}$ ,  $\tau_{RT}$ ,  $\tau_{VT}$  и  $\tau_{J}$  — характерные времена установления равновесия по поступательным, вращательным, колебательным и электронным степеням свободы,  $\tau_{VV}$  — характерное время обмена колебаниями между молекулами (VV-обмен),  $\tau_{ch}$  — характерное время химических превращений. Физическую причину различия времен релаксации, являющуюся следствием различия в вероятностях (или сечениях) различных элементарных актов, можно понять, если оценить величину параметра Месси.

Наибольшая эффективность обмена энергией между поступательными и внутренними степенями свободы молекул наблюдается при столкновениях, для которых параметр Месси

$$\Delta Er_0/hv \sim 1; \tag{1.2}$$

здесь  $\Delta E$  — разность энергий уровней, между которыми происходит переход, v — средняя скорость относительного движения пар сталкивающихся частиц,  $r_0$  — радиус межмолекулярного взаимодействия. При

$$\Delta E r_0 / hv >> 1 \tag{1.3}$$

обмен энергией затруднен. Это видно хотя бы на примере столкновения гармонического осциллятора с бесструктурной частицей. Условие (1.3) означает, что возмущение молекулы налетающим атомом, являющееся причиной колебательного перехода, носит адиабатический характер. А в этом случае, как известно,  $\delta/\tilde{\omega}$  является инвариантом ( $\delta$  — колебательная энергия,  $\tilde{\omega}$  — частота колебаний), т.е. колебательная энергия в результате столкновения не меняется. Точнее, изменение колебательной энергии  $\Delta E \sim e^{-F}$ , где F — адиабатический фактор, пропорциональный параметру Месси.

Параметр Месси для колебательного возбуждения, как правило, много больше единицы, для вращательного возбуждения — порядка единицы. Действительно, для столкновений  $O_2 - Ar$ , сопровождающихся колебательным возбуждением,  $\omega_e = E/h = 1580 \text{ см}^{-1}$ ,  $r_0 \sim 10^{-8} \text{ см}$ ,  $v \sim 3 \cdot 10^4 \text{ см/c}$ . Таким образом,  $\Delta Er_0/hv \sim 14$ .

При вращательном возбуждении гомоядерных молекул  $\Delta E = E_{j+2} - E_j = B_e(4j+6)$ , где  $j = j \sim (k_B T/B_e)^{1/2}$ . Поскольку для  $O_2 B_e = 1,45 \text{ см}^{-1}$ , то при  $T = 300 \text{ K } B_e/j \sim 12$ , а  $\Delta Er_0/hv \sim 1.4$ .

Иерархия (1.1) относится к типичному случаю. Для легких молекул или молекул, находящихся на верхних вращательных уровнях,  $\tau_{RT} >> \tau_{TT}$ .Для тяжелых молекул  $\tau_{VT}$  значительно меньше, чем для легких; поэтому возможен случай, когда  $\tau_{VT} \sim \tau_{VV}$ . Сростом температуры  $\tau_{ch}$ уменьшается быстрее, чем  $\tau_{VT}$ , поэтому, начиная с определенной температуры,  $\tau_{ch} \sim \tau_{VT}$ . Например, для смеси  $O_2 - Ar$  таким рубежом является 8000 К [1,2].

Значение иерархии времен релаксации (1.1) для анализа неравновесных процессов заключается в том, что при определенных условиях процесс релаксации для отдельных групп степеней свободы можно рассматривать изолированно. Определенные условия в данном случае означают, что при анализе конкретных релаксационных процессов выбираются масштабы времен, на которых все более быстрые процессы закончились, а более медленные не начались. Применительно к задачам колебательной релаксации это означает, что на временах порядка  $\tau_{\rm VT}$  можно считать процессы поступательной и вращательной релаксации закончившимися и учитывать только их результат — формирование максвеллбольцмановского распределения с единой температурой для поступательных и вращательных степеней свободы. С другой стороны, на временах порядка  $\tau_{\rm VT}$  можно не учитывать процессы диссоциации, поскольку они еще не начались.

**1.2.** Кинетические процессы в колебательно-неравновесном газе. Среди всех релаксационных процессов колебательная релаксация выделяется своей энергоемкостью и длительностью. Колебательный резервуар *N*-атомной молекулы включает 3N - 6 степеней свободы (для линейной молекулы 3N - 5). На долю же поступательного движения и вращения приходится только 6 (или 5) степеней свободы. Продолжительность колебательной релаксации определяется временем  $\tau_{VT}$ . Для  $O_2$  при комнатных температурах  $\tau_{VT}$  составляет ~ $10^8 \tau_0$ , а при температурах  $5 \cdot 10^3$  Кпорядка  $10^2 \tau_0$ , где  $\tau_0$  — среднее время свободного пробега [3].

Отмеченные особенности колебательной релаксации объясняют ее достаточную изученность и широкое использование неравновесных колебательных эффектов в физике.

Существует несколько уровней описания колебательной релаксации. Наиболее распространенные — описание в терминах макроскопических переменных (например, средней колебательной энергии, и микроскопическое описание с помощью функции распределения колебательной энергии или заселенностей отдельных колебательных уровней (уровневая кинетика). Выбор уровня описания зависит от специфики задачи и рассматриваемого явления. Например, в релаксационной гидродинамике, как правило, можно ограничиться макроскопическим описанием. В химической кинетике или лазерной физике, наоборот, требуется уровневое описание.

При макроскопическом описании основным является релаксационное уравнение для средней колебательной энергии единицы массы *є*, которое для двухатомных молекул имеет вид

$$d\varepsilon/dt = -(\varepsilon - \varepsilon_0)/\tau_{\rm VT}, \qquad (1.4)$$

где  $\varepsilon_0$  — равновесное значение средней колебательной энергии единицы массы,  $\tau_{\rm VT}$  — время колебательной релаксации. Для системы гармонических осцилляторов

$$\varepsilon_0(T) = \hbar \widetilde{\omega} / m \left[ \exp(\hbar \widetilde{\omega} / k_{\rm B} T) - 1 \right],$$

где *m* — масса молекулы,  $\hbar \tilde{\omega}$  — величина колебательного кванта.

Уравнение (1.4) имеет довольно широкую область применимости. Оно хорошо работает вплоть до температуры порядка характеристических, т.е. там, где можно пренебречь ангармоническими эффектами. Характеристические температуры для большинства молекул достаточно высокие. Так, для  $H_2 = \hbar \tilde{\omega} / k_B = 6300 \text{ K}$ , для  $N_2 3400 \text{ K}$ , для CO 3100 K, для  $O_2 2300 \text{ K}$  и т.д.

Уравнение (1.4) справедливо для многоатомных молекул, если в последних обмен энергией между различными колебательными модами происходит быстрее, чем энергообмен между поступательными степенями свободы и низкочастотной колебательной модой. В этом случае под  $\varepsilon_0$  следует понимать среднюю энергию низкочастотной моды, а вместо  $\tau_{\rm VT}$  подставить  $\tau = \tau_{\rm VT} c_{\rm V}/c_1$ , где  $c_1$  — теплоемкость низкочастотной моды, а  $c_v$  — полная теплоемкость всех колебательных степеней свободы.

Несмотря на сравнительно простой вид релаксационного уравнения (1.4), оно позволяет предсказать или объяснить достаточно тонкие эффекты. Поясним сказанное на примере неравновесного теплового взрыва [4].

При интенсивной накачке энергии в колебательные степени свободы молекулярного газа (например, в разряде или под действием лазерного ИК излучения) формируется неравновесный двухтемпературный газ. Колебательная температура такого газа Т<sub>v</sub> может заметно превосходить температуру поступательных степеней свободы. О колебательной температуре можно говорить, если VV-обмен является наиболее быстрым процессом. Однако такое двухтемпературное состояние может оказаться неустойчивым. С увеличением интенсивности накачки будет увеличиваться *T*<sub>v</sub>, а следовательно, и энергия, передаваемая в поступательные степени свободы. Если она не будет успевать отводиться из системы за счет теплообмена с окружающей средой, то газ начнет разогреваться. Повышение газовой (поступательной) температуры приведет к ускорению процесса VT-обмена ( $\tau_{\rm VT}$  уменьшается с ростом температуры), что еще больше нагреет газ и т.д. Результатом такого процесса будет лавинообразный сброс избыточной колебательной энергии на поступательные степени свободы (тепловой взрыв) и формирование нового высокотемпературного режима с  $T \approx T_V$ . Таким образом, тепловой взрыв (наряду с диссоциацией) ограничивает сверху запас колебательной энергии, который может быть аккумулирован в системе.

В простейшем случае тепловой взрыв описывается системой двух уравнений, соответствующих балансу колебательной и поступательно-вращательной энергий. Уравнение баланса колебательной энергии

$$\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}t} = -\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\tau_{\mathrm{VT}}} - \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\tau_{\mathrm{d}}} - \frac{\varepsilon}{\tau_{\mathrm{r}}} + \frac{q}{m}$$
(1.5)

получается, если в уравнение (1.4) добавить члены, описывающие диффузионный уход колебательно-возбужденных молекул при взаимодействии со стенкой (второй член в правой части,  $\tau_d \sim R_0^2 / D$  — характерноевремядиффузии, D коэффициент диффузии,  $R_0$  — радиус трубки), радиационную дезактивацию (третий член) и интенсивность накачки.

Уравнение баланса тепловой (поступательно-вращательной) энергии имеет вид

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{5}{2}k_{\mathrm{B}}Tm^{-1}\right) = \frac{\varepsilon - \varepsilon_{0}}{\tau_{\mathrm{VT}}} - \frac{k_{\mathrm{B}}}{m}\frac{T - T_{\mathrm{cT}}}{\tau_{\mathrm{d}}},\tag{1.6}$$

где  $T_{cr}$  — температура стенки. Из уравнений (1.5) и (1.6) в стационарном случае с учетом  $\tau_{vT} >> \tau_d$ ,  $\tau_r$  и  $\varepsilon >> \varepsilon_0$  следует

$$k_{\rm B}(T - T_{\rm cr}) \frac{\tau_{\rm VT}}{\tau_{\rm d}} = q \tau^*, \ \tau^* = \frac{\tau_{\rm r} \tau_{\rm d}}{\tau_{\rm r} + \tau_{\rm d}}.$$
 (1.7)

Если представить температурную зависимость  $\tau_{\rm VT}$ экспонентой

$$\begin{aligned} \tau_{\rm VT} &= \tau_{\rm VT}^0 \exp(-\widetilde{b}\widetilde{\theta}), \\ \widetilde{\theta} &= (T - T_{\rm cr})/T_{\rm cr}, \ \tau_{\rm VT}^0 = \tau_{\rm VT} \big|_{T = T_{\rm cr}}, \end{aligned}$$

то (1.7) принимает вид

 $\widetilde{\theta} = \varkappa \exp(\widetilde{b}\widetilde{\theta}),$ 

где  $x = q\tau^* \tau_d / (\tau_{VT}^0 k_B T)$ . Уравнение (1.8) имеет одно устойчивое решение при x < 1/be, e - основание натуральных логарифмов, и не имеет решения при x > 1/be [5]. Отсутствие решения означает, что не верны исходные физические предпосылки. В первую очередь не справедливо предположение о существовании двухтемпературного режима, в котором перенос тепла осуществляется диффузионным механизмом. Новый режим будет близок к равновесному с  $T \approx T_V$ , и его надо исследовать с помощью уравнений кинетики. Смена режима как раз соответствует тепловому взрыву.

В основе микроскопического (уровневого) описания релаксационных процессов лежит система газокинетических уравнений балансного типа для населенностей отдельных колебательных уровней  $N_n$  [2]. Для однокомпонентного двухатомного молекулярного газа эта система имеет вид

$$\frac{dN_n}{dt} = \left(\sum_m P_{mn}N_m - \sum_m P_{nm}N_n\right) + \frac{Z}{N}\left(\sum_{m,s,l} Q_{mn}^{sl}N_m N_s - \sum_{m,s,l} Q_{nm}^{ls}N_n N_l\right), n, m, s, l = 0, 1, 2, ...;$$
(1.9)

здесь  $P_{mn}$  — вероятность колебательного перехода m — n при одном столкновении (вероятность VT-обмена), Z — число столкновений, испытываемое молекулой в единицу времени,  $Q_{mn}^{sl}$  — вероятность перехода (VV-обмена), при котором две сталкивающиеся молекулы в колебательных состояниях m и s после столкновения переходят в состояния n и l. При l = s

$$\frac{Z}{N}\sum_{m,s,l} Q_{mn}^{sl} N_m N_s = \frac{Z}{N}\sum_m \left(\sum_s Q_{mn}^{ss} N_s\right) N_m = Z \sum_m P_{mn} N_m,$$
если  $Q_{mn}^{ss}$  слабо зависит от *s*, а  $N = \sum_n N_s$ . В (1.9)  $m \neq n, s \neq l$ .

Выделение членов, описывающих VV-обмен, в отдельную группу оправдано тем, что среди всех возможных процессов VV-обмена наиболее эффективен резонансный (или почти резонансный) обмен, при котором  $|(E_m - E_n) - (E_l - E_s)| << k_B T$ . Характерное время резонансного VV-обмена  $\tau_{VV} << \tau_{VT}$ . Например, для NO при комнатных температурах [6]

(1.8)

$$\begin{aligned} \tau_{\rm VV} &\sim \left( 1/ZQ_{10}^{01} \right) \cdot 68\tau_0 \ (\tau_0 = 1/Z), \\ \tau_{\rm VT} &\sim 1/ZP_{10} \sim 3.2 \cdot 10^3\tau_0 \end{aligned}$$

Газокинетические уравнения (1.9) справедливы при выполнении двух условий. Во-первых, должно выполняться неравенство  $\tau_{VT}$ ,  $\tau_{VV} >> \tau_{RT}$ ; во-вторых, тройными столкновениями в рассматриваемых условиях можно пренебречь. Первое условие позволяет считать  $P_{mn}$  и  $Q_{mn}^{sl}$  функциями единой поступательно-вращательной температуры. Иными словами, при  $\tau_{VT}$ ,  $\tau_{VV} >> \tau_{RT}$  процесс колебательной релаксации идет на фоне максвелл-больцмановского распределения энергии по поступательным и вращательным степеням свободы. Второе условие, как и в классическом уравнении Больцмана, накладывает ограничение сверху на давление. Отношение числа тройных столкновений к числу двойных порядка  $Nr_0^3$ , где N — плотность числа частиц, а  $r_0$  — радиус межмолекулярного взаимодействия ( $r_0 \sim 2 \cdot 10^{-8}$  см). Если обозначить через  $P_{mn}^{(2)}$  и  $P_{mn}^{(3)}$  вероятности VT-обмена при двойных и тройных столкновениях соответственно, то условие пренебрежения тройными столкновениями можно записать в виде

$$Nr_0^3 P_{mn}^{(3)} / P_{mn}^{(2)} << 1,$$

или

 $p \cdot 10^{-4} P_{mn}^{(3)} / P_{mn}^{(2)} << 1,$ 

(1.10)

где *р* — давление газа в атм. В (1.10) вместо вероятностей VT-обмена могут стоять и вероятности VV-обмена.

Отношение  $P_{mn}^{(3)}/P_{mn}^{(2)}$  неизвестно. Если считать довольно произвольно, что отношение порядка 10—100, роль тройных столкновений необходимо анализировать, начиная с давлений 10—100 атм.

Система (1.9), как уже указывалось, имеет два характерных масштаба времени —  $\tau_{VT}$  и  $\tau_{VV}$ . Поскольку, какправило,  $\tau_{VT} >> \tau_{VV}$ , то можно говорить о квазистационарном распределении, формируемом на временах  $t << \tau_{VT}$ .В этом случае первый член в правой части (1.9) можно не рассматривать совсем и находить стационарное распределение из условия равенства нулю второго члена. Как показано в [7], оно эквивалентно условию

$$Q_{mn}^{sl}N_mN_s = Q_{nm}^{ls}N_nN_l. aga{1.11}$$

Если рассматривать системы гармонических осцилляторов и ограничиться учетом только одноквантовых переходов (они идут с подавляющей вероятностью [2]), то (1.11) можно записать в виде

$$Q_{n+1,n}^{s,s+1}N_{n+1}N_s = Q_{n,n+1}^{s+1,s}N_nN_{s+1}.$$
(1.12)

Из (1.12) с учетом соотношения детального равновесия

$$Q_{n+1,n}^{s,s+1} \exp\left[-(E_{n+1} + E_s)/k_{\rm B}T\right] = = Q_{n,n+1}^{s+1,s} \exp\left[-(E_n + E_{s+1})/k_{\rm B}T\right]$$
(1.13)

следует

 $N_i = N_0 \exp(-E_i/k_{\rm B}T),$ 

где колебательная температура  $T_v$  определяется существующим в данный момент запасом колебательной энергии.

В изолированной системе распределение (1.14) релаксирует (с характерным временем  $\tau_{VT}$ ) к больцманевскому распределению с  $T_v = T$ , где T – газовая (поступательная) температура.

В замкнутой системе, в которой, например, поддерживается постоянной населенность первого колебательного уровня,  $T_v$  всегда будет отличаться от T.

Больцманизация имеющегося запаса колебательной энергии за счет VV-обмена приводит к ряду интересных эффектов. Рассмотрим один из них. В спектроскопической практике для измерения колебательной температуры неизлучающих компонентов (гомоядерных молекул) часто используется такой прием. Добавляют в неизлучающую систему малую примесь излучающих молекул (например, в N<sub>2</sub> добавляют NO или CO). Считается, что колебательные температуры излучающих и неизлучающих молекул равны, поэтому по анализу эмиссионного спектра примеси можно найти колебательную температуру основной компоненты. Рассмотрим точность такого "молекулярного градусника" с точки зрения протекающих процессов релаксации.

В бинарной смеси двухатомных молекул за счет VV-обмена при столкновении одинаковых молекул в каждой из компонент A и B устанавливается больцмановское распределение со своей колебательной температурой. Если колебательные кванты молекул A и B не очень сильно различаются ( $|\omega_A - \omega_B|/\omega_A \ll 1$ ), то обмен колебательными квантами при столкновении разных молекул A и B (VV'-обмен) идет медленнее, чем VV-обмен в каждой компоненте, но быстрее, чем VT-обмен. Таким образом, на временах  $t \sim \tau_{VV'} \ll \tau_{VT}$  можно говорить о квазистационарном распределении колебательной энергии между компонентами. Оно находится из уравнения, аналогичного (1.12):

$$Q_{n+1,n}^{s,s+1}(\mathbf{A},\mathbf{B})N_{n+1}^{\mathbf{A}}N_{s}^{\mathbf{B}} = Q_{n,n+1}^{s+1,s}(\mathbf{A},\mathbf{B})N_{n}^{\mathbf{A}}N_{s+1}^{\mathbf{B}}.$$
(1.15)

Если учесть соотношение детального равновесия

$$Q_{n+1,n}^{s,s+1}(A,B) \exp\left(-\frac{E_{n+1}^{A} + E_{s}^{B}}{k_{B}T}\right) =$$

$$= Q_{n,n+1}^{s+1,s}(A,B) \exp\left(-\frac{E_{n}^{A} + E_{s+1}^{B}}{k_{B}T}\right)$$
(1.16)

и наличие больцмановского распределения в каждой из компонент ( $N_n^A = N_0^A \exp(-E_n^A/k_B T_V^A)$  и  $N_l^B = N_0^B \exp(-E_l^B/k_B T_V^B)$ ), то из (1.15) следует [2]  $\frac{E_1^A - E_1^B}{k_B T} = \frac{E_1^A}{k_B T_V^A} - \frac{E_1^B}{k_B T_V^B}.$ (1.17)

Соотношение (1.17) показывает, что VV'-обмен, т.е. обмен колебательными квантами между компонентами, перемешивает первоначально существующий запас колебательной энергии, устанавливая соответствие между колеба-

(1.14)

тельными температурами  $T_V^A$  и  $T_V^B$ .

Из (1.17) виднотакже, что "молекулярный градусник", например В, всегда показывает другую температуру, чем у компоненты А, т.е.  $T_V^A \neq T_V^B$ . Так, например, для смеси N<sub>2</sub> и CO ( $E_1(N_2)/k_B = 3390$  K,  $E_1(CO)/k_B = 3120$  K) при быстром расширении до T = 1000 K, разность  $T_V(CO) - T_V(N_2) \sim 150$  K при  $T_V(CO) \sim T_V(N_2) \sim 2000$  K.

При высоких уровнях колебательного возбуждения, когда средняя колебательная энергия молекулы больше колебательного кванта, необходимо учитывать ангармоничность молекулярных колебаний. Молекулярный ангармонизм слабо влияет на VT-обмен. Он может изменить скорость VT-обмена, но не финальное состояние. Стационарное финальное состояние в той области, где преобладает VT-обмен, всегда будет описываться больцмановским распределением с колебательной температурой, равной поступательной. Совсем иное положение с VV-обменом. Стационарное состояние в системе ангармонических молекул, которое формируется под действием реально преобладающего одноквантового VV-обмена, принципиально отличается от больцмановского. Из (1.12) с учетом (1.13) следует, что стационарное распределение имеет вид

$$N_n = N_0 \exp[-\gamma_{\rm TD} n - (E_n / k_{\rm B} T)], \qquad (1.18)$$

где  $\gamma_{\rm Tp} = (E_1/k_{\rm B}T_1) - (E_1/k_{\rm B}T)$  определяется полным запасом колебательных квантов в данный моментвремени.  $T_1$  — "температура" первого колебательного уровня ( $N_1 = N_0 \exp(-E_1/k_{\rm B}T_1)$ ), а  $E_n = nE_1 - \Delta En(n-1)$ ,  $\Delta E$  — постоянная ангармоничности. Распределение (1.18) впервые получено в работе Тринора, Рича и Рема, и его часто называют триноровским [8]. При  $\Delta E = 0$ оно переходит в больцмановское с  $E_1/k_{\rm B}T_{\rm V} = \gamma_{\rm Tp} + (E_1/k_{\rm B}T)$ .

Распределение (1.18) существенным образом отличается от больцманов-



Рис. 1. Относительные населенности колебательных уровней молекулСОпри  $T_1=2700$  К и различных газовых температурах. Кривая 1 соответствует триноровскому распределению при T=325 К

ского. При  $T_1 < T$ , что соответствует условиям в релаксационной зоне за фронтом ударной волны,  $\gamma_{\rm Tp} > 0$ , а населенность на высших колебательных уровнях меньше равновесной при температуре *T*. Наоборот, при  $T_1 > T$ , т.е. в условиях быстрого расширения газа или интенсивной колебательной накачки,  $\gamma_{\rm Tp} < 0$  и населенность высших колебательных уровней выше равновесной. На рис. 1 (кривая 7) изображено триноровское распределение для молекул СОпри  $T_1 = 2700$  К и T = 325 К.

Восходящая ветвь триноровского распределения, соответствующая абсолютной инверсии, на практике не реализуется. Это связано с тем, что на верхних уровнях преобладают процессы VT-обмена, а они приводят к больцмановскому распределению с колебательной тем-

11

пературой, равной температуре поступательных степеней свободы. В промежуточной области колебательных квантовых чисел, где вероятности VT- и VV-обмеиа сравниваются (например, для CO при комнатных температурах  $P_{n+1,n} \sim Q_{n+1,n}^{01}$  при  $n \sim 20 - 30$ ), триноровское распределение плавно через плато переходит в больцмановское (см. рис. 1).

Важная роль триноровских распределений с плато и нисходящей ветвью (см. рис. 1) определяется тем, что при  $T_1 > T$  средний запас колебательной энергии на одну молекулу для таких распределений больше или значительно больше, чем для больцмановского с колебательной температурой, равной  $T_1$ . Последнее обстоятельство широко используется в лазерной физике, например в СО-лазерах на колебательно-вращательных переходах [9]. Другие примеры оптических проявлений колебательной неравновесности обсуждаются в следующем разделе.

## 2. Оптические проявления неравновесности

**2.1.** Поляризуемость колебательно-возбужденных молекул. Оптические проявления неравновесности в газах охватывают очень большой круг явлений. Неравновесное распределение энергии по внутренним степеням свободы молекул определяет такие хорошо известные эффекты, как усиление и генерация лазерного излучения, изменения в спектрах поглощения и испускания неравновесных газов и, наконец, изменения молекулярных характеристик (дипольных моментов, поляризуемости, гиперполяризуемости, магнитных восприимчивостей, констант ядерной квадрупольной связи, химических сдвигов и т.д.).

В настоящем разделе будут рассмотрены оптические свойства неравновесного газа, связанные с изменением поляризуемости молекул при неравновесном колебательном и вращательном возбуждении.

Колебательное и вращательное возбуждение молекул, осуществляемое, например, при оптической или электронной накачке, приводит к изменению геометрической структуры молекул. Так, при колебательном возбуждении растет среднее расстояние между атомами в молекуле (за счет механической ангармоничности) и амплитуда колебаний атомов. Изменение средних (и среднеквадратичных) размеров молекул сказывается на электрических характеристиках — дипольном моменте, поляризуемости и гиперполяризуемости. Действительно, все перечисленные характеристики зависят от геометрических размеров молекул: дипольный момент содержит длину в первой степени, поляризуемость имеет размерность объема и т.д.

Изменение электрических характеристик молекул приводит к изменению оптических свойств среды. Так, в соответствии с формулой Лоренц — Лорентца

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 3} = \frac{4}{3}N\alpha,$$
(2.1)

[T. 162

где n — показатель преломления, N — плотность числа молекул,  $\alpha$  — средняя поляризуемость. Если через  $\alpha_s$ обозначить поляризуемость молекул в *s*-м коле-

поляризуемость. Если через  $\alpha_s$  обозначить поляризуемость молекул в *s*-м колебательно-вращательном состоянии, то  $\alpha = \sum_s y_s \alpha_s$ , где  $y_s$  —заселенность *s*-го уровня, нормирования на единицу.

Из (2.1) видно, что неравновесное колебательно-вращательное возбуждение, изменяя среднюю поляризуемость молекул, меняет показатель преломления газа, а это, в свою очередь, приводит к появлению новых эффектов. Остановимся на двух из них, которые необходимо учитывать в интерферометрии неравновесного газа и при описании распространения в нем резонансного ИК излучения. В адиабатическом приближении среднюю поляризуемость молекул  $\alpha$  можно представить в виде суммы электронной, колебательной и вращательной компонент. Электронная компонента поляризуемости определяется электронными переходами из заданного колебательно-вращательного состояния. Колебательная и вращательная компоненты зависят соответственно от колебательно-вращательных и вращательных переходов.

В видимости области спектра колебательная и вращательная компоненты поляризуемости малы по сравнению с электронной. По оценкам, приведенным в [10], колебательная поляризуемость для CO<sub>2</sub> в видимой области (6328 Å) составляет  $3,9 \cdot 10^{-3}$  Å<sup>3</sup>, а полнаяполяризуемость  $\alpha(\tilde{\omega}, 300 \text{ K}) = 2,636$  Å<sup>3</sup>. Полная статическая поляризуемость  $\alpha(300 \text{ K}) = 2,93$  Å<sup>3</sup>, а вклад колебательной поляризуемостиравен 0,33 Å<sup>3</sup>. По мере продвижения в ИК область вклад колебательной поляризуемости растет и становится заметным в области, близкой к однофотонному колебательному резонансу. В дальнейшем, если не оговорено особо, под средней поляризуемостью будем понимать электронную компоненту поляризуемости.

Непосредственный расчет электронной поляризуемости по формуле Крамерса — Гейзенберга затруднен, так как обычно не известна зависимость сил электронных переходов от колебательных и вращательных квантовых чисел. Более удобным поэтому является разложение поляризуемости в ряд по нормальным координатам. Если ограничиться членами второго порядка малости по нормальным координатам Q, то для двухатомных молекул можно записать

 $\alpha_{s} \langle s | \alpha | s \rangle = \alpha^{(0)} +$ 

$$+ \frac{\hbar}{m\widetilde{\omega}} \left[ -\frac{3b_3}{\hbar\widetilde{\omega}} \frac{\hbar}{m\widetilde{\omega}} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial \widetilde{Q}} \right)_0 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \widetilde{Q}^2} \right)_0 \right] \left( s + \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{\hbar\widetilde{\omega}} \frac{\hbar}{m\widetilde{\omega}} \left( \frac{\partial \mu}{\partial \widetilde{Q}} \right)_0^2; \qquad (2.2)$$

здесь  $\alpha^{(0)}$  — поляризуемость возбужденной молекулы, первый член в квадратной скобке обязан своим появлением механической ангармоничности ( $b_3$  — коэффициент при  $\tilde{Q}^3$  в разложении потенциала внутримолекулярного взаимодействия по нормальным координатам), второй член — электрооптической ангармоничности, последний член в (2.2) связан с поправкой к энергии во втором порядке теории возмущений. Значения производных дипольного момента и поляризуемости по нормальным координатам рассчитываются квантовомеханическими методами или определяются из спектроскопических данных [10].

Обобщение (2.2) на случай многоатомных молекул достаточно очевидно. Необходимо просуммировать (2.2) по всем нормальным координатам, учесть вырождение нормальных колебаний, заменив s + (1/2) на  $s + (r_j/2), r_j$  — степень вырождения, и включить члены, обязанные ангармоническому взаимодействию нормальных колебаний. Конкретное выражение  $\alpha_s$  для CO<sub>2</sub> в заданном колебательно-вращательном состоянии приведено в [10]. Выражения для дипольного момента, поляризуемости и гиперполяризуемости многоатомных молекул в основном состоянии получено в [11], а в колебательно-возбужденном состоянии — в [12—16]. (В формулах для дипольного момента, поляризуемости и гиперполяризуемости в [12—16] имеются опечатки.)

Вклад колебательно-вращательных переходов в поляризуемости молекул СО теоретически исследован в [17]. Детальный обзор работ (библиография около 130 названий) о влиянии колебательного и вращательного возбуждения молекул на статическую и динамическую поляризуемость и гиперполяризуемость содержится в [18].

Из (2.2) видно, что колебательный вклад  $\alpha_V B$  электронную поляризуемость ( $\alpha_V = \alpha_s - \alpha^{(0)}$ ) пропорционален колебательному квантовому числу *s* или, после усреднения по распределению колебательной энергии, среднему числу колебательных квантов  $\overline{s}$ , приходящемуся на одну молекулу. Значение *s* меняется в зависимости от функции распределения. Так, для молекулы CO при T = 75 K и температуре первого колебательного уровня  $T_1 = 2050$  K усреднение по больцмановскому распределению ( $N_s = N_0 \exp(E_s/k_BT)$ ) дает  $\overline{s} = 0,3$ , по триноровскому распределению ( $N_s = N_0 \exp[-\gamma_{\rm Tp}s - (E_s/k_BT)]$ ,  $\gamma_{\rm Tp} = [(T_1^{-1} - T^{-1})E_1/k_B])$   $\overline{s} \approx 0,8$  [2].

По-видимому максимальная величина *s* составляет несколько единиц, что соответствует возникновению колебательно-возбужденных молекул СО в хи-мических реакциях.

Абсолютный вклад колебательной добавки в электронную поляризуемость мал. По оценкам [10] для CO<sub>2</sub> суммарный колебательный и центробежный (вращательный) вклад в электронную поляризуемость изменяется (в ед.  $a_0^3 = 0,14818 \text{ Å}^3$ ) от 0,163 при 300 K до 0,648 при 3000 K, что соответствует относительному изменению рефракции в 2,7 % на интервале 300—3000 K при  $\lambda = 6328 \text{ Å}$ . Приведенные оценки соответствуют равновесному состоянию углекислого газа. При неравновесном возбуждении CO<sub>2</sub> доля  $\alpha_V$  в электронной поляризуемость может возрасти в несколько раз. Значение этого результата не ограничивается тем, что колебательный вклад в поляризуемость может быть измерен. Важная роль колебательной добавки состоит в том, что она определяет целый ряд новых эффектов. В частности, это относится к изменению показателя преломления при колебательном возбуждении молекулярного газа.

**2.2.** И н т е р ф е р о м е т р и я н е р а в н о в е с н о г о г а з а. Интерферометрическое исследование газовых потоков (или покоящихся газов) является одним из наиболее распространенных методов определения плотности и газовой температуры. В основе интерферометрического метода определения плотности лежит соотношение Гладстона — Дейла, связывающее показатель преломления *n* с плотностью *р* 

$$(n-1)/\rho = K, \tag{2.3}$$

где *К* — постоянная Гладстона — Дейла, зависящая от состава газа и длины волны света. Соотношение (2.3) следует из (2.1).

В интерферометрическом эксперименте измеряется разность фаз двух пучков (сдвиг интерференционных полос), по которой легко рассчитывается изменение показателя преломления *n*, связанное с изменением плотности  $\Delta \rho$  соотношением  $\Delta n = K \Delta \rho$ . Постоянная *K* будет, вообще говоря, зависеть и от температуры. Температурная зависимость *K* впервые исследовалась в [19], и ее можно представить в виде

$$K = K_0 (1 + xT), (2.4)$$

где  $\varkappa \sim 10^{-5}$  град<sup>-1</sup>. Поправка  $\varkappa T$  в соответствии с предыдущим учитывает изменение поляризуемости с температурой. Таким образом,

 $\Delta n = (\partial n / \partial \rho) \Delta \rho + (\partial n / \partial T) \Delta T.$ (2.5)

При равновесном нагреве вклад второго члена мал (см. [10]). Его можно оценить, если воспользоваться (2.3), (2.4) и уравнением состояния идеального газа. В этом случае [20]

$$\frac{\Delta n_T}{\Delta n_\rho} = \frac{(\partial n/\partial T)\Delta T}{(\partial n/\partial \rho)\Delta \rho}.$$
(2.6)

При  $T \sim 10^2 - 10^3 \text{K} \Delta n_T / \Delta n_\rho \sim 10^{-2} - 10^{-3}.$ 

При неравновесной колебательном нагреве вклад второго члена становится заметным. Пренебрежение им при расчете плотности из интерферометрических данных может привести к ошибкам. Так, по оценкам [12] для СО при T = 300 К и  $T_v = 5000$  К отношение плотности  $\rho^*$ , рассчитанное из (2.3) с учетом неравновесного колебательного вклада в постоянную Гладстона — Дейла, к плотности  $\rho$ , определяемой из обычного соотношения Гладстона — Дейла, равно  $\rho^*/\rho \sim 0.85$ .

Если от плотности перейти к газовой температуре, то замена $\rho$  на  $\rho^*$  приведет к изменению *T*. Этот эффект необходимо учитывать, например, при определении глубины кинетического охлаждения и пересчете экспериментальных данных на характерные релаксационные времена [21].

Учет  $\Delta n_T$  при неравновесном колебательном возбуждении не сводится лишь к определению поправки в измеряемую величину плотности  $\rho$ . Существует большая группа экспериментов, в которых колебательное возбуждение предшествует нагреву газа. Так, например, при импульсном лазерном ИК возбуждении молекулярного газа сначала нагреваются колебательные степени свободы, и лишь затем по истечении времени VT-обмена (или времени нерезонансного VV'-обмена) меняется температура поступательных степеней свободы. Таким образом, при импульсном возбуждении колебательных степеней свободы изменение показателя преломления в первые моменты времени будет отслеживать перераспределение энергии внутри и между колебательными степенями свободы и лишь затем отражать нагрев газа. Прямое интерферометрическое наблюдение вклада колебательного возбуждения в изменение показателя преломления пи в обърждения в изменение показателя преломления в изменение показателя преломления в изменение показателя преломления проведено в [20] для газов SF<sub>6</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Отметим, что колебательное возбуждение изменяет и другие молекулярные характеристики, например гиперполяризуемость [18], магнитную восприимчивость [22], спектральные параметры ЯМР [23] и т.д. Кроме того, изменение поляризуемости при колебательном возбуждении должно сказываться на интенсивности рэлеевского и комбинационного рассеяния света. Однако все эти вопросы применительно к неравновесному газу практически не разработаны.

2.3. Самофокусировка лазерного излучения индуцированная неравновесным колебательным возбуждением молекул. Изменение показателя преломления при неравновесном колебательном возбуждении молекул может послужить причиной еще одного эффекта — самофокусировки лазерного излучения. Впервые на это обращено внимание в [24].

В п. 2.1 отмечалось, что вклад колебательной поляризуемости в полную поляризуемость молекул мал. Картина, однако, меняется, если происходит резонансное взаимодействие излучения с веществом. В соответствии с формулой Крамерса — Гейзенберга колебательную поляризуемость  $\tilde{\alpha}_{v}$  можно записать в виде

$$\langle s | \tilde{\alpha}_{V}^{\sigma,\tau}(\tilde{\omega}) | s \rangle = \frac{2}{\hbar} \sum_{s',s} \frac{\tilde{\omega}_{s's} \langle s | p_{\sigma} | s' \rangle \langle s' | p_{\tau} | s \rangle}{\tilde{\omega}_{s's}^{2} - \tilde{\omega}^{2}}, \qquad (2.7)$$

где  $p_{\sigma,\tau}$  — компоненты дипольного момента,  $\tilde{\omega}_{s's} = (E_{s'} - E_s)/\hbar$  — частота колебательного перехода. Из (2.6) видно, что в области, близкой к однофотонному резонансу ( $\tilde{\omega} \rightarrow \tilde{\omega}_{s's}$ ), величина  $\tilde{\alpha}_V$  становится заметной и она может конкурировать с электронно-колебательным вкладом  $\alpha_V$ , усиливая или ослабляя воздействие  $\alpha_V$  (знаки  $\tilde{\alpha}_V$  и  $\alpha_V$  могут быть различными). Влиянием колебательной поляризуемости авторы [20] как раз и объясняют увеличение изменения показателя преломления SF<sub>6</sub> при колебательном возбуждении с ростом длины волны в интерферометре. Наблюдаемые в [20] относительные изменения  $\Delta n/(n-1)$ на длине волны  $\lambda = 0,63$  мкм составили ( $6,0 \pm 0,5$ )  $\cdot 10^{-3} - (2,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$  при изменении колебательной температуры  $T_V$  от 800 до 1800 К. При  $\lambda = 3,39$  мкм отклонение  $\Delta n/(n-1)$  варьировалось от ( $1,2 \pm, 0,3$ )  $\cdot 10^{-2}$  до ( $4,4 \pm 0,7$ )  $\cdot 10^{-2}$ при изменении  $T_V$  от 900 до 1900 К (рис.2).

Увеличение поляризуемости молекул, а следовательно, и показателя преломления за счет возбуждения колебательных степеней свободы при взаимодействии с резонансным ИК излучением может приводить к фокусировке. Дейст-



Рис. 2. Изменение показателя преломления SF<sub>6</sub>при колебательном возбуждении

вительно, при распространении мощною лазерного излучения в канале лазерного луча формируется среда с неравновесным колебательным возбуждением молекул, т.е. с повышенным показателем преломления, что является причиной самофокусировки.

Для качественной оценки эффекта самофокусировки можно воспользоваться известным выражением для длины самофокусировки

$$R_{\rm f} = a_0 (n/2\Delta n)^{1/2},$$

где *n* — показатель преломления среды до прихода лазерного излучения,  $\Delta n$  — изменение показателя преломления, индуцированное лазерным излучением,  $a_0$  — начальный радиус светового пучка. Если воспользоваться результатами работы [20], т.е. считать, что для SF<sub>6</sub>  $n/(n - 1) = 2,3 \cdot 10^{-2}$  при  $T_v = 1800$  K, а  $n - 1 = 2 \cdot 10^{-6}$  при p = 2 торр, то при  $r_0 = 1$  мм  $R_f \sim 3 \cdot 10^3$  мм.

В [25] приведены экспериментальные зависимости радиуса светового пучка от расстояния в кювете с газом SF<sub>6</sub> при различных значениях интенсивности лазерного излучения и давлении SF<sub>6</sub> 6,4 торр, которые можно объяснить избыточным колебательным возбуждением SF<sub>6</sub>. Длина самофокусировки изменяется в интервале  $(0,6-1) \cdot 10^3$  мм при изменении интенсивности лазерного излучения от 0,1 до 1 Дж/см<sup>2</sup>.

При количественных расчетах самофокусировки необходимо кроме изменения поляризуемости учитывать еще два возможных эффекта — понижение температуры за счет процесса кинетического охлаждения и электрострикцию.

Эффект кинетического охлаждения заключается в том, что при определенных условиях в первые моменты после поглощения ИК излучения многоатомными молекулами газ будет охлаждаться, а не нагреваться [26]. Физическую

причину этого эффекта можно понять на примере воздуха. При прохождении мощного излучения СО<sub>2</sub>-лазера через атмосферу молекулы СО<sub>2</sub>, поглощающие излучение, переходят с уровня  $10^{0}0$  на уровень  $00^{0}1$ . Обратный переход колебательной энергии CO<sub>2</sub> и резонансно взаимодействующих с CO<sub>2</sub> молекул N<sub>2</sub> в тепловую (в энергию поступательных степеней свободы) происходит более медленно, чем процесс заселения уровня  $10^{0}0$ , опустошенного за счет резонансного поглошения энергии. Поэтому в первые моменты времени после действия излучения будет наблюдаться не нагрев, а охлаждение газа. Охлаждение газа при условии постоянства давления будет сопровождаться увеличением плотности, что, в свою очередь, приведет к увеличению показателя преломления, т.е. к фокусировке. Подробные расчеты самофокусировки за счет эффекта кинетического охлаждения проведены в [27], [28]. В частности, в [28] показано, что световой пучок CO<sub>3</sub>-лазера мощности 500 кВт/см<sup>2</sup>и радиуса 0,5 см, распространяющийся в сухом воздухе с 5 %-ной добавкой СО,, испытывает самофокусировку за счет кинетического охлаждения, при которой на расстоянии ~8 м интенсивность на оси возрастает почти в 7 раз. Влияние эффекта электрострикции на изменение показателя преломления обычно мало. Оно такого же порядка, как и изменение показателя преломления за счет эффекта Керра [20]. Отметим, однако, что задача об эффекте Керра в неравновесном газе не решена, хотя постоянная Керра (как и постоянная Гладстона — Дейла) должна зависеть от колебательной температуры, точнее, от среднего запаса внутренней энергии. Подробнее влияние электрострикции на изменение плотности проанализированов [29].

Детальные расчеты изменения показателя преломления за счет перечисленных выше факторов и динамики самофокусировки проведены в работах [29—33].

На рис. 3, взятом из [29], изображена динамика фокусировки излучения импульсного HF-лазера в среде  $H_2O - N_2 - O_2$ , близкой по составу к влажной атмосфере на высотах 10—40 км. Здесь  $I/I_0$  — интенсивность излучения, нормированная на начальную интенсивность ( $I_0 = 100 \text{ MBr/cm}^2$ ),  $\overline{r} = r/a_0$  — радиальное расстояние в пучке, отнесенное к начальному радиусу светового пучка ( $a_0 = 10 \text{ см}$ ),  $\overline{Z} = Z/L_D$  — расстояние вдоль трассы, отнесенное к дифракционной длине ( $L_D = 976, 2 \text{ м}$ ). Из рис. 3 видно, что из-за формирования фокусирующей линзы в канале луча интенсивность излучения на оси пучка растет (максимальное значение I достигается всечении  $\overline{Z} = 1$ ), хотя вследствие дифракционной расходимости и поглощения она должна уменьшаться (штрихпунктирная линия). С увеличением времени максимальная I смещается в сторону больших Z, а в сечении Z < 1 уже начинает сказываться уменьшение плотности, вызванное нагревом среды (на рис. 3, соответствующем времени  $t = 4,5\tau_p$ , имеет место охлаждение среды). При больших t происходит дальнейшее смещение максимума в распределении I(Z) и на оси пучка формируется область с  $\delta n < 0$ .

Возможность управления динамикой самовоздействия позволяет в заданном сечении трассы распространения пучка добиться уменьшения потерь энергии на рассеяние и получить максимальную плотность мощности.



Рис. 3. Фокусировка излучения импульсного HF-лазера в среде  $II_2O-N_2-O_2$ . Сплошная линия —  $I/I_0$ , штрихпунктирная линия —  $I/I_0$  при t = 0, т.е. без учета формирования фокусирующей линзы, штриховая линия —  $\delta n/n$ .Значения  $I/I_0$  и  $\delta n/n$ относятся к моменту времени  $t = 4.5\tau_p$ , где время релаксации поглощенной колебательной энергии  $\tau_p$  много меньше длительности импульса

Оптические проявления неравновесности, как уже указывалось, не ограничиваются изменением молекулярных характеристик. Колебательно-вращательная неравновесность отчетливо проявляется во многих явлениях, например в ИК излучении верхних атмосфер Земли и других планет. Верхние атмосферы планет — это разреженные газы, которые подвергаются постоянному воздействию корпускулярного и электромагнитного излучения Солнца. Под влиянием этого воздействия в верхних атмосферах формируется неравновесная молекулярная среда, которая определяет неравновесный характер ИК излучения на колебательно-вращательных переходах. Интерес к неравновесному ИК излучению определяется в первую очередь тем, что оно играет чрезвычайно важную роль в тепловом режиме верхних атмосфер и может дать интересную информацию о процессах в этих средах. В частности, в [34] показано, что на высотах, больших 115 км для Венеры и 70 км для Марса, существует инверсная населенность на уровнях 001 и 100 молекул СО<sub>2</sub>. Таким образом, Венеру и Марс можно отнести к первым, ставшим известным нам природным лазерным объектам ИК диапазона (атмосферы Венеры и Марса по преимуществу состоят из молекул  $CO_{2}$ ).

#### 3. Гидродинамические свойства неравновесного газа

Гидродинамическое поведение неравновесного газа характеризуется двумя

особенностями, отличающими его от равновесного газа. Во-первых, при изменении параметров среды, вызванных гидродинамическим движением, меняется поток энергии между внутренними и поступательными степенями свободы молекул. А это, в свою очередь, сказывается на гидродинамических и термодинамических параметрах среды. Во-вторых, возмущение полей гидродинамических и термодинамических величин в неравновесной среде непосредственно влияет на интенсивность теплоотвода и энергетической накачки за счет внешнего источника энергии (разряд, лазерное излучение, химическая реакция и т.п.), определяющих неравновесный запас энергии во внутренних степенях свободы и нагрев газа. Совместное воздействие этих двух факторов приводит к появлению новых эффектов, которые будут рассмотрены в последней части обзора на примере распространения малых и конечных возмущений, а также ударных волн в неравновесном газе.

3.1. Распространение малых возмущений в неравновес ном газе. Известно, что при появлении малых гидродинамических возмущений в однородном потоке газа бесструктурных частиц возникают два типа волн - акустические, распространяющиеся со скоростью, определяемой суммой скоростей потока и звука, и энтропийные, движущиеся со скоростью потока [35]. В энтропийных волнах изменение давления и скорости равны нулю, а меняются только плотность и температура. С математической точки зрения появление акустических и энтропийных волн связано с особенностями решения линеаризованных гидродинамических уравнений, приводящих к конечному набору собственных значений и собственных функций, с помощью которых можно описать любое малое возмущение, возникающее в газе. В простейшем случае одномерного движения линеаризованная система гидродинамических уравнений (уравнений неразрывности, движения и энергии) будет состоять из трех уравнений первого порядка относительно трех независимых переменных (например,  $p', \rho'$  и v', соответствующих возмущениям давления, плотности и скорости). Решение этой системы уравнений определяет три собственные функции (и соответствующие им собственные значения), две из которых будут описывать акустические волны, распространяющиеся в противоположных направлениях, и одна — энтропийную.

При распространении возмущений в первоначально равновесном молекулярном газе картина усложняется в первую очередь за счет нарушения равновесия между внутренними и поступательными степенями свободы. Неравновесное распределение энергии меняет адиабатическую сжимаемость, определяющую скорость звука, что приводит к аномальной дисперсии звуковых волн. Этот эффект хорошо изучен экспериментально. Первая теория этого явления была предложена Герцфельдом и Райсом [36] и в дальнейшем успешно разрабатывалась Кнезером (см. [37]). Общая термодинамическая теория релаксационных процессов в звуковой волне впервые была создана Мандельштамом и Леонтовичем [38]. Если гидродинамические возмущения распространяются в неравновесном газе, то возникают новые эффекты. В частности, возможно усиление звуковых волн. Физический механизм, приводящий к усилению, состоит в следующем. Обмен энергией между внутренними и поступательными степенями свободы в разных периодах звуковой волны происходит по-разному. Сброс энергии в поступательные степени свободы в полупериоде звуковой волны, соответствующий увеличению температуры, может превышать обратный процесс в полупериоде, где температура меньше равновесной (основным фактором, влияющим на скорость обмена энергией, является температура, и при ее повышении сброс энергии увеличивается).

Чтобы понять основные особенности распространения звуковых волн, рассмотрим простейший случай распространения плоской звуковой волны в газе, стационарное, но неравновесное состояние которого поддерживается накачкой энергии в колебательные степени свободы мощностью I и теплоотводом из поступательных степеней свободы мощностью Q (I и Q отнесены к единице массы) [39, 40]. Уравнения непрерывности, движения и энергии будут иметь следующий вид:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0, \tag{3.1}$$

$$\rho \frac{\mathrm{d}\mathbf{v}}{\mathrm{d}t} = -\nabla p, \tag{3.2}$$

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} - \frac{1}{\rho}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = I - Q,\tag{3.3}$$

где  $H = \gamma p / [(\gamma - 1) \rho] + \varepsilon$ ,  $\gamma$  — показатель адиабаты без учета колебательных степеней свободы,  $\rho$ , p, v — плотность, давление и скорость газа,  $\varepsilon$  — колебательная энергия единицы массы. Релаксационное уравнение для  $\varepsilon$ запишем в виде

$$\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}t} = \frac{\varepsilon_0(T) - \varepsilon}{\tau} + I, \qquad (3.4)$$

где  $\varepsilon_0(T)$  — равновесное значение колебательной энергии для данной поступательной температуры T,  $\tau(\rho,T)$  — время колебательной релаксации. Вместе с уравнением состояния система (3.1) — (3.4) образует замкнутую систему уравнений. Малые возмущения описываются линеаризованными уравнениями, возникающими при подстановке в (3.1) — (3.4) решения в виде

 $A + A' \exp(ikx - i\omega t), \tag{3.5}$ 

где  $A \equiv \rho, p, T, v, \varepsilon$  — параметры невозмущенной среды, A' — возмущение, которое считается малым. Подстановка (3.5) в (3.1), (3.4) позволяет найти дисперсионное соотношение, связывающее частоту  $\omega$  и волновой вектор k. Конкретные соотношения определяются граничными условиями. Для бегущей звуковой волны с частотой  $\omega$  комплексное значение волнового вектора  $k(\omega) = \text{Re } k(\omega) + i \text{Im } k(\omega)$  определяет фазовую скорость и коэффициент поглощения (усиления) звуковой волны. Зависимость  $k(\omega)$  во всем диапазоне частот проанализирована в [39]. Частотная зависимость Im  $k(\omega)$  определяется конкретно видом характеристик теплоотвода и накачки, в особенности в области  $\omega \tau \leq 1$ . Ее отличительной чертой является существование при определенных условиях критической частоты  $\omega_{\rm kp}$ . На рис. 4 приведена дисперсионная кривая для одного из вариантов расчета. Критическая частота  $\omega_{\rm kp}$  в общем случае определяется видом тепловых потоков, обеспечивающих теплоотвод и



Рис. 4. Частотная зависимость кривой поглощения

накачку. Однако она всегда будет уменьшаться с ростом интенсивности накачки и времени релаксации и увеличивается с ростом эффективности теплообмена, т.е. будет определяться запасом колебательной (внутренней) энергии и скоростью перехода в колебательные степени свободы.

На больших частотах ( $\omega \tau >> 1$ ) условие усиления имеет вид

$$\operatorname{Im} k = \frac{m(\gamma - 1)^{2}}{2k_{\mathrm{B}}(\gamma p / \rho)^{1/2} \tau \gamma} \times \left[ \left( \frac{2}{\gamma - 1} - \frac{\partial \ln \tau}{\partial \ln T} \right) \frac{\varepsilon - \varepsilon_{0}}{T} - \frac{\partial Q}{\partial T} \tau - c_{\mathrm{V}} \right] > 0, \qquad (3.6)$$

где *m* — масса молекулы,  $k_{\rm B}$  — постоянная Больцмана,  $c_{\rm V} = \partial \varepsilon_0 / \partial T$  —теплоемкость колебательных степеней свободы. Эффект усиления тем больше, чем сильнее зависимость времени релаксации от температуры ( $\partial \ln \tau / \partial \ln T < 0$ ) и чем больше колебательная неравновесность ( $m(\varepsilon - \varepsilon_0)/k_{\rm B}T$ ). Последнее слагаемое в (3.6) соответствует обычной диссипации звука в газе с внутренними степенями свободы. С увеличением времени релаксации коэффициент усиления уменьшается, однако с уменьшением величины  $\tau$ для поддержания той же неравновесности необходима большая величина накачки *I*, поскольку  $\varepsilon - \varepsilon_0 = I\tau$ . Для СО приp = 100 торр, T = 500 К, для колебательной температуры  $T_{\rm V} = 700$  К получим Im k = 10 м<sup>-1</sup>. Укажем для сравнения, что коэффициент усиления ИК излучения в СО-лазере порядка 0,1 м<sup>-1</sup>.

Отметим, что приведенная схема рассуждений справедлива, вообще говоря, и при анализе неравновесности на других степенях свободы, а также при более сложной зависимости интенсивности накачки от параметров системы.

Краткая история теоретических исследований усиления звуковых волн такова. Впервые возможность усиления звуковых волн рассматривалась на примере газового разряда в условиях, когда температура электронов превышает температуру тяжелых частиц [41, 42]. В [43] обсуждалась возможность проявления этого механизма усиления при неравновесной населенности других степеней свободы. В [44] рассматривался механизм усиления звуковых волн в системе двух- и многоуровневых частиц с неравновесной населенностью и проводились численные расчеты для смеси H<sub>2</sub> — CO. В работе [45] проанализированы различные механизмы усиления звуковых волн в разряде с учетом внутренних степеней свободы молекул газа и найдены условия усиления. Сринивасан и Винсенти [46] рассматривали неравновесный газ, состояние которого поддерживалось за счет химической реакции, излучения или передачи энергии электронно-возбужденными примесями. В итоге получены условия усиления высокочастотных возмущений. Работы [47—57] посвящены различным аспектам теории распространения звука в неравновесных средах, в частности, в [54] учитывалась возможность неравновесного состояния не только колебательных, но и вращательных степеней свободы, в работе [56] найдены условия усиления звука для газа с неравновесным запасом энергии в возбужденных электронных состояниях молекул. Как уже отмечалось выше, поведение неравновесного газа в широком диапазоне изменения параметров нельзя анализировать без учета влияния накачки и теплоотвода. На это обстоятельство было указано в работах [39, 40]. Краткий обзор полученных в этих работах результатов приведен в начале этого раздела.

До сих пор речь шла об исследовании дисперсионных соотношений для бегущей звуковой волны. Однако следует отметить, что в задачах распространения звука в неравновесном газе возникает весь комплекс традиционных проблем акустики, например исследование стоячих волн, отражения звука и т.д. Эти задачи на сегодняшний день исследованы очень мало, хотя в последнее время появилось несколько работ [58—60], где для их решения используются результаты, полученные при анализе распространения излучения в активной среде. Следует заметить, что эта аналогия отмечалась уже довольно давно, еще в работе [44] возможность усиления звуковой волны рассматривалась с точки зрения акустического аналога лазера (отметим также недавно вышедшую работу [61], где в качестве неравновесной среды для такой системы предлагается использовать пересыщенный пар). Однако перенесение результатов оптики на акустику требует известной осторожности. И если для стационарных колебаний ограниченной среды [58] такое перенесение, по-видимому, возможно, то в задачах отражения звука к этой аналогии нужно подходить осторожно. Например, при отражении звука от границы равновесного и неравновесного газов возникают колебания границы, которые могут сильно повлиять на результат расчетов (по крайней мере, в аналогичных задачах для равновесной среды это влияние существенно [35]).

Проведенный анализ распространения звука не учитывал влияние вязкостных членов. Из (3.6) видно, что на высоких частотах "релаксационное" усиление (поглощение) не зависит от частоты, в то же время с увеличением частоты влияние вязкостных членов растет (при учете сил вязкости мнимая часть волнового вектора пропорциональна квадрату частоты [35]). Граничная частота, начиная с которой необходимо учитывать вязкостные эффекты, определяется соотношением  $\omega \sim (\tau \tau_0)^{-1/2}$ , гдс  $\tau_0$  — время свободного пробега [62, 63]. Наиболее сильно влияние вязкостных членов будет сказываться в нелинейном режиме, который будет рассмотрен в следующих параграфах.

В области низких частот ( $\omega \tau \ll 1$ ) мнимая часть волнового вектора будет,

как и для вязкостных эффектов, пропорциональна квадрату частоты, что позволяет провести аналогию между этими процессами, поскольку действие релаксационного поглощения аналогично действию сил вязкости. Эта аналогия имеет более глубокие основания. При  $\omega \tau \ll 1$  можно избавиться от релаксационного уравнения, считая релаксационный процесс в нулевом приближении по  $\omega \tau$ закончившимся, а его незавершенность (в первом порядке по  $\omega \tau$ ) проявляется в уравнении движения в виде дополнительного слагаемого, соответствующего второй вязкости. Заметим, что при таком подходе не налагается никаких ограничений на величину возмущения. Малым параметром является величина  $\omega \tau$ (в этом случае  $\omega^{-1}$  следует рассматривать как некоторое характерное время, появляющееся в задаче). Подробно эта процедура для равновесного газа рассмотрена в [1], неравновесный случай изложен в [64] и будет подробно рассмотрен в следующем пункте.

Вместе с тем говорить о второй вязкости на частотах  $\omega \tau \gtrsim 1$  будет неправильно, поскольку на таких характерных временах уравнения релаксационной гидродинамики (3.1)—(3.4) нельзя свести к уравнениям равновесной гидродинамики с дополнительной диссипацией. Аналогичная ситуация возникает, вообще говоря, и со сдвиговой вязкостью. Уравнение Навье — Стокса можно получить из газокинетичсского уравнения Больцмана лишь при условии  $\omega \tau_0 << 1$ . Если при распространении звука выполняется условие  $\omega \tau_0 > 1$ , то такое явление необходимо рассматривать на основе уравнения Больцмана.

В заключение обзора теоретических работ отметим одно важное обстоятельство. Рассмотрение звуковых волн на частотах  $\omega \tau \gtrsim 1$  в неравновесном газе без учета градиентов невозмущенных параметров и граничных условий носит качественный характер. Действительно, в реальных стационарных системах либо сказывается ограниченность объема неравновесного газа (в проточных системах характерный размер  $L^* \leq v^* \tau$ , где  $v^*$  — скорость потока, причем и на этой длине значительны градиенты невозмущенных параметров), либо в случае покоящегося газа за счет теплоотвода возникают значительные градиенты температуры. Поэтому в реальных системах на рассмотренные выше эффекты накладывается влияние неоднородности неравновесного газа, и это необходимо учитывать в конкретных расчетах.

Экспериментальные данные по исследованию усиления звуковых волн очень немногочисленны. Изучение акустических неустойчивостей в разрядах началось в начале 60-х годов. В работе [65] при модулировании тлеющего разряда постоянного тока в широком диапазоне частот модулирования были обнаружены колебания разряда на определенных частотах, соответствующих акустическим модам разрядной трубки. В [66] наблюдалась модуляция электронной плотности и излучения в процессе распада разряда, которая была объяснена появлением волн давления, генерируемых разрядом, а в [67] были обнаружены акустические колебания, возникающие в разряде при определенных условиях. Взаимодействие звуковой волны с разрядом, приводящее к модуляции излучения и электронной плотности, рассматривалось в работах [6872]. Изучение характеристик создаваемых в разряде звуковых волн проводилось в работах [73—76]. В [75] измерялся коэффициент усиления звуковой волны в разрядной трубке в инертных газах. В недавно вышедшей работе [76] коэффициент усиления был измерен не только в инертных (He, Ne, Ar), но и в молекулярных газах ( $N_2$ , воздух, смесь  $N_2 - Ar$ ). Отметим основные экспериментальные результаты этих работ. Коэффициенты усиления звука, измеренные в [75, 76], имеют примерно одинаковую величину, однако, как отмечается в [76], они примерно в 10 раз превышают теоретическую величину, а в [75], как показано в [76], ошибочно получено хорошее согласие теории с экспериментом. В [76] рассмотрен ряд факторов, которые могли занизить теоретическую оценку, в частности изучена ограниченность гидродинамического подхода в рассматриваемых условиях. Поскольку количественные расчеты в [76] отсутствуют, вопрос о расхождении теоретических и экспериментальных данных по усилению звуковых волн в разряде можно считать открытым.

Отметим также ряд экспериментов по исследованию распространения звуковых волн в реагирующем газе с экзотермической реакцией  $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ [77-79]. В этих экспериментах наблюдалось различие между поглощением звука в газе без реакции и в процессе реакции. Уменьшение поглощения в реагирующем газе можно объяснить появлением усиления, вызванного нагревом газа экзотермической реакцией. Механизм усиления определяется зависимостью скорости реакции от температуры. Согласие теории и эксперимента в области малых скоростей реакции довольно хорошее. При больших скоростях реакции рассчитанный коэффициент вдвое превышает экспериментальные значения. Нужно отметить, что при интерпретации результатов [77-79], а также при численном моделировании [48, 79] не учитывалось сильное колебательное возбуждение образующейся молекулы HCl. Характерные времена процессов колебательной релаксации в этих экспериментах по порядку величины совпадают с периодом звуковых колебаний. Эксперименты в работах [77—79] проводились в буферных газах Ar [77, 78] и SF<sub>6</sub> [79], которые использовались для уменьшения скорости реакции. Следует, однако, учесть, что при добавлении SF<sub>6</sub> возникает новый процесс — обмен колебательной энергией между SF<sub>6</sub> и образующимися в реакции колебательно возбужденными молекулами HCl. Этот процесс в настоящее время не изучен. Учет колебательной неравновесности и более широкий спектр частот в экспериментах позволят полнее изучить влияние химической реакции и колебательной неравновесности на распространение звука.

**3.2.** Нелинейные низкочастотные возмущения и коэффициент второй вязкости. Усиление гидродинамических возмущений должно приводить к появлению нелинейных эффектов, которые, в свою очередь, будут препятствовать дальнейшему росту возмущений. Процесс распространения возмущений описывается стандартной системой уравнений непрерывности, движения, энергии и релаксации, однако получить аналитическое решение этой системы в общем виде достаточно сложно, поэтому в литературе разработан ряд методов описания нелинейных возмущений. Эти методы могут успешно применяться и для неравновесного газа. Дальнейший план изложения таков. Сначала будет рассмотрена схема описания конечных гидродинамических возмущений, в которой релаксационные процессы учитываются с помощью коэффициента второй вязкости, затем будут проанализированы эффекты квадратичной нелинейности для высокочастотных возмущений.

Как уже отмечалось в п. 3.1, формально коэффициент второй вязкости может быть рассчитан из мнимой части волнового вектора, однако физический смысл коэффициента второй вязкости наиболее отчетливо вскрывается, если перейти от уравнений релаксационной гидродинамики к уравнениям обычной равновесной гидродинамики. В этом случае в уравнениях движения возникают члены, соответствующие появлению второй (объемной) вязкости. При этом малым параметром, позволяющим осуществить переход от системы уравнений релаксационной гидродинамики к уравнениям равновесной гидродинамики, будет не безразмерная величина отклонения гидродинамических величин от равновесных значений, а произведение характерной частоты на время релаксации  $\mu = \omega \tau$ . В этом случае можно считать, что в нулевом приближении ( $\mu = 0$ ) процесс релаксации завершен, а оставшаяся локальная неравновесность в следующем порядке в каждый момент времени определяется полями гидродинамических величин в этот же момент времени. В таком случае переменные  $\varepsilon$  и p могут быть представлены в виде [1] (s — полная энтропия единицы массы)

$$\varepsilon = \varepsilon^{(0)}(r, \rho, s, v) + \mu \varepsilon^{(1)}(r, \rho, s, v) + ...,$$
  

$$p(\rho, s, \varepsilon) = p^{(0)}(\rho, s) + \mu \left(\frac{\partial p}{\partial \varepsilon}\right)_{\rho, s, \varepsilon^{(0)}} \varepsilon^{(1)} + ...;$$
(3.7)

здесь значения с нулевым индексом соответствуют равновесным параметрам. Так, например,  $p^{(0)}(\rho, s)$  соответствует давлению, которое было бы в системе с данной плотностью  $\rho$  и энтропией *s*, если бы система находилась в равновесии по отношению к внутренним (в данном случае — колебательным) степеням свободы. Этот подход аналогичен методу Энскога — Чепмена и для первоначально-равновесного газа был рассмотрен в [1]. Значения параметров с нулевым индексом могут меняться в зависимости от выбора независимых переменных. Так, например,  $\varepsilon^{(0)}(\rho, s) \neq \varepsilon^{(0)}(\rho, T)$ , но при этом меняется и значение времени релаксации  $\tau$ . Эта особенность была отмечена в [80] для случая первоначально-равновесного газа (см. примечание там в параграфе об аномальном поглощении звука). После определения  $\varepsilon^{(1)}$  и исключения ее из линеаризованной системы уравнений получим уравнение движения в искомом виде

$$\rho \frac{\mathrm{d}\mathbf{v}}{\mathrm{d}t} = -\operatorname{grad} p^{(0)} + \operatorname{grad}(\xi \operatorname{div} \mathbf{v})$$
(3.8)

с коэффициентом второй вязкости

$$\xi = -\frac{\partial p}{\partial \varepsilon} \tau \frac{\partial \varepsilon^{(0)}}{\partial \rho} \rho$$
, или  $\xi = \tau \rho (c^2 - c_0^2),$  (3.9)

где  $c_0$  и c — равновесная и замороженная скорости звука. Таким образом, переход к описанию неравновесности в терминах второй вязкости означает сокращение способа описания — вместо четырех переменных  $\rho$ , s, v,  $\varepsilon$ , удовлетворяющих системе уравнений релаксационной гидродинамики, остаются три —  $\rho$ , s, v, определяемые из решений уравнений обычной гидродинамики. Такое упрощение достигается ценой огрубления шкалы времени. Процессы, происходящие на временных порядка времени релаксации, не рассматриваются, важен только их результат, приводящий к разложению (3.7).

Усиление звука в неравновесных средах (отрицательный коэффициент поглощения) можно интерпретировать как существование отрицательного коэффициента второй вязкости в колебательно-неравновесном газе [52, 54]. Метод получения этого коэффициента из анализа распространения звуковой волны был рассмотрен в первом параграфе данного раздела. Строгий вывод выражения для коэффициента второй вязкости в первоначально-неравновесной среде, не ограниченный акустическим приближением и основанный на общей идее сокращения способа описания, изложенной выше, дан в работе [64]. Неравновесная система с накачкой и теплоотводом характеризуется помимо времени релаксации еще и эффективным временем накачки и теплоотвода, наименьшее из которых обозначим через  $\tau_{ист}$ . Если  $1/\tau_{ист} << \omega << 1/\tau$ , то интенсивность источников можно считать постоянной и изложенная выше схема расчета сохраняется. Изменение энтропии *s* определяется уравнением

$$\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{1}{T_{\mathrm{V}}} - \frac{1}{T}\right)\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon}{\tau} + \frac{I}{T_{\mathrm{V}}} - \frac{Q}{T},\tag{3.10}$$

где  $T_v$  — колебательная температура. В неравновесном газе величина *s* уже будет второго порядка малости, поэтому *s* в этом случае ничем не выделена среди остальных переменных. В зависимости от выбора независимых переменных значения равновесной внутренней энергии будут различаться, что, как уже указывалось, характерно и для первоначально-равновесного газа. При этом будут меняться значения  $p^{(0)}$  и *s*. Для коэффициента второй вязкости в переменных полной энергии единицы массы *E* и  $\rho$  получается выражение [64]

$$\xi = \frac{(\gamma - 1)k_{\rm B}\rho\tau}{m} \times \left\{ p^{(0)} \left[ \frac{mc_{\rm V}(\gamma - 1)}{k_{\rm B}} + \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\tau} \frac{\partial\tau}{\partial E} \right] \rho^{-2} - \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\tau} \frac{\partial\tau}{\partial \rho} \right\} \times \left\{ \frac{mc_{\rm V}(\gamma - 1)}{k_{\rm B}} + 1 - \frac{\partial\tau}{\partial E} \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\tau} \right\}^{-2},$$
(3.11)

где  $\gamma$  — показатель адиабаты без учета колебательных степеней свободы. При  $\tau \sim \tau_{\rm ист}$  за время  $\tau$  в нулевом приближении заканчивается не только процесс релаксации, но и процесс синхронизации источников с мгновенными полями. Это ведет к изменению выражения для давления, которое принимает вид

$$p = p^{(0)}(\rho) + \mu \frac{\partial p}{\partial \varepsilon} \varepsilon^{(1)} + \mu \frac{\partial p}{\partial E} E^{(1)}, \qquad (3.12)$$

где кроме  $\varepsilon = \varepsilon^{(0)} + \mu \varepsilon^{(1)} + ...,$  учитывается разложение  $E = E^{(0)} + \mu E^{(1)} + ...$ Соответствующий коэффициент второй вязкости имеет довольно громоздкий вид (см. [64]).

Отметим два существенных различия в свойствах второй вязкости первоначально-равновесного и неравновесного газов. Во-первых, при введении коэффициента второй вязкости для неравновесной среды происходит дальнейшее сокращение способа описания. Помимо процесса релаксации энергии не рассматривается и процесс синхронизации источников с гидродинамическими полями. В первом случае ( $\omega \tau_{ucr} >> 1$ ) этот процесс считается замороженным, во втором ( $\omega \tau_{ucr} << 1$ ) — очень быстрым и учитывается только его результат. Вовторых, коэффициент второй вязкости, как и коэффициент поглощения, в случае  $\omega \tau_{ucr} << 1$  при  $\tau \sim \tau_{ucr}$  теряет свой первоначальный смысл характеристики среды, поскольку начинает зависеть от конкретного вида источников теплообмена и накачки.

Коэффициент второй вязкости может принимать отрицательное значение (см. (3.11)). Это обстоятельство не противоречит второму началу термодинамики, в соответствии с которым материальные постоянные среды (коэффициенты сдвиговой вязкости, диффузии и теплопроводности) всегда больше или равны нулю. Появление отрицательной второй вязкости согласуется с термодинамическими представлениями, если производство энтропии не отрицательно. В рассматриваемом случае

$$\sigma = \left(\frac{1}{T_{\rm V}} - \frac{1}{T}\right) \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\tau} \tag{3.13}$$

и  $\sigma \ge 0$  независимо от знака  $\xi$ . В (3.13) можно выделить слагаемое, связанное с  $\xi$ :

$$\sigma = \sigma_0 + A\xi \operatorname{div} \overline{v}. \tag{3.14}$$

В отличие от обычной гидродинамики, где  $\sigma = \xi (\operatorname{div} \overline{v})^2$ , отрицательное значение  $\xi$  не меняет знак  $\sigma$ , так как дополнительный член в производстве энтропии оказывается малым по сравнению с производством энтропии в невозмущенных стационарных условиях  $\sigma_0$ .

Отметим, что описание гидродинамического поведения системы с помощью уравнений движения с отрицательным коэффициентом второй вязкости ограничено по времени. С увеличением амплитуды возмущения и развитием нелинейности появляются высшие гармоники, и условие  $\omega \tau << 1$ , где вторая вязкость имеет смысл, перестает выполняться. Это обстоятельство нужно, по-видимому, учитывать при рассмотрении квадратичной нелинейности для возмущений с  $\omega \tau << 1$  в среде с отрицательной второй вязкостью [52, 81], поскольку нарастание высших гармоник может происходить гораздо быстрее, чем проявление нелинейных эффектов, получаемых из анализа уравнения Бюргерса с отрицательной второй вязкостью. Пример ускорения образования гармоник за счет

неравновесности будет рассмотрен в следующем пункте для возмущений с характерной частотой  $\omega >> 1/\tau$ .

**3.3.** Нелинейные гидродинамические волны в неравновесном газе. Впервые нелинейные уравнения движения (уравнения Эйлера) без предположения о малости нелинейности были проинтегрированы Риманом (см. [35]). Риман исходил из уравнений гидродинамики в одномерном случае, дополненном уравнением состояния  $p = p(\rho)$ . Метод Римана состоит в том, что путем замены переменных нелинейная система уравнений сводится к линейной. Это удается сделать в одномерном случае. Анализ решения показал, что области сжатия при распространении движутся со скоростями большими, чем области разрежения. Это приводит к деформации профиля волны по мере ее распространения. Фронт волны становится все более крутым до тех пор, пока волна уплотнения не перейдет в ударную. Дальнейшее рассмотрение перестает быть справедливым, поскольку не учитывается ни вязкость, ни теплопроводность, роль которых возрастает с увеличением градиентов.

В римановском решении, как мы уже говорили, нелинейность не предполагается малой. Однако с физической точки зрения постановка задачи у Римана ограничена областью применимости уравнения состояния  $p = p(\rho)$ . Адиабатическое уравнение состояния описывает изоэнтропические процессы, а реальное изменение энтропии для акустических волн имеет третий порядок малости (по числу Maxa Ma<sub>s</sub> =  $v/c_s$ ). Таким образом, решение Римана правильно описывает поведение интенсивной звуковой волны во втором приближении.

Одновременный учет нелинейных и диссипативных эффектов можно провести с помощью уравнения Бюргерса [79]. Оно не является точным, поскольку не может быть получено из уравнений гидродинамики вязкой жидкости без дополнительных упрощений. Вместе с тем оно достаточно хорошо описывает нелинейные волны в средах с диссипацией, поскольку учитывает все основные члены второго порядка малости.

Если обозначить штрихами отклонения гидродинамических величин от стационарных значений, то уравнение Бюргерса для *p*'имеет вид

$$\frac{\partial p'}{\partial x} - bp' \frac{\partial p'}{\partial \theta} - \delta \frac{\partial^2 p'}{\partial \theta^2} = 0; \qquad (3.15)$$

здесь  $\theta = t - (x/c_s)$ , диссипативный коэффициент  $\delta = [(4\eta/3) + (\gamma - 1)^3 \gamma^{-1}] \times (2c_s^3)^{-1}$ , нелинейный параметр $b = (\gamma + 1)/2c_s^3$ . В точности такой же вид имеет уравнение и для v, поскольку для простых волн  $\rho = \rho(v)$ , p = p(v).

Уравнение Бюргерса при малой нелинейности переходит в известное линейное уравнение для сред с диссипацией, а в отсутствие диссипации — в уравнение Римана для простых волн [82].

Качественная картина эволюции звуковой волны конечной амплитуды, описываемой уравнением Бюргерса, выглядит следующим образом. На первом этапе в процессе распространения волны происходит искажение формы профиля, заканчивающееся формированием пилообразного сигнала. На втором этапе форма фронта стабилизируется. В конкурентной борьбе нелинейных и диссипативных эффектов наступает "равновесие". Однако осциллирующее значение амплитуды сигнала уменьшается, так как действие диссипативных эффектов ничем не компенсируется. На третьем этапе амплитуда волны уже не зависит от своего значения на входе. Волна вновь становится гармонической и затухает по законам линейной акустики. Решение уравнения Бюргерса, описывающего эволюцию начального гармонического возмущения, получено Хохловым (см. [82]).

При распространении нелинейных гидродинамических волн в нсравновесных газах с избыточным значением колебательной энергии появляется новый фактор — обмен энергией между колебательными степенями свободы и гидродинамическим движением. Дополнительная энергетическая "подпитка" волнового процесса может привести к двум новым эффектам. Во-первых, ускоряется процесс опрокидывания волны. Усиление волны в колебательно-неравновесном газе увеличивает роль нелинейного фактора, и нелинейные эффекты проявляются раньше. Во-вторых, энергетическая подкачка начинает конкурировать с диссипативными процессами. Это может привести к тому, что после опрокидывания волны сформируется стационарный режим, при котором диссипативные потери будут полностью компенсироваться притоком энергии из внутренних степеней свободы.

Количественное описание эволюции нелинейных гидродинамических возмущений в колебательно-неравновесном газе дано в работах [62, 63]. Исходным является обобщенное уравнение Бюргерса (для ωτ >> 1)

$$\frac{\partial p'}{\partial x} - bp' \frac{\partial p'}{\partial \theta} - \delta \frac{\partial^2 p'}{\partial \theta^2} - \beta p' = 0, \qquad (3.16)$$

которое отличается от (3.15) членом  $\beta p'$ , учитывающим усиление волны за счет обмена энергией между внутренними степенями свободы и гидродинамическими модами. В (3.16)

$$\beta = -\frac{(\gamma - 1)\rho}{2(\gamma p/\rho)^{1/2}\tau} \left[ \frac{T(\gamma - 1)c_{\rm V}}{\gamma p} + I \frac{\partial \tau}{\partial p} - \frac{\partial Q}{\partial p}\tau \right].$$
(3.17)

Через  $c_v$ , как и в (3.6), обозначена теплоемкость колебательных степеней свободы ( $c_V = \partial \varepsilon_0 / \partial T$ ),  $\tau = \tau(p, s, \varepsilon)$ ,  $Q = Q(p, s, \varepsilon)$ .

Обобщенное уравнение Бюргерса (3.16) получается из уравнений неразрывности и движения, дополненных релаксационным и энтропийным уравнениями (3.4) и (3.10) в приближении  $\omega \tau >> 1$  с точностью до членов второго порядка малости включительно по малым гидродинамическим возмущениям. В диапазоне частот  $\omega \tau >> 1$ , где справедливо обобщенное уравнение Бюргерса (3.16), диссипативные (вязкостные), нелинейные и релаксационные эффекты проявляются по-разному. Отношение вязкостного члена  $\delta(\partial^2 p'/\partial \theta^2)$  к релаксационному  $\beta p'$ , как уже отмечалось в параграфе 3.1, порядка  $\omega^2 \tau \tau_0$ . Таким образом, на частотах

$$\frac{1}{\tau} << \omega << \frac{1}{(\tau \tau_0)^{1/2}}$$
 (3.18)

релаксационные эффекты преобладают над вязкостными, поэтому в (3.16) можно пренебречь третьим членом, описывающим стоксово (вязкостное) поглощение. Получаемое при этом квазилинейное уравнение сравнительно просто анализировать. Если в среде распространяется возмущение, профиль которого при x = 0 имеет вид

$$p'(0,\theta) = f(\theta), \tag{3.19}$$

то [62]

$$p' = \exp(\beta x) f(z), \ \theta - z = bf(z) [1 - \exp(\beta x)] / \beta.$$
(3.20)

Решение (3.20) описывает усиление (затухание) волны и искажение ее профиля. В последнем легче всего убедиться, если рассмотреть случай  $\beta x \ll 1$ . В этом приближении

$$p'(x, t) = f(\theta - x(c_s^{-1} - bp'))$$

и относительно неподвижной среды фиксированное значение p' будет распространяться со скоростью  $c_s^* = (c_s^{-1} - bp')^{-1}$ , которая тем больше, чем больше p'. Расстояние, на котором происходит опрокидывание волны и образуется разрыв, определяемое из условия dp'/dx = 0, равно

$$l_{\rm p} = \ln \left[ 1 + \beta (bf')^{-1} \right] \beta^{-1}. \tag{3.21}$$

Из (3.21) следует, что разрыв образуется лишь при  $\beta/bf' > -1$ . При положительных  $\beta$ , соответствующих избытку колебательной энергии в неравновесном газе, это условие выполняется всегда. При  $\beta < 0$  разрыв образуется только в том случае, если профиль имеет достаточно большую крутизну  $f' < -\beta/b$ .

Искажение профиля волны в процессе распространения изменяет гармонический состав возмущения. Если  $f(z) = p'_0 \sin(z)$ , то решение (3.20) принимает вид

$$p' = p'_0 \exp(\beta x) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2J_n(n\Delta) \sin(n\omega\theta)}{n\Delta},$$
(3.22)

$$\Delta = \frac{(\gamma+1)\omega p'_0}{2\gamma c_s p} \frac{\exp(\beta x) - 1}{\beta}.$$

Из (3.22) видно, что помимо равномерного возрастания амплитуд всех гармоник, пропорционального  $\exp(\beta x)$ , происходит ускоренная перекачка энергии из первой гармоники в высшие, так как  $[\exp(\beta x) - 1]/b > x$ и разрыв образуется быстрее. С возрастанием амплитуды высших гармоник стоксово поглощение начинает играть существенную роль, поэтому в области опрокидывания волны необходимо учитывать отброшенный вязкостной член. Уравнение (3.16) можно решить в общем виде, если воспользоваться заменой Хопфа — Коула  $p' = 2\delta(\partial \ln \varphi/\partial\theta)/b$ . В итоге получаем

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} - \beta \varphi \ln \varphi = \delta \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \theta^2}.$$
(3.23)

В стационарном случае  $\varphi(\theta, x) = \varphi(\theta)$  и уравнение (3.23) легко интегрируется:

$$\frac{\partial y}{\partial \theta} = \pm \left\{ \frac{\beta}{\delta} [C - C \exp(-2y) - y] \right\}^{1/2}, \qquad (3.24)$$

где  $y = \ln \varphi$ , а значение *C* определяется начальными и граничными условиями.

Профильдавления в стационарном режиме определяется (3.24). При малых y, что соответствует малым  $\theta$  (рис. 5),

$$p' = \frac{2\delta}{b} \frac{\partial y}{\partial \theta} = -\beta (1 - 2C)\theta b^{-1}.$$
(3.25)

В окрестности  $y_0 = \ln(2C)/2$ , соответствующего экстремуму  $\partial y/\partial \theta$ ,

$$p' = 2\left[C - \frac{1}{2} - \frac{\ln(2C)}{2}\right] (\delta\beta)^{1/2} \cos\left[(\beta\delta^{-1})^{1/2}(\theta - \theta^*)\right] b^{-1}, \qquad (3.26)$$

где  $y(\theta^*) = y_0$ . Наконец, при  $y \sim y_2$ , где  $\theta \sim \tilde{T}/2$  ( $\tilde{T}$  — период возмущения)  $\beta \langle \tilde{T} \rangle$ 

$$p' = [1 - 2C \exp(-2y_2)] \frac{\beta}{b} \left(\frac{T}{2} - \theta\right).$$
(3.27)

Решения (3.25) — (3.27) показывают, что первоначальный синусоидальный сигнал, распространяющийся в колебатель-

но-возбужденном газе, с течением времени принимает стационарную пилообразную форму и в дальнейшем эволюционирует без изменения формы. Подчеркнем, что приведенные рассуждения не учитывают изменения температурного режима среды и описывают образование разрывов, движущихся с числом Маха порядка единицы.

Наконец, при очень больших частотах, когда  $\omega^2 \tau \tau_0 >> 1$ , релаксационные процессы оказываются замороженными и ими можно пренебречь по сравнению со стоксовым поглощением. В этом случае процесс распространения с хорошей точностью описывается обычным уравнением Бюргерса (3.15),



Рис. 5. Профиль давления в начальный момент времени (1) и в стационарном режиме (2)

Превращение слабого разрыва в ударную волну рассматривалось как для первоначально-равновесного [83, 84], так и для неравновесного [85—87] газов, в том числе с учетом постоянной накачки [87]. Подход этих работ основан на применении условий совместности для слабого разрыва. Преимущество этого метода состоит в том, что он позволяет описать поведение переднего фронта возмущения и при нестационарном состоянии газа перед волной. Однако найти время образования ударной волны можно лишь в случае, когда разрыв образуется на переднем фронте возмущения. Если газ перед фронтом однороден и стационарен, то результаты, получаемые по изложенному в данном параграфе методу, полностью совпадают с [85, 86], но проведенное рассмотрение в стационарном случае обладает рядом преимуществ, поскольку позволяет получить большую информацию. Уравнение типа (3.16) известно в теории плазмы [88] и химически реагирующей газовзвеси [89]. В работе [62] уравнение (3.16) было получено для колебательно-неравновесного газа и подробно проанализировано. Стационарное решение (3.24) было найдено также при рассмотрении уравнения Бюргерса в среде с изменяющимися по определенному закону параметрами и проанализировано в вышедшей одновременно с [62] работе [90].

Уравнение, сходное с (3.16), было получено в [91] для среды с источником тепловыделения, а в работе [92] результаты [62] были обобщены на случай цилиндрической и сферической волн. Отметим работу [93], где аналитически исследовалось распространение нелинейных возмущений в колебательно-неравновесном газе при условии  $\omega \tau >> 1$  и других упрощающих предположениях для случая, когда параметры среды перед волной зависят от времени, а также работу [94], где рассматривалось распространение звуковой волны в колебательно-нсравновесном газе в нелинейном режиме в случае, когда время релаксации сильно зависит от температуры.

Для расчета образования ударной волны в потоке газовой смеси с переменными параметрами необходимо вместо (3.4) рассматривать более сложную систему кинетических уравнений. Такие расчеты для смеси CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O, используемой в гидродинамических CO<sub>2</sub>-лазерах, были проведены в [95], где исследовалось распространение звуковых и энтропийных волн, а также влияние различных параметров системы на образование ударных волн.

Прямые эксперименты по распространению нелинейных гидродинамических возмущений в неравновесном газе в настоящее время отсутствуют. Отметим экспериментальные работы [96—98], где исследовалось взаимодействие звуковых волн с разрядом. Линейные эффекты, возникающие при таком взаимодействии, исследовались в [68—72] (см. п. 3.1). С увеличением амплитуды волны возникают новые процессы — изменение тока разряда, появление комбинированных частот [96—98], которые свидетельствуют о нелинейном характере взаимодействия звуковой волны с разрядом. Теоретический анализ этих эффектов не проводился.

**3.4.** О с о б е н н о с т и р а с п р о с т р а н е н и я у д а р н ы х вол н в нер а в н о в е с н ы х г а з а х. Распространение ударной волны сопровождается нагревом газа. В двух- и многоатомных газах процесс нагревания носит двухступенчатый характер. Сначала за фронтом ударной волны, в вязком скачке уплотнения наблюдается повышение температуры поступательных степеней свободы. Толщина вязкого скачка уплотнения для достаточно сильных ударных волн порядка средней длины свободного пробега. Затем в протяженной релаксационной зоне происходит возбуждение внутренних степеней свободы (некоторую специфику имеют вращательные степени свободы, время вращательной релаксации для большинства молекул не очень сильно отличается от времени свободного пробега, поэтому обычно поступательные и вращательные степени свободы при изучении кинетических процессов в ударной волне рассматриваются вместе).

#### № 11] КИНЕТИЧЕСКИЕ И ГАЗОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

При возбуждении внутренних степеней свободы поступательная температура падает, а температура внутренних степеней свободы растет (рис. 6). Удобно распределение параметров за фронтом ударной волны анализировать на pV-диаграмме( $V = 1/\rho$ ). Термодинамические параметры по обе стороны ударного разрыва связаны законами сохранения потоков массы, импульса и энергии. Для одномерного течения в системе координат, связанной с фронтом ударной волны, законы сохранения можно записать в виде

$$\rho v = \rho_1 v_1, \ p + \rho v^2 = p_1 + \rho_1 v_1^2, \ H + (v^2/2) = H_1 + (v_1^2/2), \tag{3.28}$$

где индексом 1 обозначены параметры газа в области до ударной волны. Уравнения (3.28) соответствуют случаю, когда частными производными по времени в уравнениях непрерывности, движения и энергии можно пренебречь. Это возможно, если длина рассматриваемой области  $L_*$  за волной существенно короче характерной длины, на которой меняются параметры газа за счет нестационарных процессов. При этом параметры  $\rho$ , v, p, H,  $\rho_1$ ,  $v_1$ ,  $p_1$ ,  $H_1$  могут зависеть от времени, но соотношения (3.28) остаются справедливыми. В рассматриваемом случае расстояние  $L_*$  соответствует длине релаксационной зоны.

Из соотношений (3.28) можно установить связь межу значениями p,  $V \mu p_1$ ,  $V_1$ :

$$H_1 - H + \frac{1}{2}(V_1 + V)(p - p_1) = 0; (3.29)$$

здесь  $H_1 = H(p_1, V_1), H = H(p, V)$ . По аналогии с адиабатой Пуассона соотношение (3.29) называется ударной адиабатой Гюгонио. Для идеального газа  $H = \gamma p V/(\gamma - 1)$  и (3.29) принимает вид



Рис. 6. Распределение температур в ударной волне. Область *I* — невозмущенный газ, область *II* — релаксационная зона, волна движется справа налево



Рис. 7. Адиабата Гюгонио. Кривые *I* и *II* отличаются значением  $\gamma (\gamma_1 > \gamma_2)$ 

$$\frac{p}{p_1} = \frac{(\gamma+1)V_1 - (\gamma-1)V}{(\gamma+1)V - (\gamma-1)V_1}.$$
(3.30)

Если фиксировать начальное состояние газа  $p_1$ ,  $V_1$ , то ударная адиабата (3.30) определяет множество возможных конечных состояний газа (рис. 7). Конкретный выбор *p* и *V* зависит от скорости ударной волны *v*<sub>1</sub>. Графически эта скорость определяется наклоном прямой АВ, проведенной из начального состояния в конечное (отношение  $(p - p_1)/(V_1 - V)$  равно тангенсу угла наклона прямой). Таким образом, задавая начальные условия  $p_1$ ,  $V_1$  и скорость ударной волны (наклон прямой *AB*), можно найти конечное состояние  $p_2$ ,  $V_2$ . Положение адиабаты Гюгонио на плоскости р / зависит от величины у.Значение убудет разным в начале релаксационной зоны и в конце ее. В начале релаксационной зоны все степени свободы, кроме поступательных и вращательных, можно считать замороженными, поскольку время релаксации  $\tau >> \tau_0$ . Поэтому в начале релаксационной зоны, например, для двухатомных молекул  $\gamma_1 = 7/5$ . В конце релаксационной зоны достигается состояние полного термодинамического равновесия, и, например, для двухатомных молекул при достаточно высоких температурах  $\gamma_2 = 9/7$  (диссоциация и ионизация не учитываются). Таким образом, из точки $p_1$ ,  $V_1$ , вообще говоря, возможно две адиабаты Гюгонио. Одна из них (I) соответствует возбуждению быстрорелаксирующих степеней свободы (поступательных и вращательных) и описывает состояние газа в начале релаксационной зоны. Вторая (ІІ) определяет параметры газа в конце релаксационной зоны, т.е. в области достижения полного статистического равновесия. Адиабата І проходит круче, чем ІІ, так как при одинаковой плотности давление в условиях замороженности колебательных степеней свободы будет выше, чем в состоянии полного равновесия, поскольку энергия сжатия распределяется по меньшему числу степеней свободы.



Рис. 8. Распределение температур в ударной волне, распространяющейся в неравновесием газе. Область *I* — невозмущенный неравновесный газ, область *II*—зонарелаксации, волнадвижется справа налево

Таким образом, релаксационные процессы в ударной волне в соответствии с ударной адиабатой происходят следующим образом. Сначала система скачком переходит из состояния A в состояние B (этот процесс локализован во фронте ударной волны). Затем система медленно эволюционирует из состояния B в состояние C вдоль отрезка *BC*.

Рассмотрим теперь, как происходит распространение ударных волн в неравновесном газе (для определенности в газе колебательно-возбужденных молекул). Пусть через неравновесный газ проходит ударная волна, скорость которой такова, что поступательная температура непосредственно за фронтом ударной волны будет меньше колебательной температуры перед фронтом. В релаксационной зоне по-прежнему пойдут процессы колебательно-поступательного обмена энергией, но они теперь приведут к другому результату. В рассматриваемых условиях процесс идет в противоположном направлении: колебательные степени свободы охлаждаются, а поступательные нагреваются (рис. 8). На первый взгляд это кажется любопытном, но несущественным различием. В действительности же инвертированный ход температур приводит к принципиальному различию.

В задачах, соответствующих рис. 7, распределение параметров за ударной волной полностью определяется скоростью ударной волны или числом Маха Ма. Например, для идеального газа температуры перед фронтом ( $T_1$ ) и за фронтом ( $T_2$ ) связаны соотношением [35]

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{[2\gamma Ma^2 - (\gamma - 1)][(\gamma - 1)Ma^2 + 2]}{(\gamma + 1)^2 Ma^2},$$
(3.31)

где число Maxa Ma, как обычно, равно отношению скорости ударной волны  $v_1$  локальной скорости звука в невозмущенном газе.

В неравновесном газе положение принципиально меняется. Теперь температура  $T_2$  будет зависеть не только и не столько от числа Ма, сколько от начальных условий. Таким образом, ударная волна, входящая в неравновесный газ, будет (в определенных условиях) изменять свою скорость до тех пор, пока не наступит полное согласование всех параметров. Как будет показано дальше, это возможно лишь для скоростей, превосходящих или равных некоторому минимальному значению, определяемому начальным распределением температур и родом газа.

Действительно, уравнения сохранения в форме (3.28) остаются справедливыми и в случае первоначально-неравновесного газа. Единственное отличие заключается в том, что в удельной энтальпии в области перед ударной волной (для газа двухатомных молекул)

$$H_1 = (5k_{\rm B}T_1/2m) + \varepsilon_1 + (p_1/\rho_1) \tag{3.32}$$

средняя колебательная энергия единицы массы  $\varepsilon_1$  не будет уже равна равновесному значению, определяемому температурой  $T_1$ . В простейшем случае неравновесный запас колебательной энергии перед фронтом ударной волны можно характеризовать температурой  $T_{v_1}$ . Связь между  $\varepsilon_1$  и  $T_{v_1}$  определяется соотношением

$$\varepsilon_1 = \frac{\hbar \widetilde{\omega}}{m} \left( \exp \frac{\hbar \widetilde{\omega}}{k_{\rm B} T_{\rm VI}} - 1 \right)^{-1}, \tag{3.33}$$

где m — масса молекулы,  $\hbar \tilde{\omega}$  — величина колебательного кванта. При  $T_{v_1} = T_1$  задача сводится к предыдущей, т.е. к задаче о распространении ударных волн в первоначально-равновесном газе.

Решение системы (3.28) с учетом (3.32) приводит к соотношению [99, 100]

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{7Ma^2 - 1}{6} + \frac{7(Ma^2 - 1)}{12} \left\{ \left[ 1 - \frac{9,6Ma^2m(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{7(Ma^2 - 1)^2k_BT_1} \right]^{1/2} - 1 \right\};$$
(3.34)

здесь  $p_2$  и  $\boldsymbol{\varepsilon_2}$  соответствуют концу релаксационной зоны, а число Маха рассчи-

тано для скорости звука с замороженными колебаниями.

Из соотношения (3.34) видно, что стационарные ударные волны существуют при

$$\left(\frac{\mathrm{Ma}^2 - 1}{\mathrm{Ma}}\right)^2 \ge \frac{9.6m(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{7k_{\mathrm{B}}T_1}.$$
(3.35)

В обычных условиях, т.е. при распространении ударной волны в равновесном газе,  $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$ , поэтому неравенство (3.35) выполняется при любых Ма. В противо-



Рис. 9. Адиабата Гюгонио для ударной волны в неравновесием газе

положность этому, для ударных волн в колебательно-возбужденном газе при условиях  $\varepsilon_2 < \varepsilon_1$  существует минимальное число Маха, значение которого определяется начальными условиями и свойствами газа. Например, для НF при начальных условиях  $T_1 = 300$  K,  $T_{v_1} = 2000$  K,  $p_1 = 5$  торр минимальное число Ma = 1,8. При тех же начальных поступательной температуре и давлении при  $T_{v_1} = 3000$  K минимальное число Ma равно уже 2,6. Появление минимального числа Маха можно интерпретировать на основе детонационных представлений.

Рассмотрим процесс изменения параметров газа в ударной волне, распространяющейся в первоначальнонеравновесном газе на pV-диаграмме (рис. 9). На рисунке кривая I соответствует адиабате Гюгонио для газа с замороженными колебательными степенями свободы. Точка  $p_1$ ,  $V_1$  соответствует начальным условиям. Адиабата I

описывает состояние газа непосредственно за фронтом ударной волны в начале релаксационной зоны. Можно построить ударную адиабату для равновесного состояния газа в конце релаксационной зоны. Она по-прежнему описывается уравнением (3.29) с той только разницей, что  $H_1$  определяется соотношением (3.32) с неравновесным значением  $\varepsilon_1$ , а  $H_2$  — равновесным значением  $\varepsilon_2$ . Последнее обстоятельство является принципиальным, поскольку  $H_2$  не переходит в  $H_1$ при  $p_2 = p_1$ ,  $V_2^* = V_1$ , поэтому равновесная адиабата (кривая II) будет проходить выше замороженной. Точка пересечения адиабат соответствует таким значениям  $p_2^*$  и  $V_2$ , при которых равновесное значение  $\varepsilon_2$  равно  $\varepsilon_1$ . Переход из состояния  $p_1$ ,  $V_1$ в состояние  $p_2$ ,  $V_2$  происходит так же, как и в равновесном случае. Сначала в ударном фронте газ скачком переходит из состояния 1 в состояние 2′ на замороженной адиабате, затем в релаксационной зоне газ дополнительно подогревается, его давление повышается. Иное положение возникает, если конечное состояние 3 лежит ниже точки пересечения адиабат. Как и в предыдущем случае, газ скачком переходит в состояние 3' на замороженной адиабате. Затем в релаксационной зоне газ достигает состояния 3, причем изменение параметров на пути 3-3'будет противоположным тому, которое наблюдается при переходе 2'-2, а именно в релаксационной зоне на пути 3-3' поступательная температурабудетрасти, адавление и плотностьпадать. Минимальное число Маха, при котором возможно стационарное распространение ударных волн, определяется наклоном касательной к равновесной адиабате, проведенной из точки 1.

Возможен и другой вид решения, возникающий при пересечении прямых, выходящих из точки 1 с адиабатой II при  $V > V_1$ . Эти режимы соответствуют волнам горения [35, 101], распространяющимся с малой скоростью и имеющим широкую релаксационную зону. В ряде случаев для химически реагирующего газа такие волны наблюдаются экспериментально [101].

Распространение ударных волн в неравновесных газах — это новая область физической газодинамики, которая в настоящее время интенсивно развивается. Перечислим кратко основные работы, относящиеся к этой области.

Сходство между поведением неравновесных химически реагирующих и колебательно-возбужденных газов отмечалось в [102], где рассматривалась возможность появления детонации и волн горения в колебательно-неравновесной среде. Расчет стационарных режимов распространения ударных волн в газе с колебательной и диссоциативной неравновесностью был сделан в [99, 100, 103] (отметим также работу [104], где рассматривались волны горения). Структура релаксационной зоны детонационной волны исследовалась в работе [105], численные расчеты структуры релаксационной зоны стационарной волны для сильно неравновесного газа проводились в [106]. Устойчивость детонационных волн обсуждалась в [107] на основе критерия Щёлкина [101]. Следует, однако, отметить, что числа Маха, соответствующие детонационному режиму для колебательно-неравновесного газа, в отличие от чисел Маха классической детонации не очень велики, а зависимость времени колебательной релаксации от температуры более слабая, чем аррениу совская (см. п. 1). Это обстоятельство не позволяет использовать двухфронтовую модель для описания детонации в колебательно-возбужденном газе. Кроме того, критерий Щёлкина, определяющий устойчивость детонационной волны, носит приближенный характер и необходимо строгое решение задачи устойчивости, а именно рассмотрение устойчивости волны по отношению к малым возмущениям для конкретной кинетической схемы процессов в релаксационной зоне. Для химически реагирующего газа в случае простой необратимой реакции с константой скорости, определяемой аррениусовской зависимостью такая задача рассматривалась (см., например, [108]). Для колебательно-неравновесного газа решение такой задачи на сегодняшний день отсутствует.

Численный расчет образования ударной волны и нестационарного режима ее распространения в колебательно-неравновесном газе проведен в работах [109—112]. Задача нестационарного распространения моделирует эксперимент, в котором ударная волна входит в занимаемую неравновесным газом ограниченную область. Основной вопрос здесь состоит в том, насколько быстро такая волна разгоняется (замедляется) и приближается к стационарному режиму распространения, а также какова структура области за фронтом волны.

Степень неравновесности при одной и той же накачке тем больше, чем больше время релаксации  $\tau$ , но при этом время выхода на стационарный режим будет расти с увеличением  $\tau$  и реальных размеров экспериментальных установок может оказаться недостаточно для формирования стационарных режимов. Уменьшение времени релаксации за фронтом волны возможно лишь за счет увеличения неравновесности путем повышения интенсивности накачки. В этом случае выше скорость волны и меньше время выхода на стационарный режим. Однако большие степени неравновесности можно получить лишь в импульсном режиме (или в проточной системе — на ограниченной длине) из-за конечной скорости теплоотвода. Но в этом случае увеличение скорости волны все равно ограничено, поскольку в процессе распространения ударной волны степень неравновесности невозмущенного газа уменьшается.

Численные расчеты подтверждают эти качественные выводы. Например, для азота при фиксированной поступательной и колебательной температурах 300 и 2000 К соответственно время выхода на стационарный режим составило 7 с [100], что соответствует длине в несколько километров. В то же время для большей степени неравновесности (для температуры первого уровня 4000 К) за счет уменьшения времени релаксации вследствие ангармонических эффектов искомое время составляет уже 20 мкс, однако поддержание такой неравновесности на временах, больших времени релаксации, представляется проблематичным.

Для уменьшения времени релаксации в [113] предложено использовать смеси азота с парами воды, что, конечно, уменьшает реально достижимую степень неравновесности в стационарных условиях. В [113] было также рассмотрено распространение ударной волны по нестационарному релаксирующему газу. Как и следовало ожидать, усиление слабых ударных волн при импульсной колебательной накачке существенно меньше, чем для стационарного случая, иными словами, волна не успевает приблизиться по скорости к стационарному режиму Жуге, соответствующему начальной неравновесности. Рассмотренные факторы ограничивают изменение скорости волны за счет неравновесных эффектов, хотя эти изменения достаточно велики, чтобы их можно было фиксировать экспериментально.

В последние годы появилось много работ, в которых проводились экспериментальные исследования ударных волн в неравновесных газах. Отметим прежде всего общие особенности этих исследований. Как правило, изучается распространение ударной волны в разрядной плазме различного типа, и необходимо учитывать не только релаксацию энергии внутренних степеней свободы, но и изменение состояния как за счет релаксационных процессов, так и за счет реакции плазмы на изменение состояния среды. Еще одним фактором, который влияет на скорость ударной волны, является неоднородное распределение температуры, которое всегда существует между разрядом и равновесным газом. Это распределение приводит к ускорению волны при входе в зону разряда, и необходимы достаточно точные эксперименты, чтобы отделить "нетепловые" эффекты.

В работах [113—116] экспериментально наблюдалось сильное увеличение скорости ударных волн в плазме тлеющего разряда и значительное уменьшение их амплитуды. Наблюдения велись с помощью датчиков давления и зондов. В работе [117] при исследовании распространения импульсного газодинамического возмущения в распадающейся плазме безэлектродного СВЧ разряда в воздухе обнаружено существенное уменьшение амплитуды импульса, а также его уширение, что авторы связали с возможным влиянием релаксационных явлений. Результаты других экспериментов [118—122] не подтверждают сильного изменения амплитуды и скорости волны при ее входе в разрядную область. В работах [118, 122] для плазмы тлеющего разряда в воздухе было получено хорошее совпадение с расчетом ускорения волны за счет градиента температуры. В работах [119, 121] при исследовании распространения ударных волн в ВЧ разряде в СО, найдено 10-20 % - ное превышение скорости волны по сравнению с предсказанными значениями, полученными при учете ускорения волны за счет градиента температуры. Работы [119—121] интересны тем, что для регистрации волн применялся интерферометрический метод, позволяющий получить более полную информацию, чем датчики давления и зонды. В работе [121] регистрировалась также интенсивность излучения СО, на длине волны 2,7 мкм, которая оказалась выше расчетной. Авторы объясняют этот эффект возбуждением колебательных степеней свободы за фронтом волны. Отметим также работы [123, 124], где рассматривалось взаимодействие ударной волны с распадающейся плазмой лазерной искры в воздухе. В [123] при регистрации волны теневым методом было обнаружено исчезновение волны в плазменной области и последующее восстановление фронта при выходе из плазмы. В [124] при регистрации интерферометрическим методом обнаружено, что при входе в плазму фронт волны трансформируется в вихревые структуры. Эти эффекты, связанные с проявлением неодномерности задачи, в настоящее время практически не изучены.

Изучение закономерностей распространения ударных волн и других гидродинамических возмущений в неравновесных газах по существу представляет собой новое направление в гидродинамике. С физической точки зрения здесь можно выделить два круга вопросов, изучение которых может привести к новым эффектам. Во-первых, проблема устойчивости движения неравновесного газа. Наличие неравновесности может демпфировать или усиливать малые возмущения, возникающие в газодинамических течениях. Во-вторых, проблема управления интенсивностью ударных волн. Изменяя свойства среды, по которой распространяется ударная волна, можно ослаблять или усиливать волну.

Все эти проблемы сейчас усиленно привлекают внимание физиков.

#### Заключение

Область интересов неравновесной молекулярной физики, как уже указывалось, не ограничивается изучением оптических и гидродинамических свойств

неравновесных газов. Наличие избыточного запаса внутренней энергии изменяет практически все свойства среды, что сказывается на очень большом числе микро- и макропроцессов в самых разных областях физики, включая акустику, физическую газодинамику, оптику, физико-химическую кинетику. В связи с этим перед неравновесной молекулярной физикой стоит задача заново проанализировать все процессы в неравновесных средах, которые зависят от запаса внутренней энергии и скорости обмена энергией между поступательными и внутренними степенями свободы молекул, и вскрыть появляющиеся здесь новые эффекты. Разработка этого круга вопросов только начинается. Сейчас, конечно, трудно оценить в полном объеме результаты, которые могут быть получены в неравновесной молекулярной физике. Однако открывающиеся здесь перспективы очень заманчивы, поскольку уже первые успехи привели к лазерной революции.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] *Ступоченко Е.В., Лосев С.А., Осипов А.И.* Релаксационные процессы в ударных волнах.— М.: Наука, 1965.
- 2. Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980.
- 3. Лосев С.А., Генералов Н.А.// ДАН СССР. 1961. Т. 141. С. 1072.
- 4. Елецкий А.В., Старостин А.Н.// Физ. плазмы. 1975. Т. 1. С. 684.
- 5. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. 2-е изд. М.; Л.: Наука, 1967.
- 6. Kosanetzky J., Vormann H., Dunnwald H. et al.// Chem. Phys. Lett. 1980. V. 70. P. 60.
- 7. *Никитин Е.Е., Осипов А.И.* Колебательная релаксация в газах: Кинетика и катализ. М.: ВИНИТИ, 1977. (Итоги науки и техники. Т. 4).
- 8. Treanor C.E., Rich I.W., Rehm R.G.// J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 1798.
- 9. Газовые лазеры: Пер. с англ./ Под ред. И. Мак-Даниэля, У. Нигана. М.: Мир, 1986.
- 10. Буланин М.О., Бурцев А.П., Третьяков П.Ю.// Хим. физика. 1988. Т. 7. С. 1615.
- [11] Pandey P.K.K., Santry D.P.// J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 2899.
- 12. Осипов А.М., Филиппов А.А.// Хим. физика. 1984. Т. 3. С. 1069.
- 13. Осипов А.М., Панченко В.Я., Филиппов А.А. // КЭ. 1984. Т. 11. С. 1874.
- 14. Осипов А.М., Панченко В.Я., Филиппов А.А.// Ibidem. 1985. Т. 12. С. 708.
- 15. Осипов А.И., Панченко В.Я., Филиппов А.А.// ЖТФ. 1985. Т. 55. С. 1172.
- 16. Осипов А.И., Филиппов А.А.// Инж.-физ. ж. 1989. Т. 56. С. 824.
- 17. Дерюгин А.А., Кочетов И.В., Напартович А.П. Вклад колебательно-вращательных переходов в поляризуемость молекул СО. ИАЭ-4, 371/12. Москва, 1986.
- 18. Bishop D.M.// Rev. Mod. Phys. 1990. V. 62. P. 343
- 19. Левин Л.М.// Изв. АН СССР. Сер. физ. 1940. Т. 1. С. 111.
- 20. Гордиенко В.М., Кубышкин А.П., Михеенко А.В., Панченко В.Я. Интерферометрия поляризуемости сильновозбужденных колебательных состояний молекул. —Препринт № 21.— Шатура: Научно-исслед. центр по технол. лазерам, 1987.
- [21] Джурабеков У.С., Осипов А.И., Панченко В.Я.// Хим. физика. 1982. Т. 1 С. 1205.
- 22. Браун П.А., Ребане Т.К., Семакова О.И.// Теор. и эксп. химия. 1983. Т. 19. С. 131.
- 23. Lounila J., Dlehl P.// Chem. Phys. Lett. 1984. V. 104. P. 13
- 24. Аскарьян Г.А.// Письма ЖТФ. 1966. Т. 4. С. 400.
- 25. Nowak A.V., Ham D.C.// Opt. Lett. 1981. V. 6. P. 185, 187.
- 26. Осипов А.М., Панченко В.Я. Тепловые эффекты при взаимодействии лазерного излучения с молекулярными газами.— М.: Изд-во Моск. ун-та, 1983.
- 27. Выслоух В.А., Огнев Л.И.// Прикл. мех. и техн. физ. 1980. №4. С. 50.
- 28. Огнев Л.И. Исследование распространения световых пучков в условиях резонансного взаимодействия с веществом. — Автореф. диссертации ... канд. физ.-мат. наук. — М., 1982.

#### № 11] КИНЕТИЧЕСКИЕ И ГАЗОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

- 29. Журавлев В.В., Сорокин А.А., Старик А.М.// КЭ. 1990. Т. 17. С. 501.
- 30. Левин В.А., Сорокин А.А., Старик А.М.// ДАН СССР. 1987. Т. 293. С. 1364.
- [31] Левин В.А., Сорокин А.А., Старик А.М.// ЖТФ. 1988. Т. 58. С. 567.
- 32. Левин В.А., Сорокин А.А., Старик А.М.// ДАН СССР. 1989. Т. 304. С. 1073.
- 33. Левин В.А., Сорокин А.А., Старик А.М.// Ibidem. Т. 308. С. 610.
- 34. *Гордиец Б.Ф., Панченко В.Я.* ИК излучение и инверсная заселенность лазерных уровней СО в атмосферах Венеры и Марса.— Препринт ФИАН СССР № 207.— Москва, 1982.
- 35. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М.: Наука, 1986.
- 36. Rice F.O.// Phys. Rev. 1928. V. 31. P. 691.
- 37. *Михайлов И.Г., Соловьев В.А., Сырников Ю.П*. Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964.
- 38. Мандельштам Л.И., Леонтович М.А.// ЖЭТФ. 1937. Т. 7. С. 438.
- 39. Осипов А.И., Уваров А.В.// Вести. Моск. ун-та. Сер. "Физика, астрономия". 1984. Т. 25. С. 74.
- 40. Осипов А.И., Уваров А.В.// Инж.-физ. ж. 1988. Т. 55. С. 149.
- [41] Цендин Л.Д.// ЖТФ. 1965. Т. 35. С. 1972.
- 42. Ingard U.// Phys. Rev. 1966. V. 145. P. 41.
- 43. Schulz M.// Phys. Fluids. 1968. V. 11. P. 676.
- 44. Bauer H.J., Bass H.E.// Ibidem. 1973. V. 16. P. 988.
- 45. H a a s R.A// Phys. Rev. A. 1973. V. 8. P. 1017.
- 46. Srinivasan J., Vincenti W.G.// Phys. Fluids. 1975. V. 18. P. 1670.
- 47. Ingard U., Gentle K.W.// Ibidem. 1965. V. 8. P. 1396.
- 48. Ingard U., Schulz M.// Phys. Rev. 1967. V. 158. P. 106.
- 49. Ellis R.J., Gilbert R.G.// J. Acoust. Soc. Am. 1977. V. 62. P. 245.
- 50. Коган Е.Я., Мальнев В.Н.// ЖТФ. 1977. Т. 47. С. 653.
- [51] Напартович А.П., Старостин А.Н.// Химия плазмы. М.: Атомиздат, 1979. С. 153.
- 52. Коршунов С.Е.// Изв. АН СССР. Сер. "Механика жидкости и газа" (МЖГ).. 1982. № 5. С. 176.
- 53. Коган Е.Я., Моисеев С.С. Малевич Н.Е., Тур А.В.// ЖТФ. 1985. Т. 55. С. 2036.
- 54. Коган Е.Я., Малевич Н.Е.// ЖТФ. 1985. Т. 55. С. 754.
- 55. Коган Е.Я., Малевич Н.Е.// Изв. вузов. Сер. "Физика". 1986. № 7. С. 53.
- 56. Демидов В.И., Рытенков С.К., Скребов В.Н.// ЖТФ. 1988. Т. 58. С. 1413.
- 57. Блинов Н.А., Лезин А.Ю., Золотков В.Н., Чебуркин Н.В.// Ibidem. 1989. Т. 59. С. 79.
- 58. Коган Е.Я., Малевич Н.Е.// Акуст. ж. 1988. Т. 34. С. 690.
- 59. Коган Е.Я., Малевич Н.Е.// Ibidem. 1987. Т. 33. С. 252.
- 60. Малевич Н.Е., Ораевский А.Н.// Ibidem. 1988. Т. 34. С. 547.
- [61] Котюсов А.Н., Немцов Б.Е.// Ibidem. 1991. Т. 37. С. 123.
- 62. Осипов А.И., Уваров А.В.//Хим. физика. 1987. Т. 6. С. 385.
- 63. Osipov A.1., Uvarov A.V.// Chem. Phys. Lett. 1988. V. 145. P. 247.
- 64. Осипов А.И., Уваров А.В.// Вестник Моск. ун-та. Сер. "Физика, астрономия". 1987. Т. 28. С. 52.
- 65. Strickler S.D., Stewart A.B.// Phys. Rev. Lett. 1963. V. 11. P. 527.
- 66. Berlande J., Goldan P.D., Goldstein L.// Appl. Phys. Lett. 1964. V. 5. P. 51.
- 67. Alexeff L, Neidigh R.V.// Phys. Rev. 1963. V. 129. P. 516.
- 68. Wojaczek K.// Beitr. Plasma Phys. 1960/61. Bd. 1. S. 127.
- 69. Gentle K. W., Ingard U.// Appl. Phys. Lett. 1964. V. 5. P. 105.
- 70. Мкртчян А.Р., Галечян Г.А., Диванян Э.Г.// Изв. АН АрмССР. Сер. "Физика". 1987. Т. 22. С. 231.
- [71] Mkrtchyan A.R., Hatsagortsian K.Z, Divanian E.G.// Acoustica. 1989. V. 69. P. 124.
- 72. Антинян М.А., Галечян Г.А., Тавакалян Л.Б.// Теплофиз. выс. температур. 1991. Т. 29. С 659.
- 73. Yatsui K., Kobayashi T., Inuishi Y.// J. Phys. Soc. Japan. 1968. V. 24. P. 1186.
- 74. Fitaire M., Mantel T.D.// Phys. Fluids. 1972. V. 15. P. 464.
- 75. Hasegawa M.// J. Phys. Soc. Japan. 1974. V. 37. P. 193.
- 76. Александров Н.Л., Напартович А.П., Паль А.Ф. и др. // Физ. плазмы. 1990. Т. 16. С. 862.
- 77. *Patureau J.P.*, *Toong T.Y.*, *Gams C.A.*// 16th Symposium (Intern.) on Combustion.— The Combustion Institute, 1977.
- 78. Abouseif G.E., Toong T.Y., Converti J.// 17th Symposium (Intern.) on Combustion-University of Leeds, England, 1978.
- 79. Detsch R.M., Bass H.E.// J. Acoust. Soc. Am. 1985. V. 77. P. 512.
- 80. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамиче-

ских явлений. — М.: Наука, 1966.

- [81] Коган Е.Я., Малевич Н.Е.// ЖТФ. 1986. Т. 56. С. 941.
- 82. Руденко О.В., Солуян С.И. Теоретические основы нелинейной акустики. М.: Наука, 1975.
- 83. Clarke J.F. The Dynamics of Relaxing Gases.- London: Butterworth, 1976.
- 84. Singh R.S., Shanna V.D.// Quart. J. Mech. and Appl. Math. 1979. V. 32. P. 331.
- 85. Sharma J., Shyam R., Sharma V.D.// ActaMechanica. 1982. V. 43. P.27.
- 86. Кириллов И.А., Русанов В.Д., Фридман А.А.// Хим. физика. 1985. Т. 4. С. 132.
- 87. Богданов А.Н.// Вести. Моск. ун-та. Сер. "Математика, механика". 1985. Nº 5. С. 70.
- 88. Ott E., Manheimer W.M., Book D.L, Boris J.P.// Phys. Fluids. 1973. V. 16. P. 855.
- 89. Буевич Ю.А., Федотов С.Л.// Физ. горения и взрыва. 1985. № 5. С. 64.
- 90. Пелиновский Е.Н., Фридман В.Е.// Акуст. ж. 1987. Т. 33. С. 365.
- [91] Краснобаев К.В., Тарев В.Ю.// Астрон. ж. 1987. Т. 64. С. 1210.
- 92. Краснобаев К.В., Тарев В.Ю.// Изв. АН СССР. Сер. МЖГ. 1990. № 2. С. 128.
- 93. Богданов А.Н., Куликовский В.А.// Ж. прикл. мех. и техн. физики. 1990. № 5. С. 26.
- 94. *Елецкий А.В., Степанов Е.В.* Нелинейная теория распространения звуковой волны в неравновесном газе.— Препринт ИАЭ № 4638/12.— Москва, 1988.
- 95. Кирмусов И.П., Левин В.А., Старик А.М.// Изв. АН СССР. Сер. МЖГ. 1990. № 2. С. 128.
- 96. Галечян Г.А., Арамян А.Р., Мкртчян А.Р.// ЖТФ. 1990. Т. 60. С. 207.
- 97. Арамян А.Р., Галечян Г.А., Мкртчян А.Р.//Физ. плазмы. 1990. Т. 16. С. 383.
- 98. Галечян Г.А., Диванян Э.Г., Мкртчян А.Р. Нелинейное взаимодействие акустических волн с плазмой. Генерация звуковых волн суммарной и разностной частот в тлеющем разряде.— Препринт ИППФ АН АрмССР.— Ереван, 1990.
- 99. Буянова Е.А., Ловецкий Е.Е., Силаков В.П., Фетисов В.С.//Хим. физика. 1982. Т. 1. С. 1701.
- 100. Силаков В.П., Фетисов В.С.// Ibidem. 1983. Т. 2. С. 96.
- [101] Шёлкин К.И., Трошин Я.К. Газодинамика горения:— М.: Наука, 1963.
- 102. Марголин А.Д., Шмелев В.М.// Физ. горения и взрыва. 1978. № 1. С. 52.
- 103. Бакшт Ф.Г., Мишин Г.И.// ЖТФ. 1983. Т. 53. С. 854.
- 104. Popov A.M., Rakhimov A.T., Suetin N.V.// Rhys. Lett. 1984. V. 102A. P. 36.
- 105. Осипов А.И., Уваров А.В.//. Хим. физика. 1984. Т. З. С. 1612.
- 106. Силаков В.П., Чеботарев А.В.// Ж. прикл. мех. и техн. физики. 1986. № 5. С. 13.
- 107. Евтюхин Н.В., Марголин А.Д., Шмелев В.М.// Хим. физика. 1985. Т. 4. С. 1276.
- 108. Erpenbeck J.J.// Phys. Fluids. 1962. V. 5. P. 604.
- 109. Андреева Т.Е., Грицинин С.И., Коссый И.А., Чеботарев А.В.// Кр. сообщ. физ., ФИАИ. 1983. № 7.С.3.
- 110. Рухадзе А.А., Силаков В.П., Чеботарев А.В.// Ibidem. 1983. № 6. С. 18.
- [111] Жданок С.А., Поршнев П.И.// Тепломассообмен и физико-химические процессы в энергетических установках. — Минск, 1985. — С. 90.
- 112. Силаков В.П., Чеботарев А.В. Квазистационарная модель колебательной релаксации ангармонических осцилляторов и газодинамические явления, — Препринт МИФИ 055-86. — Москва, 1986.
- 113. Климов А.И., Коблов А.Н., Мишин Г.И. и др.// Письма ЖТФ. 1982. Т. 8. С. 439.
- 114. Климов А.И., Коблов А.Н., Мишин Г.И. и др.// Ibidem, С. 551.
- 115. Басаргин И.В., Мишин Г.И.// Ibidem. 1985. Т. 1.1. С. 209.
- 116. Басаргин И.В., Мишин Г.И.// Ibidem. С. 1297.
- 117. Грачев Л.П., Есаков И.И., Мишин Г.И. и др.// ЖТФ. 1985. Т. 55. С. 972.
- 118. Евтюхин Н.В., Марголин А.Д., Шмелев В.М.// Хим. физика. 1984. Т. З. С. 1322.
- 119. Быстров С.А., Иванов В.И., Шугаев Ф.В.// Физ плазмы. 1989. Т. 15. С. 558.
- 120. Бестров С.А., Заслонко И.С., Мукосеев Ю.К., Шугаев Ф.В.// ДАН СССР. 1990. Т. 310. С. 70.
- [121] Быстров С.А., Заслонко И.С., Мукосеев Ю.К., Шугаев Ф.В.// Хим. физика. 1990. Т. 9. С. 717.
- 122. Войнович П.А., Ершов А.П., Пономарева С.Е., Шибков В.М.// Теплофиз. вые. температур. 1991. Т. 29. С. 582.
- 123. Бархударов Э.М., Березовский В.Р., Мдивнишвили М.О. и др.// Письма ЖТФ. 1984. Т. 10. С. 1178.
- 124. Кондрашов В.Н., Родионов Н.В., Ситников С.Ф., Соколов В.И.// ЖТФ. 1986. Т. 56. С. 89.