

## 6.4. Эффузия и молекулярные пучки

Рассмотрим газ, заключенный в сосуд и находящийся в равновесии. Пусть в одной из стенок сосуда имеется небольшое отверстие диаметром  $D$  (или узкая щель шириной  $D$ ). Если отверстие достаточно мало, его существование пренебрежимо мало нарушит равновесие газа в сосуде. Поэтому молекулы, выходящие через отверстие из сосуда в окружающий его вакуум, обладают свойствами, характерными для газа в состоянии равновесия. С помощью ряда щелей можно осуществить коллимацию молекул, выходящих из сосуда, и получить таким образом узкий пучок молекул. Так как число выходящих из сосуда молекул невелико, взаимодействием молекул в таком пучке можно полностью пренебречь. Молекулярный пучок можно с успехом использовать для двух целей.

1. С помощью пучка можно изучать свойства молекул газа, находящегося в равновесии внутри сосуда. Например, с помощью молекулярного пучка можно проверить, соответствует ли распределение молекул в сосуде по скоростям предсказаниям, вытекающим из максвелловского распределения.

2. Молекулярный пучок дает возможность изучать изолированные атомы и молекулы, что позволяет определить их фундаментальные атомные и ядерные свойства. Плодотворность этого метода видна хотя бы из того, что подобные исследования увенчались несколькими Нобелевскими премиями. Отметим, например, фундаментальные опыты Штерна и Герлаха, приведшие к открытию спина и связанного с ним магнитного момента электрона, опыты Раби и его сотрудников, давшие возможность выполнить точные измерения магнитных моментов ядер, а также опыты Куша и Лэмба, которым мы обязаны современным пониманием квантовой теории электромагнитных взаимодействий \*).

Какова должна быть величина отверстия  $D$ , чтобы можно было пренебречь нарушением состояния равновесия газа в сосуде? Отверстие должно быть столь малым, чтобы относительно небольшое число молекул, находящихся вблизи от него (и способных поэтому покинуть сосуд), не влияло заметным образом на огромное число молекул в остальной части сосуда. Это требование будет выполнено, если за время пребывания молекулы вблизи отверстия она практически не будет испытывать столкновений с остальными молекулами. Если средняя скорость молекулы  $v$ , то время, которое молекула проводит вблизи отверстия, будет порядка  $D/v$ . С другой стороны, время между столкновением данной молекулы с любой другой имеет порядок  $l/v$ , где  $l$  обозначает среднюю длину свободного пробега в газе \*\*).

\* ) Хороший и написанный на доступном уровне обзор опытов с молекулярными пучками принадлежит О. Фришу (Sci. American vol. 212, p. 58, May 1965).

\*\*) В п. 1.6 мы определили среднюю длину свободного пробега как среднее расстояние, проходимое молекулой газа между двумя столкновениями.

Высказанное нами требование эквивалентно поэтому условию:

$$\frac{D}{v} \ll \frac{l}{v}$$

или

$$D \ll l. \quad (38)$$

Если это условие выполнено, молекулы внутри сосуда остаются в равновесном состоянии (хотя их полное число медленно уменьшается). Такое истечение молекул из отверстия называется *эффузией*.

Замечание. Ситуация существенно меняется, если  $D \gg l$ , так что, находясь вблизи отверстия, молекулы успевают часто сталкиваться друг с другом.

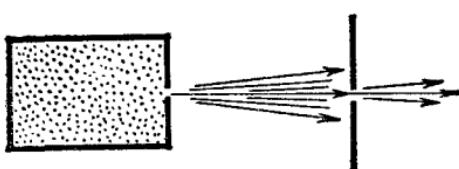


Рис. 6.9. Формирование молекулярного пучка из молекул, выходящих из небольшой щели в сосуде.

создаст дополнительную составляющую скорости в направлении щели. Результирующее движение молекул под действием такой силы будет аналогично вытеканию воды через отверстие в сосуде. В этом случае мы имеем дело не с эфузией, а с гидродинамическим потоком.

Если щель настолько мала, что условие (38) выполняется, то существование щели не нарушает равновесия газа. Поэтому среднее число  $\mathcal{J}_0$  молекул, выходящих из щели за единицу времени, равно среднему полному числу молекул, которые ударялись бы за единицу времени о поверхность щели, если бы ее не было. Таким образом,  $\mathcal{J}_0$  равно приближенному выражению (1.18), полученному нами в п. 1.6:

$$\mathcal{J}_0 \approx \frac{1}{6} n \bar{v}, \quad (39)$$

где  $n$  — среднее число молекул в единице объема и  $\bar{v}$  — их средняя скорость \*). Если нас интересуют только те молекулы, скорость которых лежит в интервале от  $v$  до  $v+dv$ , то среднее число таких молекул, выходящих из щели за единицу времени, приблизительно равно

$$\mathcal{J}(v) dv \approx \frac{1}{6} [F(v) dv] v, \quad (40)$$

где  $F(v)dv$  означает среднее число молекул, скорость которых лежит между  $v$  и  $v+dv$ . Воспользовавшись максвелловским распределением скоростей, мы получим

$$\mathcal{J}(v) dv \propto v^3 e^{-\frac{1}{2} \beta mv^2}. \quad (41)$$

\*) Если сделать точные, а не приближенные вычисления, то  $\mathcal{J}_0 = \frac{1}{4} n \bar{v}$  (см. приложение П. 4).

Множитель  $v$  в (40) возникает потому, что быстрая молекула скорее выйдет из щели, чем медленная.

Измеряя относительное число молекул, имеющих различные скорости, в молекулярном пучке, выходящем из щели, можно проверить формулу (41), а тем самым распределение Максвелла, на котором она основана. Предназначенная для этой цели экспериментальная установка показана на рис. 6.10. Печка в левой части рисунка

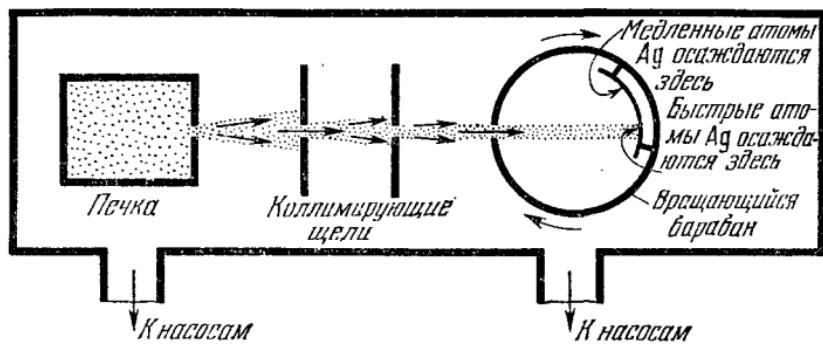


Рис. 6.10. Схема прибора с молекулярным пучком для изучения распределения скоростей атомов серебра (Ag). Ударившись о внутреннюю поверхность цилиндра, атомы остаются на ней.

предназначена для образования испарением газообразного серебра. Покидающие область печки через узкую щель атомы серебра образуют атомный пучок. На пути пучка помещен быстро вращающийся вокруг своей оси полый цилиндр со щелью. Атомы серебра, попавшие через щель во внутрь цилиндра, достигают его противоположной стенки через разное время; чем больше скорость атома, тем быстрее он долетает до стенки. Так как цилиндр вращается, атомы серебра с разными скоростями будут попадать и осаждаться в разных местах внутренней поверхности цилиндра. Измерение толщины слоя осажденного серебра в зависимости от расстояния, отложенного по окружности цилиндра, является методом изучения распределения скоростей атомов.

Более точное измерение распределения скоростей может быть выполнено в устройстве, которое отбирает молекулы, имеющие определенную скорость (рис. 6.11). (Этот метод аналогичен методу зубчатого колеса, который Физо применил для измерения скорости света.) Молекулярный пучок выходит из щели и регистрируется на другом конце прибора. Между источником и детектором пучка помещен селектор скоростей, в простейшем случае представляющий собой пару дисков на общей оси, которую можно вращать с известной угловой скоростью. Оба диска идентичны, и на периферии каждого из них сделан вырез. Вращающиеся диски действуют как две задвижки, попеременно открывающиеся и закрывающиеся. При точной юстировке дисков, и если они не вращаются, молекулы достигают детектора, пройдя через вырезы в обоих дисках. При вращении оси с дисками молекулы, прошедшие через вырез в первом диске, достигнут детектора только в том случае, если время движения молекул

между дисками будет равно времени оборота диска (или кратно этому времени) \*). В противном случае молекулы будут поглощены вторым диском и не попадут в детектор. При различных угловых скоростях вращения дисков в детектор будут попадать молекулы с различными скоростями. Измерения относительного числа молекул,

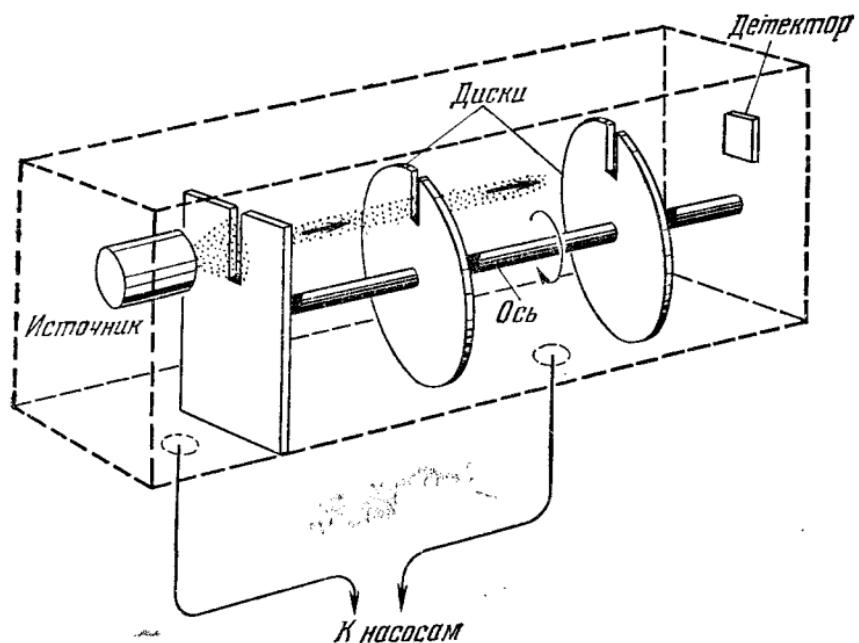


Рис. 6. 11. Схема прибора с молекулярым пучком и селектором скоростей для изучения распределения скоростей молекул. За время, необходимое пучку, чтобы пройти расстояние между первым и вторым диском, ось повернется на определенный угол и пучок пройдет через диск только в том случае, если диск совершил полный оборот (или целое число полных обработов).

регистрируемых детектором за секунду, дают возможность непосредственно получить распределение скоростей молекул. Подобные измерения подтвердили справедливость максвелловского распределения.

Явление эфузии, кроме использования для создания молекулярных пучков, имеет различные практические применения. Зная абсолютную температуру  $T$  и среднее давление  $\bar{p}$  газа, мы можем вычислить  $n$  и  $\bar{v}$ . Действительно, уравнение состояния идеального газа дает  $n = \bar{p}/kT$ , а средняя скорость  $\bar{v}$  молекулы приблизительно равна ее наиболее вероятной скорости (32), таким образом,  $v \propto (kT/m)^{1/2}$ . Подставляя эти значения  $n$  и  $\bar{v}$  в (39), получим

$$\mathcal{J}_0 \propto \frac{\bar{p}}{\sqrt{mT}}. \quad (42)$$

Мы видим, что скорость эфузии зависит от массы молекул: легкие молекулы имеют большую скорость и их эфузия будет происходить

\* ) Экспериментально легко различить времена, соответствующие различной кратности.

скорее, чем эфузия тяжелых молекул. Это свойство эфузии можно использовать для получения практического способа разделения изотопов. Представим себе сосуд, закрытый мембраной с большим числом узких щелей, через которые может происходить эфузия молекул. Пусть наш сосуд наполнен смесью двух изотопов и помещен в

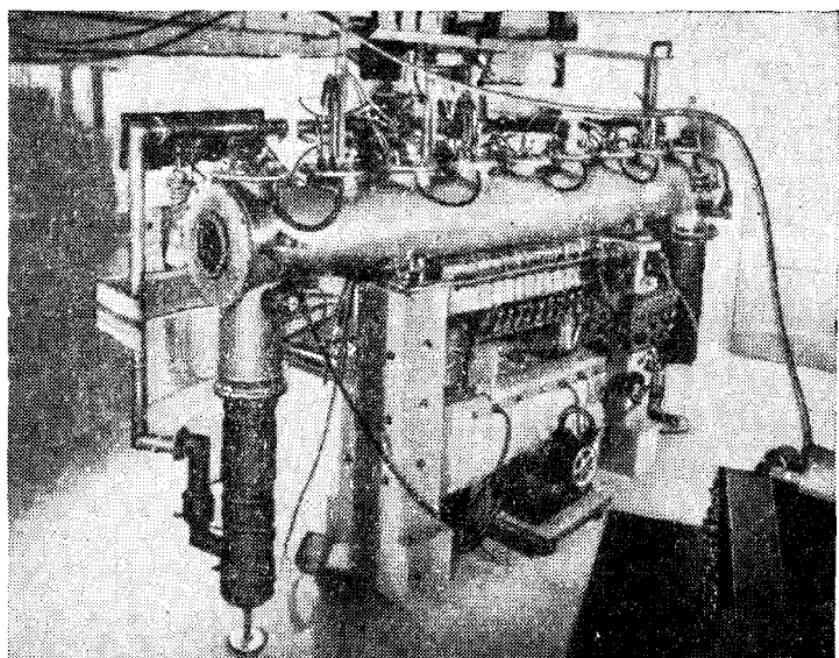


Рис. 6.12. Фотография современного прибора с молекулярным пучком, предназначенного для изучения свойств водородных молекул и атомов.

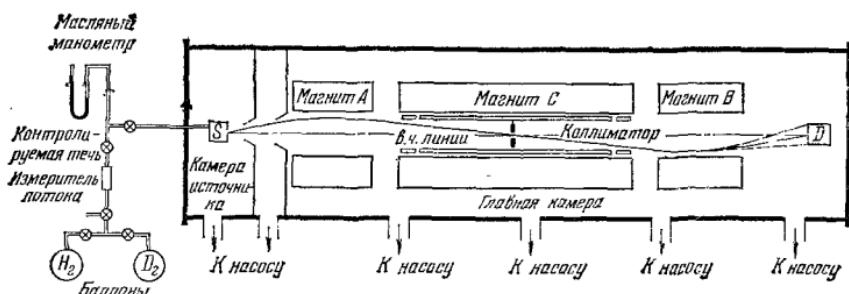


Рис. 6.13. Схема основных частей прибора, показанного на предыдущей фотографии. Кон-  
тейнер *S* является источником молекул, *D* — некоторое устройство, регистрирующее молекулы на стороне прибора, противоположной источнику. Магниты *A* и *B* создают неоднородное магнитное поле, и в этом поле малые магнитные моменты молекул испытывают силу, вызывающую искривление их траекторий. В опыте изучается влияние радиочастотного излучения в области магнита *C* на движение пучка молекул.

вакуум. С течением времени благодаря эфузии относительная концентрация тяжелого изотопа в сосуде будет расти, а газ, откачиваемый из окружающего сосуд вакуума, будет обогащен легким изотопом. Такой метод разделения изотопов имеет практическое значение

при получении урана, обогащенного изотопом  $U^{235}$ . Этот изотоп легко делится тепловыми нейтронами и имеет поэтому большое значение для работы ядерных реакторов (и для изготовления ядерного оружия). Естественный уран содержит главным образом изотоп  $U^{238}$ . Для разделения изотопов урана используют шестифтористый уран ( $UF_6$ ) — химическое соединение, представляющее собой при комнатной температуре газ. При эфузии этого газа можно отделить несколько более легкие молекулы  $U^{235}$  от значительно более распространенных и немного более тяжелых молекул  $U^{238}$ . Так как различие в массах этих молекул очень невелико, то, чтобы получить заметную концентрацию изотопа  $U^{235}$ , процесс эфузии нужно многократно повторять.

## 6.5. Теорема о равномерном распределении

В своей классической форме (10) каноническое распределение зависит от координат и импульсов, которые являются непрерывными переменными. Поэтому вычисление любых средних величин сводится к вычислению интегралов, а не сумм. При некоторых условиях вычисление средней энергии системы может быть выполнено особенно просто.

Рассмотрим любую систему, описываемую классически с помощью  $f$  координат  $q_1, \dots, q_f$  и соответствующих импульсов  $p_1, \dots, p_f$ . Энергия системы  $E$  зависит от этих переменных, т. е.  $E = E(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f)$ . Эта зависимость часто имеет следующий вид:

$$E = \varepsilon_i(p_i) + E'(q_1, \dots, p_f). \quad (43)$$

Здесь  $\varepsilon_i$  зависит только от данного импульса  $p_i$ , а  $E'$  может зависеть от всех координат и импульсов, кроме импульса  $p_i$ . [Зависимость типа (43) может возникнуть, например, в том случае, если кинетическая энергия частицы зависит только от составляющих ее импульса, а потенциальная энергия зависит только от координат.] Допустим, что рассматриваемая система находится в термическом равновесии с тепловым резервуаром при абсолютной температуре  $T$ . Каково среднее значение вклада в энергию от члена  $\varepsilon_i$  в формуле (43)?

Вероятность того, что координаты и импульсы системы находятся вблизи значений  $(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f)$ , определяется каноническим распределением (10). Постоянная  $C$  этого распределения дается формулой (11). По определению, мы найдем среднее значение, если вычислим соответствующую сумму (или интеграл) по всем возможным состояниям системы, т. е.

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{\int e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} \varepsilon_i dq_1 \dots dp_f}{\int e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} dq_1 \dots dp_f}, \quad (44)$$

где интеграл берется по всем возможным значениям всех координат  $q_1, \dots, q_f$  и импульсов  $p_1, \dots, p_f$ . С помощью (43) выражение (44)