

03

© 1991 г.

## О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВРЕМЕНИ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

А. В. Богданов, Н. Р. Зайналов

Предприняты расчеты времени вращательной релаксации и числа столкновений, необходимых для релаксации, которые сравниваются с экспериментом и другими расчетами. Показано, что для интерпретации экспериментов необходимо использовать достаточно реалистичные модели потенциалов.

Релаксация вращательной энергии играет большую роль как в процессах переноса [1], так и в формировании структуры ударной волны [2]. Особенно важное значение процесс вращательной релаксации имеет в физике газовых лазеров [3] и химической кинетике [4]. Данные по эффективности вращательного обмена для большого количества систем известны, как правило, в терминах полных сечений или поуровневых констант скоростей [5]. Значения времени вращательной релаксации  $\tau_R$  в разных источниках имеют большой разброс, а температурная зависимость  $\tau_R$ , найденная в эксперименте, до сих пор не нашла удовлетворительного объяснения [6].

В настоящем сообщении для расчета времени вращательной релаксации применяется квазиклассическое приближение [7, 8], хорошо зарекомендовавшее себя при расчетах сечений вращательного возбуждения. Мы покажем, что достигнуть согласия теории и экспериментальных данных можно только при учете достаточно реалистичных моделей взаимодействия, в том числе и для расчета времени поступательной релаксации при анализе числа столкновений, необходимых для релаксации.

Время вращательной релаксации может быть рассчитано в рамках различных подходов в зависимости от типа эксперимента, с которым проводится сравнение. В настоящей работе, имея в виду эксперименты, в которых вращательная неравновесность реализуется газодинамическими методами, мы используем представление для времени вращательной релаксации  $\tau_R$  кинетической теории явлений переноса. Оно получается применением метода Энскога—Чепмена к уравнению Ван Чанга-Уленбека и определяется через интегральную скобку линеаризованного интеграла столкновений [1, 9]

$$\tau_R^{-1} = \frac{2nk_B}{C_p^R} \langle\langle (\Delta \epsilon_R)^2 \rangle\rangle, \quad (1)$$

где

$$\langle\langle \dots \rangle\rangle = (k_B T / \pi m)^{1/2} Q_R^{-2} \sum_{ijkl} s(i) s(j) q^3 \exp[-\epsilon_R(i) - \epsilon_R(j) - q^2] \times \\ \times \langle \dots \rangle_{ij}^{kl}(q, \Theta) d\Omega dq. \quad (2)$$

В формулах (1), (2) введены следующие обозначения:  $n$  — численная плотность газа,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $C_p^R$  — удельная теплоемкость вращательных степеней свободы,  $m$  — масса молекулы,  $T$  — температура газа,  $Q_R$  — статистическая сумма,  $\epsilon_R(i)$  — безразмерная вращательная энергия ( $\epsilon_R(i) = E_R(i) / k_B T$ ),  $s(i)$  — статистический вес состояния  $i$ ,  $q$  — безразмерная относительная

скорости до столкновения,  $\sigma_{ij}^{k_l}(q, \Theta)$  — дифференциальное сечение вращательно-неупругого рассеяния молекул,  $\Theta$  — угол рассеяния.

Неэмпирические расчеты  $\tau_R$  на основе (1), (2) представляют собой сложную задачу даже для самых мощных современных ЭВМ, поэтому мы будем моделировать потенциал взаимодействия молекул функцией вида

$$V(R, \gamma_1, \gamma_2) = V_0(R) + V_1(R)[P_{l_1}(\cos \gamma_1) + P_{l_2}(\cos \gamma_2)] + V_2(R)P_{l_1}(\cos \gamma_1)P_{l_2}(\cos \gamma_2), \quad (3)$$

которая хорошо себя зарекомендовала при расчете констант скоростей вращательного возбуждения молекул [8]. Здесь  $R$  — расстояние между центрами масс сталкивающихся частиц;  $\gamma_i$  — угол между осью  $i$ -й молекулы и линией, соединяющей центры масс молекул;  $l_i=2$  для гомоядерной молекулы и  $l_i=1$  для гетероядерной. В качестве  $V_0(R)$  будет использоваться модель Морзе с параметрами  $(D, R_m, d)$ , а  $V_{1,2}(R)$  обычно параметризуется формулой вида

$$V_{1,2}(R) = D \left\{ a_{1,2}^> \exp \left[ -\frac{2}{d}(R - R_m) \right] - 2a_{1,2}^< \exp \left[ -\frac{R - R_m}{d} \right] \right\}, \quad (4)$$

и отличается от  $V_0(R)$  лишь наличием параметров анизотропии  $a_i^><$ .

В квазиклассическом приближении при малых и больших относительных энергиях столкновения дифференциальное сечение вращательного возбуждения представляется в факторизованном виде [10]

$$\sigma_{ij}^{k_l}(q, \Theta) = \sigma_0(q, \Theta) P_{ij}^{k_l}(q, \Theta), \quad (5)$$

где  $\sigma_0$  — дифференциальное сечение упругого рассеяния на потенциале  $V_0$  [11];  $P_{ij}^{k_l}$  — вероятность вращательного обмена, широкий спектр аппроксимаций для которой обсуждается в [8] на основе квазиклассического выражения для  $T$ -оператора.

Оказывается, что в широком диапазоне условий процессы вращательного возбуждения проходят адиабатически ( $\Lambda_j \gg 1$ ,  $\Lambda_j = \omega_j d/v$ , где  $\omega_j$  — частота вращения молекулы,  $v$  — скорость). В такой ситуации можно использовать приближенное представление для траекторий системы и получить явное представление [8]

$$P_{ij}^{k_l} = A \exp \left\{ -\frac{2\Lambda_- \kappa_-}{\sin(\Theta/2)} \arctg \sqrt{E_m/D \sin \frac{\Theta}{2}} \right\}, \quad (6)$$

где  $E_m$  — энергия сближения молекул;  $\kappa_-$  выражается через разность квантовых чисел;  $\Lambda_-$  — адиабатический параметр, соответствующий разности частот вращений молекул в канале, где  $\Lambda_-$  меньше;  $A$  — параметр, зависящий лишь от квантовых чисел, но не зависящий от энергии.

Подстановка (5), (6) в (2) позволяет выделить удобные весовые функции и использовать для вычисления  $\tau_R$  метод статистического моделирования в варианте, описанном в [12]. Численные результаты ниже приводятся для случая молекулярного азота, для которого данные теории и эксперимента существенно различаются [6]. Для азота в литературе рекомендуются два набора параметров анизотропии [10]: а) короткодействующий потенциал ( $a_1^>=0.54$  и  $a_1^<=0.13$ ); б) далекодействующий потенциал ( $a_1^>=a_1^<=0.315$ ). В настоящее время нет надежных данных по величине параметров  $a_2^>$ ,  $a_2^<$ , которые варьируют в промежутке 0.1—0.5.

Для расчетов  $Z_R$  следует принять какую-либо модель  $\tau_T$ . В большинстве приложений для этого используется модель Скузерленда

$$\tau_T = \frac{1}{4n\sigma_g} (\pi m/k_B T)^{1/2}, \quad (7)$$

где  $\sigma_g = \pi d^2 (1 + C/T)$ , причем для молекулярного азота  $d=3.22$  Å,  $C=105$  К. Более реалистичная модель предложена в [13] на основе представления [11]

$$\tau_T = \frac{1}{4n\sigma_g} \left\{ \pi^{0.9} \Gamma(1.8) (4k_B T/m)^{0.3} (5\varepsilon_T/4\hbar)^{0.4} + \right.$$

$$+ (\pi k_B T/m)^{1/2} \left[ 1 + \frac{1}{6} (1 - \ln(\pi + 1.5 k_B T/\varepsilon)) \right]^2, \quad (8)$$

где  $\varepsilon - \sigma$  — параметры (6—12) потенциала Леннарда—Джонса, а  $\Gamma(x)$  — гамма-функция.

На рис. 1 результаты расчетов  $\tau_R$  для двух моделей потенциалов сравниваются с результатами других расчетов и с экспериментальными данными. Проведенное сравнение непосредственно показывает, что квазиклассические расчеты достаточно хорошо согласуются с экспериментом, а две рассмотренные модели потенциалов — это фактически аппроксимации потенциалов для разных диапазонов тем-

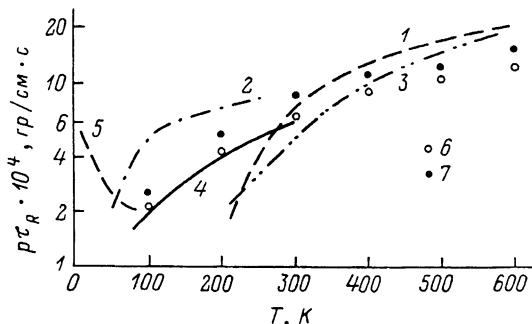


Рис. 1. Время релаксации  $p \tau_R$  для  $N_2$ .

1 —  $a_1^> = 0.54$ ,  $a_1^< = 0.13$ ; 2 —  $a_1^> = a_1^< = 0.315$ ; 3 —  $(RT + RR)$ ,  $a_1^> = 0.54$ ,  $a_1^< = 0.13$  и  $a_2^> = a_2^< = 0.13$ ; 1—3 — наши результаты; 4 — результаты Паркера; 5 — [14]; 6, 7 — [19].

Рис. 2. Число столкновений  $Z_R = \tau_R/\tau_T$  для  $N_2$  (по формуле (7)).

Наши результаты: 1 —  $a_1^> = 0.54$  и  $a_1^< = 0.13$ , 2 —  $a_1^> = a_1^< = 0.315$ ; экспериментальные и другие расчетные данные: 3 — [20], 4 — [21], 5 — [13], 6 — [6].

ператур. Дальнодействующий потенциал адекватно описывает температурную зависимость  $\tau_R(T)$  при  $T < 250$  К, а короткодействующий потенциал — в высокотемпературной области. Легко понять, что подбором параметров согласие в обеих областях можно улучшить, однако не существует модели вида (3), пригодной для всех температур. Причина этого, на наш взгляд, такая же, как и в отсутствие единой формулы пересчета для всех температур и энергий [16]. Одновременно на рис. 1 оценивается вклад  $RR$ -обмена во время вращательной релаксации. Необходимость такой оценки возникает из-за отмеченной недавно важности процессов  $RR$ -обмена при расчете некоторых индивидуальных поуровневых констант скоростей [6]. Выясняется, однако, что вклад таких процессов в такую усредненную характеристику, как время релаксации, все-таки очень мал, хотя их учет и улучшает согласие с экспериментом.

Для устранения расхождения теории и эксперимента по температурной зависимости числа столкновений  $Z_R$ , необходимых для релаксации, рассмотрим существующее противоречие в способах представления данных. Для получения корректных значений времени релаксации необходимо использовать достаточно реалистичный потенциал межмолекулярного взаимодействия [13], который и применяется в ряде теоретических работ. В большинстве экспериментальных исследований совершенно верно определяется  $\tau_R$ , а затем оно пересчи-

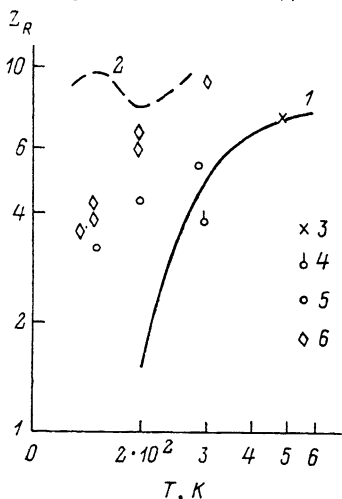


Рис. 3.

Обозначения те же, что и на рис. 2.

тывается на  $Z_R$  с использованием модели (7). Как выясняется в [13], для азота применение такой модели в 4—5 раз меняет  $\tau_T$  при комнатных температурах.

Если мы применим модель  $\tau_T$  из (7) для пересчета наших результатов рис. 4, то мы получим зависимость  $Z_R(T)$  на рис. 2, которая прекрасно согласуется с экспериментальными данными. Отметим сильную зависимость  $Z_R$  от коэффициентов анизотропии, которая указывалась и в [17]. В соответствии с изложенной выше точкой зрения, однако, безразмерная характеристика рис. 2 не является истинным числом столкновений, необходимых для релаксации. Для получения физических значений  $Z_R$  необходимо нормировать  $\tau_R$  на (8) или ее аналог. На рис. 3 проведено сравнение наших результатов с данными других расчетов и экспериментов, нормированных указанным способом. Непосредственно ясно, что все данные удовлетворительно согласуются в пределах погрешности эксперимента. Небольшое расхождение наших результатов с данными [6] объясняется использованием в расчете [6] приближения средней энергии и средней частоты, не пригодного для  $T \leq 300$  К [18].

Таким образом, известные в литературе расхождения теоретических и экспериментальных данных по числу столкновений, необходимых для вращательной релаксации, удаётся устранить при использовании в квазиклассической теории вращательного возбуждения достаточно реалистических потенциалов взаимодействия и применении согласованного с ними способа обработки экспериментальных данных.

### Список литературы

- [1] Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976. 556 с.
- [2] Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осипов А. И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М.: Наука, 1965. 484 с.
- [3] Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980. 512 с.
- [4] Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974. 558 с.
- [5] Богданов А. В., Дубровский Г. В., Осипов А. И. // Хим. физика. 1985. Т. 4. № 9. С. 1155—1173.
- [6] Великов А. Е., Буриштейн А. И., Долгушев С. В. и др. Препринт СО Института теплофизики. № 183-88. Новосибирск, 1988. 32 с.
- [7] Богданов А. В., Дубровский Г. В. // Теор. и мат. физика. 1977. Т. 30. № 2. С. 228—238.
- [8] Дубровский Г. В., Богданов А. В., Горбачев Ю. Е., Голованов И. Ф. Квазиклассическая теория столкновений в газах. Новосибирск: Наука, 1989. 202 с.
- [9] Богданов А. В., Горбачев Ю. Е., Дубровский Г. В. и др. Препринт ФТИ АН СССР. № 930. Л., 1985. 63 с.
- [10] Богданов А. В., Горбачев Ю. Е., Павлов В. А. Препринт ФТИ АН СССР. № 833. Л.: 1983. 62 с.
- [11] Богданов А. В. // Вестник ЛГУ. 1978. № 1. С. 96—103.
- [12] Ермаков С. М. Метод Монте—Карло и смежные вопросы. М.: Наука, 1971. 327 с.
- [13] Богданов А. В., Горбачев Ю. Е., Тиганов И. И. Препринт ФТИ АН СССР. № 893. Л., 1984. 42 с.
- [14] Лебедь И. В., Рябов В. В. // ПМТФ. 1979. № 1. С. 3—6.
- [15] Сахаров Н. П. Деп. в ВИНТИ. № 5633-83. М., 1983. 13 с.
- [16] McCaffery A. J., Proctor M. J., Whittaker B. J. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1986. Vol. 37. P. 223—244.
- [17] Nyeland C., Billing G. D. // Chem. Phys. 1978. Vol. 30. N 3. P. 401—406.
- [18] Богданов А. В., Горбачев Ю. Е. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 3. С. 291—296.
- [19] Nyeland C., Poulsen L. L., Billing G. D. // J. Phys. Chem. 1984. Vol. 88. N 6. P. 1216—1221.
- [20] Carnevale E. H., Carey C., Larson G. J. // Chem. Phys. 1967. Vol. 47. N 8. P. 2829—2835.
- [21] Winter T. G., Hill G. L. // J. Acoust. Soc. Am. 1967. Vol. 42. N 4. P. 848—858.