

К ТЕОРИИ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ
В ДВУХАТОМНОМ ГАЗЕ

Г. Я. Герасимов, В. Н. Макаров

(Москва)

В рамках классической механики проведено численное решение трехмерной задачи об обмене энергией между поступательными и вращательными степенями свободы при столкновении двухатомной молекулы с бесструктурной частицей. Межмолекулярный потенциал взаимодействия задавался в виде экспоненциальных отталкиваний между атомами молекулы и налетающей частицей, причем для параметров потенциала использовались известные экспериментальные сведения [1]. Полученные результаты применены для численного расчета методом Монте-Карло интеграла столкновений, определяющего время вращательной релаксации. В качестве примера выбран молекулярный азот. Результаты расчета достаточно удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

1. Исследование процесса установления равновесия между поступательными и вращательными степенями свободы двухатомного газа обычно основывается на выражении для времени вращательной релаксации τ_{rot} , полученном с помощью формальной кинетической теории [2], классическая форма которого имеет вид

$$(1.1) \quad (p\tau_{rot})^{-1} = 2kc_{rot}^{-1}(\pi mkT)^{-1/2}Q^{-2}2\pi \int (\Delta\epsilon_{rot})^2 \gamma^3 \exp \times \\ \times (-\gamma^2 - \epsilon_i - \epsilon_j) b db d\gamma d\Omega_i d\Omega_j, \\ Q = \int \exp(-\epsilon_i) d\Omega_i, \quad \epsilon_i = E_i/kT, \quad \gamma^2 = (m/4kT) g^2,$$

где p — давление, k — постоянная Больцмана, c_{rot} — теплоемкость вращательных степеней свободы в расчете на молекулу, m — масса молекулы, T — температура газа, $\Delta\epsilon_{rot}$ — изменение энергии вращательных степеней свободы двух молекул в результате их столкновения, E_i — внутренняя энергия i -й молекулы до столкновения, b — прицельное расстояние, $d\Omega_i$ — элемент фазового объема внутренних степеней свободы i -й молекулы до столкновения, g — относительная скорость молекул до столкновения.

При классическом рассмотрении процесса столкновения задание начального состояния двух сталкивающихся молекул однозначно определяет их конечное состояние, причем зависимость конечного состояния от начального может быть найдена с помощью численного решения динамической задачи столкновения с заданными внутри- и межмолекулярными потенциалами взаимодействия. Следовательно, в данном случае величина $\Delta\epsilon_{rot}$ есть функция от b , γ , Ω_i , Ω_j .

Сделаем ряд предположений, которые позволяют уменьшить кратность интеграла в правой части (1.1). Запишем $(\Delta\epsilon_{rot})^2$ в виде

$$(1.2) \quad (\Delta\epsilon_{rot})^2 = (\Delta\epsilon_{i,rot} + \Delta\epsilon_{j,rot})^2 = (\Delta\epsilon_{i,rot})^2 + (\Delta\epsilon_{j,rot})^2 + \\ + 2\Delta\epsilon_{i,rot}\Delta\epsilon_{j,rot}.$$

Так как возможны положительные и отрицательные изменения вращательной энергии сталкивающихся молекул, разумно ожидать, что усред-

ненная величина последнего члена в правой части (1.2) много меньше усредненной величины первых двух членов, и им можно пренебречь. Если к тому же пренебречь влиянием внутреннего состояния j -й молекулы на траекторию столкновения и на изменение вращательной энергии i -й молекулы, то (1.1) можно переписать

$$(p\tau_{rot})^{-1} = 2kc_{rci}^{-1}(\pi mkT)^{-1}2Q^{-1}2\pi \int 2(\Delta\varepsilon_{i,rot})^2 \gamma^3 \exp(-\gamma^2 - \varepsilon_i) \times \\ \times b^* db d\gamma d\Omega_i.$$

Таким образом, введенное предположение позволило свести динамическую задачу столкновения двух молекул к задаче столкновения молекулы с бесструктурной частицей. При этом $\Delta\varepsilon_{i,rot}$ есть функция от b , γ , Ω_i . Следует, однако, заметить, что указанный переход нельзя рассматривать как формальную замену одной из молекул бесструктурной частицей.

2. Для определения зависимости $\Delta\varepsilon_{i,rot}$ от b , γ , Ω_i необходимо решить динамическую задачу столкновения молекулы, атомы которой обозначим индексами 1 и 2, с бесструктурной частицей (индекс 3). Предположим, что потенциал взаимодействия сталкивающихся частиц задается в виде

$$U = U_{12}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) + U_{13}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|) + U_{23}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|),$$

где \mathbf{r}_α ($\alpha = 1, 2, 3$) — радиус-вектор частицы α в неподвижной декартовой системе координат. Рассматриваемая система частиц имеет 9 координат и 9 импульсов. Следовательно, для решения динамической задачи необходимо проинтегрировать 18 уравнений Гамильтона

$$(2.1) \quad d\mathbf{r}_\alpha/dt = \mathbf{p}_\alpha m_\alpha^{-1}, \quad d\mathbf{p}_\alpha/dt = -\partial U/\partial \mathbf{r}_\alpha, \quad \alpha = 1, 2, 3.$$

Число этих уравнений может быть уменьшено с 18 до 12, если воспользоваться интегралом движения центра масс системы (считается, что внешние силы на систему не действуют). Для этого необходимо ввести новые переменные

$$\mathbf{R} = \sum_{\alpha} m_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha} M^{-1}, \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_3 - (m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2) m^{-1}, \quad \mathbf{r}_i = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2; \\ \mathbf{P} = \sum_{\alpha} \mathbf{p}_{\alpha}, \quad \mathbf{p} = [m \mathbf{p}_3 - m_3 (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)] M^{-1}, \quad \mathbf{p}_i = (m_2 \mathbf{p}_1 - m_1 \mathbf{p}_2) m^{-1}, \\ m = m_1 + m_2, \quad M = m + m_3.$$

Здесь (\mathbf{R}, \mathbf{P}) — фазовые координаты центра масс системы сталкивающихся частиц, (\mathbf{r}, \mathbf{p}) — фазовые координаты относительного движения молекулы 12 и частицы 3, $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ — фазовые координаты внутреннего движения в молекуле. В новых переменных уравнения движения (2.1) переписутся в виде

$$(2.2) \quad d\mathbf{R}/dt = \mathbf{P}M^{-1}, \quad d\mathbf{P}/dt = 0,$$

$$(2.3) \quad d\mathbf{r}/dt = \mathbf{p}\mu^{-1}, \quad d\mathbf{p}/dt = -\partial U/\partial \mathbf{r}, \\ d\mathbf{r}_i/dt = \mathbf{p}_i \mu_i^{-1}, \quad d\mathbf{p}_i/dt = -\partial U/\partial \mathbf{r}_i, \\ \mu = mm_3 M^{-1}, \quad \mu_i = m_1 m_2 m^{-1}.$$

Уравнения (2.2) описывают поступательное движение центра масс системы как целого и не представляют интереса. Уравнения (2.3) описывают относительное движение частицы 3 и молекулы 12 и внутреннее движение в молекуле 12. Они могут рассматриваться как уравнения движения двух

частиц с массами μ и μ_i в поле с потенциалом взаимодействия

$$U(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i) = U_{12}(\mathbf{r}_{12}) + U_{13}(\mathbf{r}_{13}) + U_{23}(\mathbf{r}_{23}),$$

$$\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_i, \quad \mathbf{r}_{13} = \mathbf{r} - m_2 m^{-1} \mathbf{r}_i, \quad \mathbf{r}_{23} = \mathbf{r} + m_1 m^{-1} \mathbf{r}_i.$$

Если известен потенциал взаимодействия $U(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i)$ и заданы начальные значения координат и импульсов частиц μ и μ_i , то численное интегрирование уравнений (2.3) даст решение динамической задачи столкновения. При этом будет найдена зависимость $\Delta \varepsilon_{i,rot}$ от b, γ, Ω_i .

Можно еще уменьшить число уравнений, воспользовавшись тем, что в процессе столкновения сохраняется полная энергия и полный момент количества движения системы. Однако удобнее не понижать порядок системы, а использовать вышеуказанные интегралы для автоматического выбора шага интегрирования.

3. Перепишем (1.3) в удобной для вычислений форме. Элемент фазового объема внутренних степеней свободы представим в виде

$$d\Omega_i = r_i^2 p_i^2 \sin \theta_r \sin \theta_p d\theta_r d\theta_p d\varphi_r d\varphi_p dr_i dp_i,$$

где углы с индексом r относятся к r_i , а углы с индексом p — к p_i . Тогда

$$(3.1) \quad (pr_{rot})^{-1} = 4\pi k c_{rot}^{-1} (\pi m k T)^{-1/2} Q^{-1} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{p_{max}} \int_{r_{min}}^{r_{max}} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi \times \\ \times (\Delta \varepsilon_{i,rot})^2 \varepsilon \exp(-\varepsilon - \varepsilon_i) b r_i^2 p_i^2 \sin \theta_r \sin \theta_p d\theta_r d\theta_p d\varphi_r d\varphi_p dr_i dp_i db d\varepsilon. \\ \varepsilon_i = [p_i^2/2\mu_i + U_{12}(r_i)]/kT, \quad p_{max} = (2\mu_i D)^{1/2}, \\ \varepsilon_{i,rot} = \varepsilon_i - p_{i,vib}^2/2\mu_i kT, \quad p_{i,vib}^2 = (\mathbf{p}_i \mathbf{r}_i)/r_i, \quad \varepsilon = \gamma^2.$$

Здесь D — энергия диссоциации молекулы, а r_{min} и r_{max} — решение уравнения $p_i^2/2\mu_i + U_{12}(r) = D$ при заданном p_i .

Расчет восьмикратного интеграла в правой части (3.1) с помощью обычных методов практически невыполним, так как с увеличением кратности интеграла резко возрастает число точек, в которых приходится подсчитывать значения подынтегральной функции. Метод Монте-Карло значительно снижает требуемое число оценок подынтегрального выражения. Практически ошибка схемы Монте-Карло не зависит явно от размерности интеграла и убывает как $N^{-1/2}$, где N — число оценок подынтегрального выражения. Поэтому единственным практически осуществимым методом расчета интеграла (3.1) является метод Монте-Карло, суть которого заключается в следующем.

Пусть требуется вычислить интеграл $I = \int_V \dots \int_V f(x_1, \dots, x_n) dx_1 \dots dx_n$ по области V , лежащей внутри n -мерного куба $0 \leq x_1, \dots, x_n \leq 1$. Продолжим $f(x_1, \dots, x_n)$ на весь куб, положив ее равной нулю вне V . Рассмотрим совокупность N независимых случайных точек $P_k(\xi_{1k}, \dots, \xi_{nk})$, координаты которых — независимые случайные величины, равномерно распределенные на отрезке $(0,1)$. Тогда при больших N с большой вероятностью имеет место соотношение

$$I \approx I_N = N^{-1} \sum_{k=1}^N f(P_k).$$

С вероятностью q выполняется неравенство $|1 - I/I_N| < \varepsilon$ и величина ε

оценивается по формуле [3]

$$(3.2) \quad \varepsilon \approx [1 + 4(2/N)^{1/2}]^{1/2} \sigma \tau I_N^{-1} N^{-1/2},$$

$$\sigma^2 \approx N^{-1} \sum_{k=1}^N f^2(P_k) - J_N^2.$$

Величина τ , входящая в (3.2), определяется по заданной вероятности q из уравнения $\text{erf}(\tau/2^{1/2}) = q(\text{erf}(x))$ — интеграл вероятностей).

4. Изложенная выше схема была использована для расчета времени вращательной релаксации молекулярного азота. Внутримолекулярный потенциал задавался в виде ангармонического осциллятора Морзе

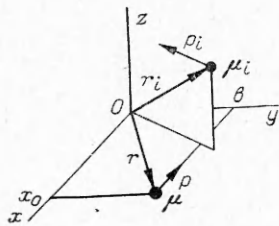
$$U_{12} = D \{1 - \exp[-\beta(r - r_0)]\}^2,$$

где r_0 — равновесное расстояние между атомами в молекуле, β — параметр, определяемый по известным спектроскопическим константам (для N_2 : $D = 9.75$ эВ, $\beta = 2.72 \text{ \AA}^{-1}$, $r_0 = 1.094 \text{ \AA}$). В качестве межмолекулярного потенциала был выбран потенциал

$$(4.1) \quad U_{13} + U_{23} = A[\exp(-\lambda r_{13}) + \exp(-\lambda r_{23})],$$

причем параметры A и λ определялись из усредненного по всем ориентациям молекул потенциала взаимодействия $\bar{U} = \bar{A}e^{-\lambda r}$, взятого из опытов по упругому рассеянию молекулярных пучков [1], с помощью упрощенной процедуры, рассмотренной в [4]. В результате оказалось, что для N_2 : $A = 725$ эВ, $\lambda = 3.27 \text{ \AA}^{-1}$.

Уравнения движения (2.3) решались численно на ЭВМ БЭСМ-6 с помощью метода Рунге-Кутты. Счет каждой траектории начинался с расстояния $x_0 = 5r_0$ (фиг. 1). Для задания начальных значений параметров столкновения использовалась стандартная подпрограмма псевдослучайных чисел, равномерно распределенных на отрезке (0,1).



Ф и г. 1

Расчет времени вращательной релаксации был проведен при температурах 300°, 1000° и 1500°К. Результаты расчета, выраженные в терминах числа столкновений, необходимых для установления вращательного равновесия

$$Z_{rot} = 4\pi^{-1} \rho \tau_{rot} \eta^{-1},$$

где η — вязкость газа, представлены на фиг. 2 (сплошная линия). Кругками изображены результаты ультразвуковых измерений Z_{rot} [5].

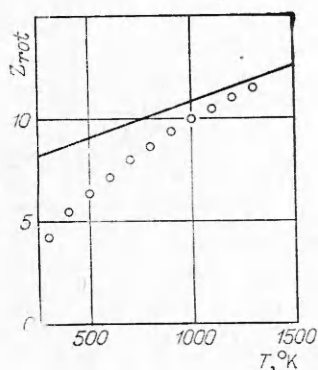
В целом можно отметить достаточно удовлетворительное соответствие проведенного расчета, использующего экспериментальные значения для параметров межмолекулярного потенциала взаимодействия, с прямыми измерениями Z_{rot} . Расхождение опытных данных с расчетными при $T \leq 1000^\circ\text{K}$ можно объяснить следующим образом.

Время релаксации, вычисленное по (1.1), характеризует время вращательной релаксации лишь при малом отклонении от вращательно-поступательного равновесия. В эксперименте же с ультразвуковыми измерениями отклонение от равновесия, особенно при низких температурах (около 300°К), может быть значительным. Поэтому количественное сравнение расчетных и экспериментальных значений величины Z_{rot} в данном случае не вполне корректно. Тем не менее, качественная картина расчетной зависимости $Z_{rot}(T)$ (рост Z_{rot} с ростом T) совпадает с экспериментальной, что позволяет надеяться на использование потенциальной модели (4.1) при расчете времени вращательной релаксации.

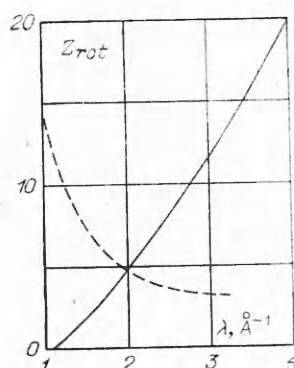
В связи с этим интересно сравнить данный расчет с теорией вращательной релаксации [6], в которой температурная зависимость Z_{rot} появляется только при наличии потенциальной ямы в межмолекулярном потенциале взаимодействия. Для сравнения проанализируем теоретическую и расчетную зависимости $Z_{rot}(\lambda)$. Паркеровское выражение для Z_{rot} в данном случае имеет вид

$$(4.2) \quad Z_{rot} = 2^{-4} \delta^2 I_0^2(\delta) / I_2^2(\delta), \quad \delta = 0.5 \lambda r_0,$$

где $I_n(\delta)$ — модифицированная функция Бесселя n -го порядка. На фиг. 3 представлены результаты варьирования параметра λ в выражении для Z_{rot} . Пунктирной линией показаны данные расчета по формуле (4.2), сплошной — данные расчета на ЭВМ при $T=300^\circ\text{K}$, $\bar{A}=700$ эВ. Анализ фиг. 3



Ф и г. 2



Ф и г. 3

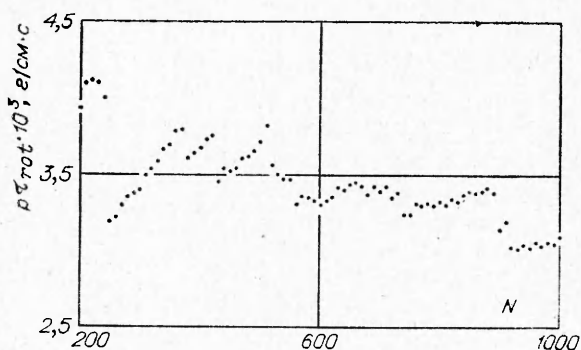
показывает, что зависимости $Z_{rot}(\lambda)$ совершенно противоположны. Причину указанного расхождения следует искать в основных предположениях Паркера: при больших λ нарушается предположение о слабом отклонении от сферичности потенциала взаимодействия, при малых λ — о малости $\Delta \epsilon_{rot}$.

Ценность теории Паркера в том, что она смогла предсказать рост Z_{rot} с ростом T . Однако этот факт является прямым следствием наличия потенциальной ямы в межмолекулярном потенциале взаимодействия. Расчет же для потенциала (4.1) дает $Z_{rot}(T) = \text{const}$ (4.2), что не соответствует полученным в настоящей работе результатам. Теория Паркера не смогла также предсказать зависимость Z_{rot} от A . Данные настоящего расчета, проведенного при $T=300^\circ\text{K}$ и $\lambda=3,27 \text{ \AA}^{-1}$, показывают, что $Z_{rot}=8,2$ при $A=725$ эВ и $Z_{rot}=13,7$ при $A=214$ эВ.

Остановимся на вопросе о точности проведенного расчета. Контроль за точностью осуществлялся по формуле (3.2). Одновременно с расчетом интеграла столкновений вычислялась величина σ^2 , необходимая для оценки относительной погрешности ϵ . Оказалось, что для того, чтобы ошибка в вычислениях была меньше 10% с вероятностью 0,87, необходимо 3000—5000 оценок подынтегральной функции. Вероятность же того, что ошибка составляет менее 20% при $N=500$ (1000), равна 0,66 (0,82).

На фиг. 4 представлена типичная картина зависимости величины $p\tau_{rot}$ от N (в данном случае $T=1000^\circ\text{K}$). Анализ фиг. 4 показывает, что после $N=250$ точки в основном лежат в области между 3,0 и 3,8. Поэтому в качестве окончательного результата бралось не истинное значение рассматриваемой величины, например, при $N=1000$, а ее среднее значение

в интервале $N=250-1000$, равное 3,4. Можно надеяться, что указанная процедура дает более точный результат, а оценки точности, приведенные



Ф и г. 4

выше, применимы в основном к точкам, лежащим на границе области разброса.

Так как для расчета 1000 траекторий на ЭВМ БЭСМ-6 требуется около 3 ч, то большинство результатов получено путем усреднения данных после 500 траекторий.

Авторы благодарят Ю. Н. Беляева и Е. Г. Колесниченко за полезное обсуждение результатов работы.

Поступила 19 VI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Леонас В. Б. Исследования короткодействующих межмолекулярных сил. УФН, 1972, т. 107, вып. 1.
2. Wang-Chang C. S., Uhlenbeck G. E., de Boer J. The heat conductivity of polyatomic gases. In: Studies in statistical mechanics, 1964, vol. 2.
3. Березин И. С. Жидков Н. Н. Методы вычислений, т. 1. М., «Наука», 1966.
4. Hansen C. F., Peason W. E. Three-dimensional model of collision-induced vibration transitions in homonuclear diatomic molecules. J. Chem. Phys., 1970, vol. 53, No. 9.
5. Carnevale E. H., Carey C., Larson G. Ultrasonic determination of rotational collision numbers and vibration relaxation times of polyatomic gases at high temperatures. J. Chem. Phys., 1967, vol. 47, No 8.
6. Паркер Дж. Вращательная и колебательная релаксация в двухатомных газах. В сб. «Газодинамика и теплообмен при наличии химических реакций». М., ИЛ, 1962.