

## КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛ В КИСЛОРОДЕ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Н. А. Генералов, С. А. Лосев

(Москва)

Методом абсорбционной спектроскопии за фронтом ударной волны измерено время релаксации  $\tau$  тщательно очищенного кислорода в диапазоне температур 1200—6600° К. Используя известные соотношения теории релаксации Ландау — Теллера, для модели двух сталкивающихся двухатомных молекул, определены параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия, взятого в экспоненциальной форме.

### Обозначения

$\tau$ — время релаксации колебаний молекул кислорода	молекул в классической точке поворота,
$v_0$ — средняя тепловая скорость молекул,	$p$ — давление газа,
$v^*$ — скорость молекул, наиболее эффективных в возбуждении колебаний,	$T$ — термодинамическая температура,
$\mu$ — приведенная масса сталкивающихся молекул,	$h$ — постоянная Планка,
$E^*$ — кинетическая энергия сталкивающихся молекул,	$k$ — постоянная Больцмана,
$V$ — потенциальная энергия взаимодействия молекул,	$\epsilon$ — глубина минимума в потенциале (6-12) Леннарда — Джонса,
$\alpha$ — величина, обратная радиусу действия обменных сил между атомами взаимодействующих молекул,	$A$ — уточняющий постоянный множитель в формуле для времени релаксации колебаний молекул,
$V_0$ — постоянная в экспоненциальном потенциале взаимодействия сталкивающихся молекул,	$\alpha_M$ — величина, обратная радиусу действия обменных сил между молекулами,
$L$ — равновесное межъядерное расстояние в молекуле,	$r$ — расстояние между центрами масс сталкивающихся молекул,
$r_c$ — расстояние между центрами масс	$\eta$ — коэффициент вязкости кислорода,
	$\sigma_T$ — газокинетический диаметр молекулы,
	$R$ — расстояние между центрами масс атомов взаимодействующих молекул.

Непосредственное измерение коэффициентов переноса (коэффициентов вязкости, диффузии и т. п.) в газах при температурах выше 2000—3000° К является весьма трудной задачей, однако знание этих величин имеет большое значение для решения ряда задач газовой динамики. Известно, что кинетическая теория позволяет в ряде случаев и для определенных моделей предвычислить значения коэффициентов переноса [1]. Для этого, однако, необходимо знание межмолекулярных сил взаимодействия, которые, в свою очередь изучены лишь в области умеренных и низких температур. Непосредственная экстраполяция полученных данных к более высоким температурам, при которых решающую роль начинают играть короткодействующие (обменные) силы, является неудовлетворительной. Проведенные в последнее время расчеты взаимодействий между атомами и молекулами кислорода и азота [2-4] нельзя считать решением вопроса без всестороннего экспериментального изучения, так как при расчете был сделан ряд существенных и неизбежных упрощений.

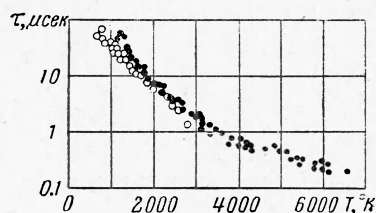
Одной из возможностей такого рода экспериментов является изучение упругого рассеяния нейтрального пучка частиц, движущихся с большой скоростью [5]. Эти опыты позволили косвенным образом получить, например, значения параметров для потенциала сил взаимодействия  $N_2 - N_2$ ,  $CH_4 - CH_4$ ,  $CF_4 - CF_4$ . Однако можно указать и другие возможности экспериментального решения поставленной задачи.

Известно, что возбуждение колебаний молекул при столкновении тесно связано с характером межмолекулярных сил. Поэтому можно попытаться получить параметры потенциала сил межмолекулярного взаимодействия из результатов измерений релаксации колебательной энергии молекул. На эту возможность указывает Букингем [6]; при этом он справедливо отмечает, что существующая информация недостаточно точна. Эта неточность связана с ошибками измерений, а также с влиянием, которое оказывают малейшие примеси на величину времени релаксации колебательной энергии исследуемого газа. Поэтому основным требованием, предъявляемым к экспериментальным результатам, является такая чистота исследуемого газа, при которой дальнейшая очистка не влияет на получаемый результат. С другой стороны, проведение достаточно убедительных расчетов возможно лишь при наличии данных в широком диапазоне температур.

Эти требования привели к необходимости осуществить специальную серию экспериментов по измерению времени колебательной релаксации в кислороде; в этих экспериментах [7] кислород подвергался тщательной очистке многократным фракциониро-

ванием путем сжижения; ударная труба, в которой проводились опыты, перед экспериментом дважды «промывалась» очищенным газом; можно было надеяться, что оставшиеся примеси в кислороде при этом составляли менее 0.01%. Скорость натекания примесей не превышала  $5 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст./мин.

Полученные таким образом результаты относятся к диапазону температур 1200—6600° К и указывают на то, что данные Блекмана [8] при  $T < 2000^\circ$  являются неверными из-за сильного влияния примесей (фиг. 1). Из фиг. 1 видно, что температурный ход значений времени релаксации колебаний, по нашим результатам и данным Блекмана, в этой области различен, а абсолютные значения  $\tau$  различаются при  $T \sim 1200^\circ$  К в два раза.



Фиг. 1. Экспериментальные значения времени релаксации колебаний кислорода в зависимости от температуры. Сплошные кружки — результаты данной работы, белые — результаты Блекмана [8]

Такаяянаги, Коттрела, Паркера [12] и Никитина [13]. Как классическое, так и квантово-механическое решение задачи о возбуждении колебаний при столкновении двух молекул (в адиабатическом приближении теории столкновений) указывают на наличие весьма сильной зависимости времени релаксации колебаний  $\tau$  от наклона потенциальной кривой взаимодействия.

Другим достоинством используемого здесь метода является то, что наиболее эффективными в возбуждении колебаний являются такие столкновения, при которых относительная скорость сталкивающихся частиц  $v^*$  в несколько раз превышает среднюю тепловую скорость  $v_0$ . Это позволяет получить параметры потенциала, относящиеся к еще более высоким температурам, чем те, при которых проводилось изучение колебательной релаксации.

Важно отметить, что в этих условиях кинетическая энергия сталкивающихся молекул  $E^* = \mu v^{*2}/2$  намного больше величины колебательного кванта ( $E^* \gg \Delta E$ ) в соответствии с этим как классическое [12], так и квазиклассическое [13] и квантово-механическое [10,11] решения задачи о возбуждении колебаний молекул приводят к одинаковым результатам (для одинаковых моделей) и позволяют получить достаточно обоснованное соотношение для зависимости времени релаксации  $\tau$  от температуры. При этом потенциал взаимодействия между сталкивающимися частицами берется в виде  $V = V_0 \exp(-\alpha R)$ , причем  $V_0$  и  $\alpha$  считаются постоянными во всем рассматриваемом диапазоне температур.

В частности, Герцфельд [10,11] для модели двух сталкивающихся двухатомных молекул с экспоненциальными силовыми центрами отталкивания, находящимися в центре атомов, нашел, что <sup>1</sup>

$$\tau = \frac{\sqrt{3}}{64\pi^3} \left(\frac{L}{r_c}\right)^2 \frac{h\alpha^3}{P\chi^2} \frac{\exp\left(3\chi - \frac{\Delta E}{2kT} - \frac{3L^2\alpha}{8r_c}\right)}{\left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)\right]}, \quad \chi = \left(\frac{2\pi^4\mu\Delta E^2}{\alpha^2 h^2 kT}\right)^{1/2} \quad (1)$$

Здесь  $L$  — равновесное межъядерное расстояние в молекуле;  $P$  — давление газа;  $\mu$  — приведенная масса сталкивающихся молекул;  $r_c$  — расстояние между центрами масс молекул в классической точке поворота для энергии  $E^*$ .

Учет сил притяжения [12] вводит в выражение (1) множитель  $\exp - (4/\pi)(\chi/T)^{1/2} \cdot (\epsilon/k)^{1/2}$ , где  $\epsilon/k$  — глубина минимума в потенциале (6-12) Леннарда — Джонса.

Нетрудно видеть, что температурная зависимость  $\tau$  ( $T$ ) в основном определяется множителем  $\exp(3\chi)$ , тогда как все остальные сомножители в выражении (1) мало влияют на вид  $\tau$  ( $T$ ). Будем предполагать, что дальнейшее уточнение выражения для  $\tau$  не будет заметно влиять на характер температурной зависимости  $\tau$  ( $T$ ). Рассмотрение колебательно-вращательного взаимодействия и учет перехода вращательной энергии в ко-

<sup>1</sup> Заметим, что  $\alpha$  относится к потенциалу взаимодействия между атомами, входящими в сталкивающиеся молекулы.

лебательную, приводящего к уменьшению времени релаксации колебаний, действительно дает поправку, не зависящую от температуры. Обозначим этот уточняющий постоянный множитель через  $A$ . Тогда, оставляя в правой части (1) лишь основной множитель  $\exp(3\chi)$ , перенося все остальное налево и логарифмируя, получим (с учетом сил притяжения)

$$\ln \left[ r_c^2 \tau(T) \frac{1 - \exp(-\Delta E/kT)}{T^{2/3}} \right] + \frac{3L^2\alpha}{8r_c} + \frac{(4/\pi) \sqrt{\chi\varepsilon/k}}{\chi^{1/3} T^{2/3}} - \frac{13}{3} \ln \alpha + \ln \frac{64\pi^3 p \gamma^2}{\sqrt{3} L^2 h} - \ln A = \frac{3\gamma}{\alpha^{2/3}} T^{-1/3}, \quad \gamma = \left[ \frac{2\pi^4 \mu \Delta E^2}{h^2 k} \right]^{1/3} \quad (2)$$

Здесь  $\tau(T)$  — экспериментально измеренные значения времени релаксации (при атмосферном давлении и температуре  $T$ ).

Обозначив левую часть соотношения (2) через  $\varphi - \ln A$ , будем строить значения  $\varphi$  для каждой полученной величины  $\tau(T)$  как функцию от  $T^{-1/3}$ . В качестве первого приближения для  $\alpha$  и  $r_c$  возьмем значения, получающиеся из расчетных данных [3]. Интересующие нас значения  $\alpha$  будем далее находить методом последовательных приближений по наклону прямой, которую можно провести через полученные (на плоскости  $\varphi, T^{-1/3}$ ) точки по методу наименьших квадратов. Значение  $\ln A$  определяется точкой пересечения (фиг. 2) прямой с осью  $\varphi$ .

Последующие для приближения для  $r_c$  связаны с параметрами потенциала сил, действующих между молекулами в целом. Строго говоря, потенциал взаимодействия  $O_2-O_2$  является несферическим; тем не менее часто определяют так называемый «эффективный» потенциал, приведенный к сферическому путем усреднения по всем углам взаимного расположения обеих молекул. Одной из таких возможностей перехода к «эффективному» сферически-симметричному потенциалу является метод Амдура, примененный к экспоненциальному потенциалу в работах [2,3]. Оставляя открытым вопрос о правомочности такой процедуры, определим этим методом параметры «эффективного» потенциала сил взаимодействия  $O_2-O_2$ , взятого в виде  $U=U_0 \exp(-\alpha_M r)$ , где  $r$  — расстояние между центрами масс молекул. Согласно [2], после усреднения

$$U_0 e^{-\alpha_M r} = 4V_0 e^{-\alpha r} \frac{2(\alpha r + 2)(\operatorname{ch} \alpha L - 1) - 2\alpha L \operatorname{sh} \alpha L}{\alpha^3 r L^2} \quad (3)$$

Отсюда можно найти  $\alpha_M$ , построив функцию  $\ln[U(r)/4V_0]$  в зависимости от  $r$  и определив тангенс угла наклона полученной прямой. Параметр  $U_0$  можно найти из соотношения

$$U_0 \exp(-\alpha_M r_c) = \frac{\mu v^{*2}}{2} \equiv E^* \quad (4)$$

Входящая сюда величина  $r_c$  определяется из соотношения (1) с учетом полученных выше значений  $\alpha$  и  $A$ . В рассматриваемом случае значение  $3L^2\alpha/8r_c$  при  $r_c \sim 2.5A$  близко к единице, поэтому можно положить

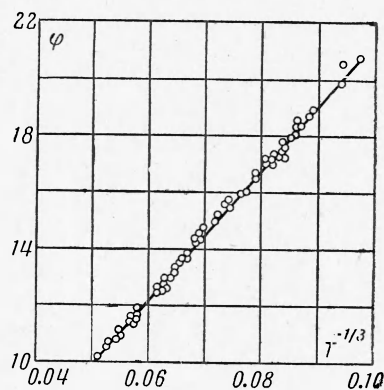
$$\exp(3L^2\alpha/8r_c) \approx 3eL^2\alpha/8r_c$$

( $e$  — основание натуральных логарифмов); из (1), учитывая притяжение, получаем

$$r_c = A \frac{\sqrt{3} h \alpha^2 \exp\{3\chi - \Delta E/2kT - 4/\pi \sqrt{\chi/T\varepsilon/k}\}}{24\pi^3 e \tau p \chi^2 [1 - \exp(-\Delta E/kT)]} \quad (5)$$

С другой стороны, эффективная скорость  $v^*$  согласно [10], равна  $v^* = (4\pi^2 kT \Delta E / \alpha h \mu)^{1/2}$ . Подставив (5) в (4), получаем

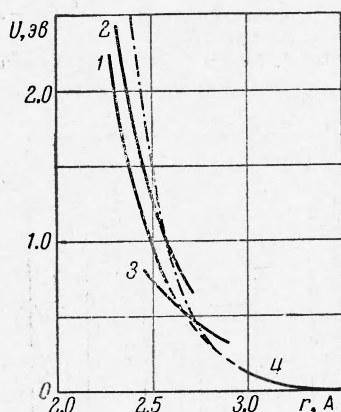
$$\frac{\ln U_0}{T^{2/3}} = \frac{\ln E^*}{T^{2/3}} + A \frac{\sqrt{3} h \alpha_M \alpha^3}{24\pi^3 e \tau p \chi^2} \frac{\exp\{3\chi - \Delta E/2kT - 4/\pi \sqrt{\chi/T\varepsilon/k}\}}{[1 - \exp(\Delta E/kT)]} \quad (6)$$



Фиг. 2. Значения величины  $\varphi$  в зависимости от  $T^{-1/3}$ . Прямая линия ( $\varphi = 233.2 T^{-1/3} - 1.88$ ) определена по методу наименьших квадратов

Вычислив правую часть этого соотношения для каждого  $\tau(T)$  и построив значения  $\ln U_0/T^{3/2}$  в зависимости от  $T^{-2/3}$ , по методу наименьших квадратов определим прямую, проходящую через начало координат и точки, отложенные на плоскости ( $\ln U_0/T^{3/2}$ ,  $T^{-2/3}$ ). Тангенс угла наклона этой прямой, естественно, будет равен  $\ln U_0$ . Получив значения параметров потенциала  $U = U_0 \exp(-\alpha_M r)$ , всю описанную процедуру вычислений повторяем заново, используя новые значения  $r_c$ . Расчеты показали, что эта последовательность достаточно быстро сходится. В результате для взаимодействия атомов  $O-O$ , входящих в разные сталкивающиеся молекулы, получено значение  $\alpha = 4.17 \pm 0.07 \text{ \AA}^{-1}$ , величина  $A$  равна  $0.154 \pm 0.031$ . Соответствующее значение для взаимодействия молекул в случае выбора сферически-симметричного потенциала оказалось равным  $\alpha_M =$

$= 3.97 \pm 0.07 \text{ \AA}^{-1}$ , а среднее значение  $U_0$  по результатам всех измерений  $\tau(T)$  близко к  $20300 \text{ эв}$ . Это значение можно считать точным лишь до множителя, равного приблизительно 1.5, так как  $\tau$  сравнительно слабо зависит от  $r_c$  (обратно пропорционально).



Фиг. 3. Потенциальные кривые межмолекулярного взаимодействия для  $O_2-O_2$ : кривая 1 — данная работа, 2 — по расчетам Вандерлайка и др. [3], 3 — по расчетам Мидора [4], 4 — по результатам измерения вязкости (Роу и Эллис [14]). Штрихпунктир — экстраполяция по Леннарду — Джонсу с параметрами, определенными в [14]

Таким образом, «эффективный» сферически-симметричный потенциал сил межмолекулярного взаимодействия для  $O_2-O_2$  получается в виде

$$U = 20300 \exp(-3.97 r) \text{ эв} \quad (7)$$

В соответствии с (4) полученное выражение следует отнести к диапазону энергии  $0.66 \leq E^* \leq 2.25 \text{ эв}$  или к межмолекулярным расстояниям  $2.28 \leq r \leq 2.60 \text{ \AA}$ . На фиг. 3 даны графики ряда известных потенциалов сил межмолекулярного взаимодействия  $O_2-O_2$  в области  $r \leq 3.4 \text{ \AA}$ . Известные результаты измерения вязкости молекулярного кислорода [14] позволяют вычислить значения параметров потенциала (например, в форме потенциала (6-12) Леннарда—Джонса) лишь для  $U \leq 0.11 \text{ эв}$ . Из фиг. 3 видно, что полученная кривая (7) вполне удовлетворительно согласуется при малых энергиях с результатами измерений вязкости. Расчетные значения потенциалов, полученные в работах [2-4], дают несколько завышенные величины при малых значениях энергии. Часто используемая на практике и в расчетах (например [10]) экстраполяция в область более высоких значений энергии потенциала (6-12) Леннарда—Джонса с параметрами, определенными при  $U \leq 0.11 \text{ эв}$ , обнаруживает слишком крутой ход.

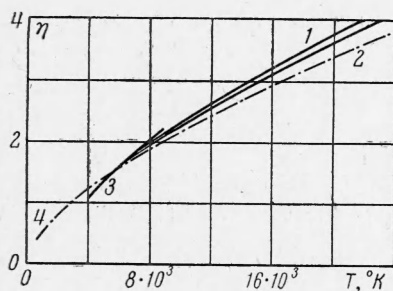
Используя полученные результаты и табулированные значения известных интегралов столкновений для потенциала в экспоненциальной форме [15], можно получить все коэффициенты переноса и газокинетический поперечник для столкновений в молекулярном кислороде для температур от 7.6 до 26 тыс. градусов. Естественно, что при обычных давлениях в этих условиях в равновесии доля молекулярного кислорода из-за диссоциации будет невелика; поэтому эти результаты могут представить интерес лишь для анализа процессов в неравновесных областях. С другой стороны, хорошее согласование найденной потенциальной кривой с результатами изучения вязкости при  $T \leq 1300^\circ \text{ К}$  позволяет надеяться, что интерполяция результатов в области 1.3—7.6 тыс. градусов даст удовлетворительные результаты. В этих условиях доля молекулярного кислорода значительна даже в равновесных областях течения (область интерполяции можно сократить, если проводить измерения времени релаксации колебаний при более низких температурах, однако авторам этого пока не удалось сделать).

В качестве примера на фиг. 4 приведены получающиеся значения коэффициента вязкости  $\eta$  в чистом молекулярном кислороде. На этот же график для сравнения нанесены значения, полученные при измерении вязкости в опытах Роу и Эллиса [14] до  $T = 1300^\circ \text{ К}$  и экстраполированные к более высоким температурам использованием потенциала (6-12) Леннарда—Джонса, а также значения  $\eta$ , получаемые из результатов

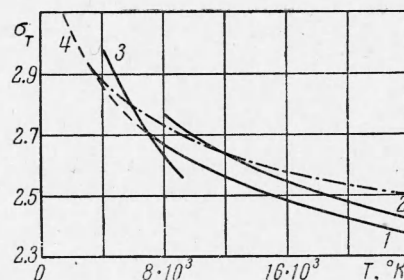
расчетных работ [2-4]. На фиг. 5 нанесены значения газокинетического диаметра  $\sigma_T$  для столкновений  $O_2-O_2$ , связанного с коэффициентом вязкости обычным соотношением

$$\sigma_T^2 = 1.411 \pi^{-3/2} \sqrt{\mu k T} / \eta$$

Попытки использования результатов измерения времени колебательной релаксации для определения характера сил межмолекулярного взаимодействия в литературе известны. Авторы работы [16] сходным с нашим методом вычисляют значение  $\alpha$  для целого ряда двух- и многоатомных молекул. Для кислорода ими получено значение  $\alpha = 6.5 \text{ \AA}$ , однако его следует считать значительно завышенным по двум причинам: во-первых, авторы [16] не проводят должного учета влияния на  $\tau$  ориентации молекул при столкновении [11] и заметного действия сил притяжения [13]. Во-вторых, ими ис-



Фиг. 4



Фиг. 5

Фиг. 4. Значение коэффициента вязкости  $\eta$  (миллипаузы) в чистом молекулярном кислороде в зависимости от температуры по разным результатам определения потенциалов сил межмолекулярного взаимодействия. Обозначения — см. подпись к фиг. 3

Фиг. 5. Величина газокинетического диаметра столкновений  $O_2-O_2$  в зависимости от температуры. Обозначения см. подпись к фиг. 3

пользованы экспериментальные данные по времени релаксации колебаний, полученные Блекманом [8], которые, как было указано выше, имеют ошибочный температурный ход из-за влияния примесей.

В заключение необходимо отметить, что успешное применение результатов по колебательной релаксации к определению параметров потенциалов сил межмолекулярного взаимодействия для широкого круга молекул во многом упирается в необходимость проведения тщательных измерений времени релаксации колебаний в достаточно широком диапазоне температур.

Авторы благодарны Е. В. Ступоченко, А. И. Осипову, В. Б. Леонасу и Е. В. Самуйлову за участие в обсуждении и советы.

Московский университет

Поступила 2 VII 1962

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. ИЛ, 1961.
2. Vanderslice J. T., Mason E. A., Lippincott E. R. Interaction between Ground State Nitrogen Atoms and Molecules. *J. Chem. Phys.*, 1959, vol. 30, No 1, p. 129.
3. Vanderslice J. T., Mason E. A., Maisch W. G. Interaction between Ground State Oxygen Atoms and Molecules. *J. Chem. Phys.*, 1960, vol. 32, No. 2, p. 515.
4. Meador W. E. The Interaction between Nitrogen and Oxygen Molecules. *NASA, Tech. Rep. R-68*, 1960.
5. Amdur I. An Experimental Approach to the Determination of Gaseous Transport Properties at very High Temperatures. *Planet. Space Sci.*, 1961, vol. 3, p. 228.
6. Buckingham R. A. The Present Status of Intermolecular Potentials for Calculations of Transport Properties. *Planet. Space Sci.*, 1961, vol. 3, p. 205.
7. Генералов Н. А. Колебательная релаксация в кислороде при высоких температурах. *Вестн. Моск. ун-та*, 1962, № 2, стр. 51.
8. Blackman V. Vibrational Relaxation in Oxygen and Nitrogen, *J. Fluid Mech.*, 1956, vol. 1, No. 1, p. 61.

