

УДК 533.6.011.8

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВРАЩЕНИЙ НА АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУХЖИДКОСТНОЙ СРЕДЫ

С. В. Долгушев

Институт теоретической и прикладной механики СО РАН, 630090 Новосибирск

Проведен теоретический анализ влияния молекулярных вращений на дисперсию скорости звука и коэффициент поглощения в смесях двух- и одноатомного газов с большим различием молекулярных масс. Рассмотрены два типа смесей, в которых: 1) молекулы двухатомного компонента значительно легче молекул одноатомного; 2) меньшей массой обладают одноатомные молекулы. Расчеты показывают, что в смесях первого типа влиянием вращательной релаксации на акустические характеристики в области частот, близких к критической, можно пренебречь, а в смесях второго типа энергообмен между вращательными и поступательными степенями свободы молекул существенно влияет на распространение вынужденных акустических возмущений.

Как показано в работах [1, 2], дисперсионные соотношения, получаемые из линеаризованных уравнений двухжидкостной газодинамики [3, 4], дают достаточно точное описание высокочастотных (порядка 100 МГц и больше) зависимостей скорости и коэффициента поглощения звука от частоты для определенного диапазона концентраций компонентов смеси инертных газов, сильно различающихся по массе (гелия и ксенона). Ввиду отсутствия у молекул инертного газа вращательных степеней свободы теоретический анализ явления и интерпретация экспериментальных данных упрощаются. В то же время представляет интерес распространение исследований на более широкий класс смесей, включающих многоатомные молекулы. Внутренние степени свободы молекул играют значительную роль в молекулярном энергообмене и могут оказать существенное влияние на частотные зависимости акустических параметров.

Цель настоящей работы — теоретическое исследование акустических свойств газовых смесей, состоящих из существенно различающихся по массе молекул, в которых один из газов, легкий или тяжелый, является двухатомным. Исследовались две смеси: водород — ксенон и гелий — йод. В первой смеси вращательными степенями свободы обладают легкие молекулы, время их релаксации достаточно большое (порядка нескольких сотен τ_0 , где τ_0 — среднее время между соударениями молекул). Для второй смеси характерно наличие вращательных степеней свободы у тяжелых молекул, при этом время вращательной релаксации мало (порядка τ_0). Данные расчеты не претендуют на точность ввиду отсутствия полных данных о временах вращательной релаксации исследуемых систем. Низкое давление паров йода при 300 К может стать значительным препятствием для проведения измерений в его смесях с другими газами. Следует учитывать и некоторые ограничения применяемого здесь эйлерова приближения [2]. Тем не менее эти расчеты дают представление о влиянии молекулярных вращений на акустические характеристики смесей с большим различием молекулярных масс. Результаты представлены в виде зависимостей акустических характеристик от параметра $r = \omega/p$ (ω — круговая частота, p — давление).

Уравнения двухжидкостной газодинамики в одномерном эйлеровом приближении приводятся, например, в [3, 4]. С учетом вращательной релаксации двухатомного компонента

они имеют вид

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \frac{\partial n_i v_i}{\partial x} = 0, \quad m_i n_i \left(\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_i \frac{\partial v_i}{\partial x} \right) = -\frac{\partial p_i}{\partial x} - K(v_i - v_j); \quad (1)$$

$$n_i \left(\frac{\partial e_i}{\partial t} + v_i \frac{\partial e_i}{\partial x} \right) = -q(T_i - T_j) + \alpha_{ij} K(v_i - v_j)^2 + n_i \theta_i, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial t} + v_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial x} = -(\theta_1 + \theta_2).$$

Здесь n , v , $p = nkT$ — плотность числа частиц, скорость и давление; k — постоянная Больцмана; x , t — координата и время; m — масса молекул; $e = (3/2)kT$ — средняя энергия поступательного движения молекул; T — температура; $\varepsilon = kT_r$ — средняя вращательная энергия двухатомных молекул; T_r — вращательная температура; индексы i , j , l принимают значения 1 и 2 и обозначают сорт газа (1 — легкий, 2 — тяжелый; $l = 1$, если двухатомным является легкий газ, $l = 2$, если тяжелый).

Величины K , q , α_{ij} , характеризующие скорости обмена импульсом и энергией компонентов смеси, для модели молекул — твердых сфер — определяются формулами [4, 5]

$$K = \frac{p_1 p_2 T^*}{(p_1 T_2 + p_2 T_1) D_{12}}, \quad T^* = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2}, \quad \tilde{q} = \frac{3k}{m_1 + m_2} K,$$

$$\alpha_{ij} = \frac{T_i/m_i}{T_1/m_1 + T_2/m_2}, \quad m_{12} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad p = p_1 + p_2, \quad \sigma_{ij} = 0,5(\sigma_i + \sigma_j),$$

где σ — диаметр молекул; D_{12} — коэффициент бинарной диффузии. При $T = 300$ К и $p = 10^5$ Па для системы H_2 -Xe взято экспериментальное значение $D_{12} = 6,233 \cdot 10^{-5}$ м²/с [6], для системы He -I₂ эта величина вычислялась по формуле для модели молекул — твердых сфер [4]. Через θ_1 и θ_2 обозначены скорости релаксации вращательной энергии в столкновениях молекул двух газов, имеющих различную температуру. Используя представление о релаксации средней энергии вращений молекулы в газе при наличии больцмановского распределения по энергетическим уровням [7, 8] и учитывая модификацию формул для времен релаксации в двухскоростной двухтемпературной смеси [5, 8], можно записать

$$\theta_1 = \frac{\varepsilon_l - \varepsilon_l^0(T_1)}{\tau_{11}(n_1, T_1)}, \quad \theta_2 = \frac{\varepsilon_l - \varepsilon_l^0(T^*)}{\tau_{12}(n_2, T^*, T_e)} \quad \text{при } l = 1,$$

$$\theta_1 = \frac{\varepsilon_l - \varepsilon_l^0(T^*)}{\tau_{21}(n_1, T^*, T_e)}, \quad \theta_2 = \frac{\varepsilon_l - \varepsilon_l^0(T_2)}{\tau_{22}(n_2, T_2)} \quad \text{при } l = 2.$$

Здесь T_e — эффективная температура, обеспечивающая выполнение принципа детального баланса для скоростей возбуждения и дезактивации вращательных степеней свободы при столкновениях с молекулами двухскоростной двухтемпературной среды, — определяется в [8] и в рамках акустического приближения совпадает с T^* ; $\varepsilon_l^0 = kT$ — равновесная вращательная энергия; $\tau_{ij} = z_{ij} \tau_{ij}^0$ — время вращательной релаксации двухатомного газа сорта i в столкновениях с молекулами j -го газа, τ_{ij}^0 — среднее время между столкновениями молекулы i -го сорта с молекулами j -го сорта, требуемое для установления вращательного равновесия. Взяты следующие значения z_{ij} и σ_i : $\sigma_1 = 2,2 \cdot 10^{-10}$ м, $\sigma_2 = 4,94 \cdot 10^{-10}$ м, $z_{11} \approx 325$ [9], $z_{12} \approx 350$ (аппроксимация данных [7]) для системы H_2 -Xe; $\sigma_1 = 1,96 \cdot 10^{-10}$ м, $\sigma_2 = 4,45 \cdot 10^{-10}$ м, $z_{21} \approx 1,5$ [7, 10], $z_{22} \approx 1$ (оценка на основе формул в [11]) для He -I₂. Время между столкновениями молекул вычислялось по формуле для твердых сфер [12] $\tau_{ij}^0 = \pi m_{ij} / (4n_j \sigma_{ij} kT)$, молекулярные константы взяты из [12].

Как и в [2], проводились обезразмеривание и линеаризация уравнений (1), (2). Наличие в уравнениях (2) источников членов, связанных с вращательной релаксацией двухатомных молекул, не позволяет упростить вывод дисперсионного соотношения и получить компактные формулы для корней этого соотношения за счет введения линейных комбинаций параметров двухкомпонентной смеси, как это сделано в [2]. Вместо этого исходя из условия совместности системы уравнений акустики в ее исходном виде (равенства нулю определителя матрицы седьмого порядка) получено дисперсионное соотношение в виде биквадратного уравнения для безразмерного волнового числа s . Коэффициенты этого уравнения зависят от безразмерной частоты Ω и параметров смеси: $s = k\lambda_{12}$, где k — волновое число; $\lambda_{12} = 1 / (2^{1/2} \pi n \sigma_{12}^2)$ — эффективная длина свободного пробега молекул, n — концентрация молекул при $T = 300$ К и $p = 10^5$ Па; $\Omega = \omega t_0$, $t_0 = \lambda_{12}/u_{01}$ — характерное время, используемое в качестве масштабного множителя при обезразмеривании уравнений (1), (2), $u_0 = (kT/m_1)^{1/2}$. Безразмерные величины коэффициента поглощения β и скорости звука $\bar{u} = u/u_{01}$ (u — скорость звука в смеси, $u_{01} = ((5/3)kT/m_1)^{1/2}$ — лапласова скорость звука в чистом легком газе) определяются действительной (Re) и мнимой (Im) частями корня s_a дисперсионного соотношения, описывающего распространение акустических возмущений: $\beta = (5/3)^{1/2} \text{Im}(s_a)/\Omega$, $\bar{u} = (5/3)^{-1/2} \Omega/\text{Re}(s_a)$. Здесь не рассматриваются характеристики процесса распространения малых возмущений диссипативного типа (они определяются другим корнем дисперсионного соотношения s_d): для них типично монотонное увеличение скорости распространения от нулевого значения при $\Omega = 0$ до некоторого асимптотического значения при больших Ω и уменьшение (экспоненциального типа) коэффициента поглощения от больших значений при $\Omega = 0$ до нуля при $\Omega \rightarrow \infty$. В отличие от [2] вычисление корней дисперсионного соотношения, выделение их действительных и мнимых частей осуществлялось с помощью компьютера.

Исследование влияния вращательной релаксации на зависимости $\bar{u}(r)$, $\beta(r)$ проведено путем сопоставления кривых, полученных теоретически с учетом этого процесса и без него. Основные особенности данных зависимостей связаны с существованием для систем, состоящих из молекул с большим различием молекулярных масс, таких характеристик, как критический состав и частота (или критическое значение параметра r^*). При концентрациях легкого компонента, близких к ее критическому значению c_1^* , эти особенности состоят в следующем:

1) при $c_1 = c_1^*$, $r = r^*$ скорости распространения малых возмущений по звуковому и диссипативному механизмам и соответствующие им коэффициенты поглощения совпадают и имеет место вырождение корней дисперсионного соотношения $s_a = s_d$ [1, 2];

2) концентрация c_1^* определяет границу между двумя типами дисперсионных кривых $\bar{u}(r)$: при $c_1 < c_1^*$ вблизи r^* имеет место отрицательная дисперсия ($\partial\bar{u}/\partial r < 0$), при $c_1 > c_1^*$ вблизи r^* наблюдается положительная дисперсия ($\partial\bar{u}/\partial r > 0$) [1, 2];

3) при $c_1 = c_1^*$ коэффициент поглощения звука имеет резкий максимум при $r = r^*$.

Как при увеличении, так и при уменьшении c_1 относительно c_1^* пиковое значение β уменьшается, а зависимость $\beta(r)$ становится более полой. Следует отметить, что эти свойства акустических характеристик получены теоретически, экспериментальное подтверждение к настоящему времени получено не для всех концентраций c_1 , в диапазоне $0,45 \leq c_1 \leq 0,6$ имеются существенные трудности интерпретации результатов измерений скорости и коэффициента поглощения звука [1, 2]. Возможно, это связано с тем, что при указанных составах смеси диссипативный механизм переноса малых возмущений при $r \approx r^*$ может переходить в акустический, и, таким образом, имеет место высокочастотное вырождение и взаимодействие двух мод акустического типа [1]. Указанный в [1] диапазон концентраций назван критическим, вне этого диапазона теоретические и экспериментальные результаты [1, 2] хорошо согласуются между собой для смесей He–Xe.

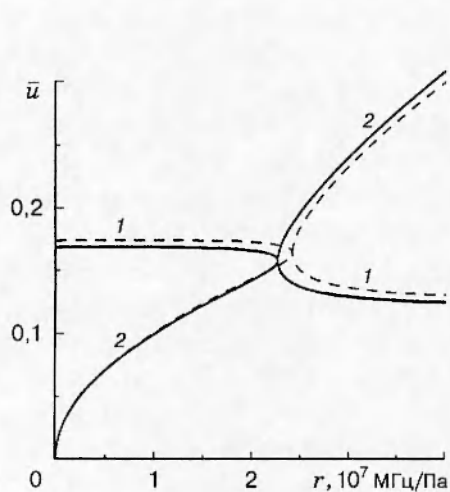


Рис. 1

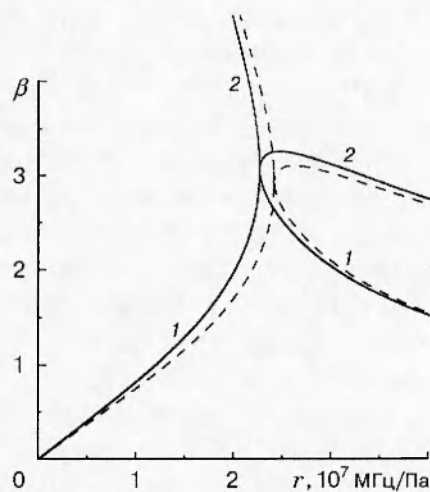


Рис. 2

Проведенное в настоящей работе сравнение результатов расчетов показало, что общий вид кривых $\bar{u}(r)$ и $\beta(r)$, представленных в работах [1, 2] для смесей одноатомных газов (He–Xe), типичен и для смесей, содержащих двухатомный компонент. Однако отличие двух исследованных систем проявляется по-разному.

Наличие молекулярных вращений оказывает небольшое влияние на критические параметры смеси $\text{H}_2\text{--Xe}$: $c_1^* = 0,481$, $r^* = 4,08 \cdot 10^7$ МГц/Па без учета вращений молекул H_2 и $c_1^* = 0,474$, $r^* = 4,08 \cdot 10^7$ МГц/Па с их учетом. Ввиду совпадения соответствующих кривых $\beta(r)$ и $\bar{u}(r)$ вблизи $r = r^*$ их графики не приводятся. Как и для других составов этой смеси, наличие молекулярных вращений заметно в области $r \sim 5 \cdot 10^6$ МГц/Па, где имеет место дисперсия скорости звука, обусловленная вращательной релаксацией [7].

Значительное влияние вращательных степеней свободы молекул на величины c_1^* и r^* проявляется для смеси He — I_2 : $c_1^* = 0,481$, $r^* = 2,42 \cdot 10^7$ МГц/Па без учета вращений молекул I_2 и $c_1^* = 0,504$, $r^* = 2,28 \cdot 10^7$ МГц/Па с их учетом. На рис. 1 показаны зависимости $\bar{u}(r)$, определяемые двумя корнями дисперсионного уравнения при критическом составе смеси He — I_2 . Сплошные линии соответствуют расчетам с учетом вращений молекул, штриховые — без него; 1 — зависимости, отвечающие акустическому корню, 2 — диссипативному. Ввиду малости времени вращательной релаксации йода этот процесс оказывает существенное влияние на скорость звука во всем исследованном диапазоне r , приводя к заметному уменьшению этой величины по сравнению с ее значениями для смеси одноатомных газов. На графике отчетливо виден сдвиг критической частоты в сторону уменьшения.

Графики зависимости $\beta(r)$ для смеси He– I_2 критического состава приведены на рис. 2. Влияние вращений молекул I_2 возрастает при увеличении r и имеет максимум при $r \approx r^*$ (обозначения те же, что и на рис. 1).

На рис. 3,а представлены дисперсионные зависимости для смесей $\text{H}_2\text{--Xe}$ различного состава, на рис. 3,б — для смесей He– I_2 : кривые 1–3 соответствуют концентрациям легкого компонента 0,75; 0,55; 0,45 ($c_{01} = 0,45$; 0,55 отвечают околкритическим составам, при которых должны наблюдаться резкие изменения параметров при переходе через критическую частоту); сплошными линиями показаны результаты расчетов с учетом вращений молекул, штриховыми — без учета. Ввиду ограниченной применимости эйлера приближения при малых значениях c_1 (когда неучитываемый вклад теплопроводности в

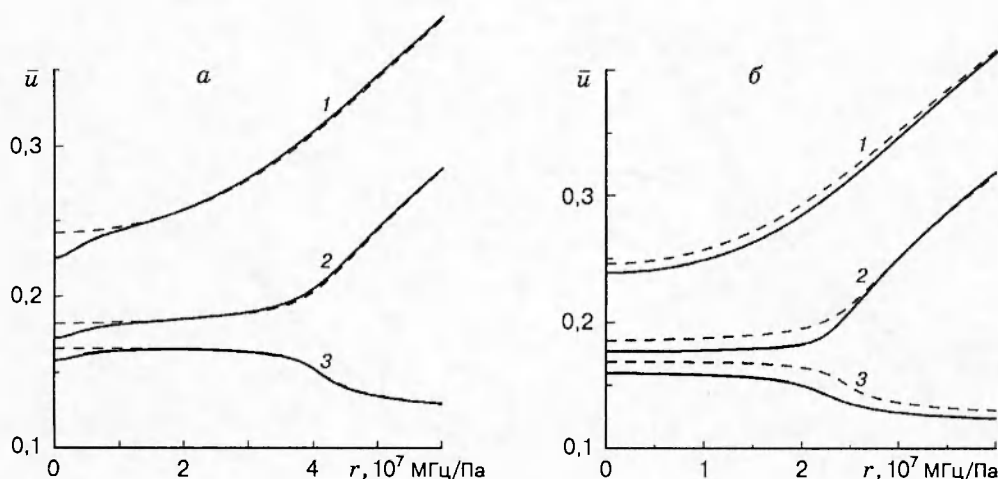


Рис. 3

уравнениях энергии становится сравнимым по величине с остальными членами [2]) здесь не приводятся данные расчетов при $c_1 < 0,45$.

Влияние вращений молекул водорода в смесях H_2 -Хе на акустические характеристики проявляется в области относительно низких частот ($r < 5 \cdot 10^6$ МГц/Па, т. е. при частотах, близких к обратному времени вращательной релаксации молекул водорода в смеси), когда происходит переход от равновесной по вращениям скорости звука в смеси к замороженной, после чего кривые с учетом молекулярных вращений и без них практически совпадают. С увеличением концентрации H_2 эффекты низкочастотной дисперсии, связанной с вращательной релаксацией, на графиках становятся все более заметными. В области значений r , близких к r^* , при которых проявляются указанные выше особенности поведения дисперсионных кривых, обусловленные замедленным обменом энергией и импульсом молекул водорода и ксенона, вращения молекул водорода полностью заморожены и систему можно считать смесью одноатомных газов (зависимости $\bar{u}(r)$ с учетом вращательной релаксации и без него практически неразличимы). В смеси $He-I_2$ вращения молекул I_2 приводят к сдвигу вниз дисперсионных зависимостей, который имеет место практически во всем исследуемом диапазоне частоты ввиду высокой скорости вращательной релаксации. Модель смеси одноатомных газов для такой системы не является справедливой.

На рис. 4 представлены графики для коэффициента поглощения смесей H_2 -Хе (а) и $He-I_2$ (б) (обозначения соответствуют принятым на рис. 3). Вращения молекул H_2 приводят к увеличению коэффициента поглощения, при этом максимум вращательной добавки находится в области частот, близких к характерной частоте вращательной релаксации. Характер этой добавки соответствует аддитивному влиянию релаксационного процесса на поглощение звука, когда вклады в величину β , обусловленные различными механизмами диссипации энергии, можно рассматривать отдельно.

Влияние вращений молекул йода в смеси $He-I_2$ сказывается иначе. При малых концентрациях легкого компонента оно относительно невелико, а в составах, близких к критическому, проявляется наиболее отчетливо, приводя как к существенному увеличению коэффициента поглощения в области значений r , близких к критической величине, так и к сдвигу максимума функции $\beta(r)$. Это указывает на то, что процесс вращательной релаксации молекул йода зависит от протекания температурно-скоростной релаксации компонентов, т. е. имеет место единый процесс «вращательно-температурно-скоростной релаксации», а области влияния отдельных неравновесных процессов на шкале частоты не разделены.

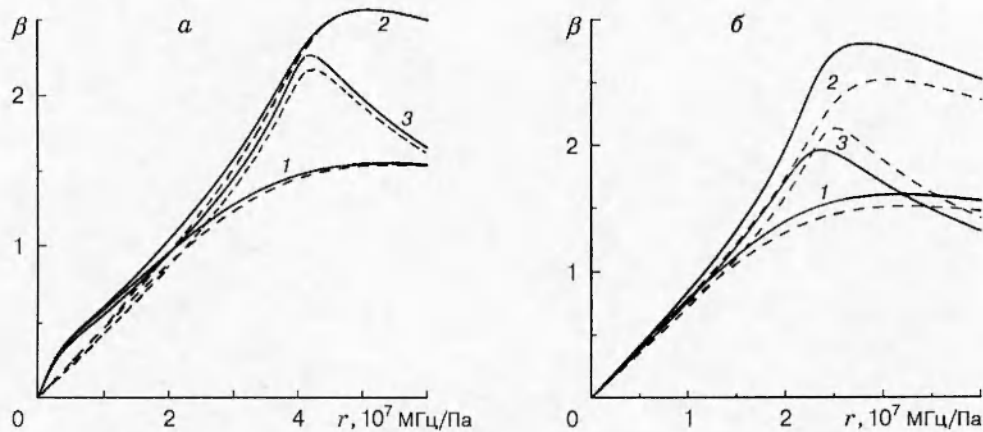


Рис. 4

Исходя из изложенного можно сделать следующие выводы.

1. Вращательно-поступательная релаксация не приводит к существенным качественным изменениям частотных зависимостей скорости звука и коэффициента поглощения, свойственных смесям газов с большим различием масс молекул [1, 2].

2. Если время вращательной релаксации двухатомных молекул значительно превышает время свободного пробега (смеси $\text{H}_2\text{-Xe}$), то область ее влияния лежит в диапазоне относительно малых частот (порядка характерной частоты этого процесса). Изменения акустических характеристик смеси вблизи критической частоты в этом случае происходят при замороженной вращательной энергии молекул, т. е. как и в смесях одноатомных газов, а влияние вращений молекул на критический состав смеси и критическое значение параметра r незначительно. Если время вращательной релаксации мало отличается от времени свободного пробега молекул (смеси He-I_2), то влияние этого процесса на скорость и коэффициент поглощения звука существенно во всем исследованном диапазоне частот и приводит к заметному изменению критического значения r^* .

ЛИТЕРАТУРА

1. Bowler J. R., Johnson E. A. Anomalous sound propagation and mode degeneracy in noble gas mixtures // Proc. Roy. Soc. London. Ser. A. 1986. V. 408, N 1834. P. 79–101.
2. Fernandez de la Mora J., Puri A. Two-fluid Euler theory of sound dispersion in gas mixtures of disparate masses // J. Fluid Mech. 1986. V. 168. P. 369–382.
3. Goldman E., Sirovich L. Equations for gas mixtures // Phys. Fluids. 1967. V. 10, N 9. P. 1928–1940.
4. Киселев С. П., Руев Г. А., Трунев А. П. и др. Ударно-волновые процессы в двухкомпонентных и двухфазных средах. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1992.
5. Ramshaw J. D. Hydrodynamic theory of multicomponent diffusion and thermal diffusion in multitemperature gas mixtures // J. Non-Equil. Therm. 1993. V. 19, N 2. P. 121–134.
6. Schram R. P. C., Wegdam G. H. Fast and slow sound in two-fluid model // Physica A. 1994. V. 203, N 1. P. 33–52.
7. Осипов А. И. Вращательно-поступательный обмен энергией при молекулярных столкновениях. (Сводка экспериментальных данных о временах и вероятностях вращательных переходов) // Химия плазмы. М.: Энергоатомиздат, 1990. Вып. 16. С. 3–39.

8. **Chidiac C., Perrin M. Y., Martin J. P.** Influence of velocity slip and temperature difference on internal relaxation in diatomic-monatomic mixture free jet expansion // *Phys. Fluids*. 1991. V. A3, N 8. P. 1991–1999.
9. **Rabitz H., Lam S.-H.** Rotational energy relaxation in molecular hydrogen // *J. Chem. Phys.* 1975. V. 63, N 8. P. 3532–3542.
10. **Осипов А. И.** Вращательная релаксация в газах // *Инж.-физ. журн.* 1985. Т. 49, № 1. С. 154–170.
11. **Derouard J., Sadeghi N.** New experimental evidences for dynamical constraints on angular momentum transfer in heavy molecules–light particles collisions: $I_2(B) + {}^4\text{He}$, ${}^3\text{He}$, H_2 , D_2 // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81, N 7. P. 3003–3008.
12. **Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е.** Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.

*Поступила в редакцию 24/XII 1996 г.,
в окончательном варианте — 24/VI 1997 г.*
