

ВРАЩАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ В ЛЕГКОМ ИНЕРТНОМ ГАЗЕ

М. Н. Сафарян, Е. В. Ступоченко

(Москва)

Рассмотрена вращательная релаксация жестких ротаторов в легком инертном газе при условии сильной неадиабатичности столкновений, описываемых классической механикой.

Газокинетическое уравнение Больцмана аппроксимируется уравнением Фоккера—Планка для функции распределения ротаторов в пространстве энергий поступательного и вращательного движений. Приведено решение уравнения Фоккера—Планка для произвольного начального распределения. В случае максвелл-больцмановского начального распределения его форма сохраняется в процессе релаксации, меняется лишь температура. Для общего вида потенциала межмолекулярного взаимодействия получено время вращательной (и поступательной) релаксации. Расчет применим к молекулам J_2 , Vg_2 , Cl_2 в He.

Процесс установления равновесного распределения энергии по вращательным степеням свободы молекул (вращательная релаксация) представляет интерес в различных областях физики газов. Он является одним из процессов, определяющих структуру ударных волн; с ним связана дисперсия и поглощение ультразвука; при известных условиях через характерное время вращательной релаксации выражается коэффициент объемной вязкости и т. п. Однако теоретически вращательная релаксация остается недостаточно изученной.

В работе [1] этот процесс рассмотрен при помощи квантовомеханических выражений [2] для вероятностей перехода энергии от поступательных к вращательным степеням свободы ротаторов. Предполагается, что столкновения адиабатичны и реализуются лишь одноквантовые переходы ротаторов. Эти предположения не выполняются для большинства молекул, исключая наиболее легкие, и расчетные значения времени релаксации τ_1 отличаются от экспериментальных на два порядка. Более реальна динамическая модель, рассмотренная в работе [3], где в рамках классической механики вычисляется средняя вращательная энергия, получаемая невращающимся ротатором при одном столкновении. Эта энергия постулативно связывается с временем релаксации. Таким образом, кинетика процесса по существу не рассматривается. В результате входит эмпирический параметр, характеризующий положение центров отталкивания и определяемый из данных о колебательной релаксации. Вычисленные значения τ_1 хорошо согласуются с экспериментальными данными для чистых газов и значительно хуже — для смесей.

В работе [4] в качестве модели многоатомных молекул приняты шероховатые сферы и кольца; для двухатомных молекул эта схема будет слишком грубой.

В указанных работах распределение энергии по поступательным степеням свободы молекул предполагается равновесным, и не обсуждается возможность независимого рассмотрения процессов установления равновесия по вращательным и поступательным степеням свободы, характерные времена которых близки по порядку величины.

Ниже рассматривается вращательная релаксация тяжелых двухатомных молекул — жестких ротаторов — в легком инертном газе в условиях сильной неадиабатичности столкновений молекул с атомами. Начальное распределение энергии молекул соответствует температуре $T_0 < T$, где T — температура инертного газа, играющего роль термостата. Такое состояние среды реализуется непосредственно за фронтом сильной ударной волны.

Рассмотрим плоскость, в которой по прямоугольным осям координат отложены величины E и ε — энергии поступательного и вращательного движения молекулы соответственно. Через $f(E, \varepsilon, t)$ обозначим плотность распределения молекул в этой плоскости, считая для простоты f не зависящей от координат конфигурационного пространства.

Газокинетическое уравнение Больцмана для f при достаточно малой концентрации молекул линейно относительно f и может быть записано в виде

$$\frac{\partial f(E, \varepsilon, t)}{\partial t} = - \iint f(E, \varepsilon, t) w(E, \varepsilon, \Delta_1, \Delta) d\Delta_1 d\Delta + \\ + \iint f(E + \Delta_1, \varepsilon + \Delta, t) w(E + \Delta_1, \varepsilon + \Delta, -\Delta_1, -\Delta) d\Delta_1 d\Delta \quad (1)$$

Здесь $w(E, \varepsilon, \Delta_1, \Delta) d\Delta_1 d\Delta$ — число столкновений, отнесенное к одной молекуле и единице времени, каждое из которых переводит молекулу из точки (E, ε) в окрестность $d\Delta_1 d\Delta$ точки $(E + \Delta_1, \varepsilon + \Delta)$.

Введем величину ω , определяемую равенством

$$\omega(E, \varepsilon, \Delta_1, \Delta) = f^{\circ}(E, \varepsilon) w(E, \varepsilon, \Delta_1, \Delta) \quad (2)$$

где $f^{\circ}(E, \varepsilon)$ — равновесное распределение, соответствующее температуре T термостата.

Из принципа детального равновесия следует

$$\omega(E, \varepsilon, \Delta_1, \Delta) = \omega(E + \Delta_1, \varepsilon + \Delta, -\Delta_1, -\Delta) \quad (3)$$

Считаем ротатор состоящим из одинаковых атомов массы M , масса молекулы легкого газа m . При достаточно большом различии этих масс интегралы в (1) определяются в основном областью относительно малых значений величин Δ и Δ_1 . Разлагая правую часть (3) в ряд по Δ_1, Δ (входящим в первые два аргумента функции ω) и используя обозначения

$$\frac{\partial \omega}{\partial E} = \omega_1, \quad \frac{\partial \omega}{\partial \varepsilon} = \omega_2 \quad (4)$$

получаем

$$\omega(E, \varepsilon, \Delta_1, \Delta) = \frac{1}{2} \{ \omega(E, \varepsilon, \Delta_1, \Delta) + \omega(E, \varepsilon, -\Delta_1, -\Delta) \} + \\ + \frac{\Delta_1}{2} \omega_1(E, \varepsilon, -\Delta_1, -\Delta) + \frac{\Delta}{2} \omega_2(E, \varepsilon, -\Delta_1, -\Delta) + O(\Delta_1^2, \Delta^2) \quad (5)$$

где $O(\Delta^2, \Delta_1^2)$ — величины второго порядка малости. Член нулевого порядка в (5) не меняется при одновременном изменении знаков Δ_1 и Δ .

Уравнение (1) на основании (2) и (3) может быть записано в виде

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \iint \{ \varphi(E + \Delta_1, \varepsilon + \Delta, t) - \varphi(E, \varepsilon, t) \} \omega(E, \varepsilon, \Delta_1, \Delta) d\Delta_1 d\Delta \quad \left(\varphi \equiv \frac{f}{f^{\circ}} \right) \quad (6)$$

Разлагая в правой части (6) величину $\varphi(E + \Delta_1, \varepsilon + \Delta, t)$ в ряд по степеням Δ, Δ_1 и подставляя для ω выражение (5), получаем с точностью до членов второго порядка включительно

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \iint \left(\frac{\Delta_1}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial E^2} \Delta_1^2 + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial E \partial \varepsilon} \Delta_1 \Delta + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \varepsilon^2} \Delta^2 \right) \omega(E, \varepsilon, \Delta_1, \Delta) d\Delta_1 d\Delta + \\ + \iint \left(\frac{\partial \varphi}{\partial E} \Delta_1 + \frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon} \Delta \right) \left(\frac{\Delta_1}{2} \omega_1(E, \varepsilon, \Delta_1, \Delta) + \frac{\Delta}{2} \omega_2(E, \varepsilon, \Delta_1, \Delta) \right) d\Delta_1 d\Delta \quad (7)$$

Подынтегральное выражение в (6) можно представить так

$$\frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{2} \frac{\partial \varphi}{\partial E} \omega \Delta_1^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon} \omega \Delta \Delta_1 \right) + \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left(\frac{1}{2} \frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon} \omega \Delta^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial \varphi}{\partial E} \omega \Delta \Delta_1 \right) \quad (8)$$

Поэтому уравнение (7) принимает вид

$$\partial f / \partial t = - \operatorname{div} \mathbf{j} \quad (9)$$

где вектор \mathbf{j} определяется следующими выражениями составляющих j_E и j_ε по осям

$$\begin{aligned} j_E &= -B_E \left(\frac{\partial f}{\partial E} - f \frac{\partial \ln f^0}{\partial E} \right) - B_{E\varepsilon} \left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} - f \frac{\partial \ln f^0}{\partial \varepsilon} \right) \\ j_\varepsilon &= -B_\varepsilon \left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} - f \frac{\partial \ln f^0}{\partial \varepsilon} \right) - B_{\varepsilon E} \left(\frac{\partial f}{\partial E} - f \frac{\partial \ln f^0}{\partial E} \right) \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь введены обозначения (11)

$$\begin{aligned} B_E &= \frac{\langle \Delta_1^2 \rangle}{2\tau} = \frac{1}{2} \iint \Delta_1^2 w(E, \varepsilon, \Delta_1, \Delta) d\Delta_1 d\Delta, \\ B_\varepsilon &= \frac{\langle \Delta^2 \rangle}{2\tau}, \quad B_{\varepsilon E} = \frac{\langle \Delta_1 \Delta \rangle}{2\tau} \end{aligned}$$

При этом τ имеет смысл времени свободного пробега молекулы в инертном газе, а величины $\langle \Delta_1^2 \rangle$, $\langle \Delta^2 \rangle$ и $\langle \Delta_1 \Delta \rangle$ — результаты усреднения по всем возможным столкновениям.

Таким образом, в рассматриваемом приближении газокINETическое уравнение (1) Больцмана переходит в уравнение Фоккера — Планка (9), (10), (11), описывающее диффузию ротаторов в пространстве (E, ε) .

Для определения коэффициентов в уравнении (9) необходимо рассмотреть динамику столкновения ротатора с атомом m . Примем, что при столкновении налетающий атом взаимодействует с одним из атомов молекулы. Это справедливо, если межъядерное расстояние d в молекуле достаточно велико по сравнению с эффективным радиусом l сил взаимодействия молекулы и атома. Для столкновений молекул J_2 , Bg_2 , Cl_2 с атомами He это условие соблюдается, так как d для этих молекул меняется в пределах от 2.6 до 2 Å, а l — от 0.2 до 0.5 Å. При вычислении передаваемого импульса можно считать молекулу неподвижной в силу большого различия в массах сталкивающихся частиц и сильной неадиабатичности столкновения. Налетающий атом при столкновении изменяет свой импульс p на величину

$$\Delta p = 2mv \sin \frac{1}{2}\chi \quad (12)$$

Здесь v — скорость атома на бесконечности, χ — угол отклонения от первоначального направления полета. Изменение ΔE энергии E поступательного движения молекулы будет равно

$$\Delta_1 \equiv \Delta E = \frac{P \Delta p \cos \beta}{2M} \quad \left(E = \frac{P^2}{4M} \right) \quad (13)$$

Здесь P — импульс молекулы, β — угол между P и $\Delta P = -\Delta p$.

Число dN атомов, скорость которых лежит в интервале $(v, v + dv)$, рассеиваемых молекулой на угол $(\chi, \chi + d\chi)$ в единицу времени, равно

$$dN = 2vf^{(0)} dv d\sigma \quad \left(d\sigma = 2\pi b(\chi) \frac{db(\chi)}{d\chi} d\chi \right) \quad (14)$$

Здесь $d\sigma$ — сечение рассеяния на угол $(\chi, \chi + d\chi)$ (для частиц со скоростью v), b — прицельное расстояние, а $f^{(0)}$ — максвелловская функция распределения легкого газа, нормированная на плотность n числа частиц,

$$f^{(0)} = n4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) \quad (15)$$

Коэффициент 2 в (14) учитывает рассеяние обоими атомами ротатора. Так как, очевидно

$$\iint \Delta_1^2 w(E, \varepsilon, \Delta_1, \Delta) d\Delta_1 d\Delta = \int \Delta_1^2 dN \quad (16)$$

то, подставляя (13), (16), (14) в (11) и усредняя $\cos^2 \beta$ по сфере, получаем

$$B_E = bE, \quad b = \frac{32}{3} \frac{m}{M} nkT \Omega_{12}^{(1,1)} \quad (17)$$

Здесь $\Omega_{12}^{(1,1)}$ — один из интегралов $\Omega_{12}^{(l,s)}$, рассматриваемых в кинетической теории газов [5,6]. В данном случае

$$\Omega_{12}^{(1,1)} = \left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{1/2} \int_0^\infty \int_0^\infty \xi^5 e^{-\xi^2} (1 - \cos \chi) b \, db d\xi \quad \left(\xi = \left(\frac{m}{2kT}\right)^{1/2} v\right) \quad (18)$$

и его значение определяется законом межмолекулярного взаимодействия. Изменение момента импульса L молекулы при столкновении (при тех же предположениях о характере столкновения) равно

$$\Delta L = r \Delta p \sin \alpha \quad (r = 1/2 d) \quad (19)$$

Здесь α — угол между осью ротатора и вектором Δp . Отсюда

$$\Delta \equiv \Delta \varepsilon = \frac{\Delta(L^2)}{2I} = \frac{2L\Delta L}{2I} \cos \gamma \quad (20)$$

Здесь I — момент инерции ротатора, γ — угол между L и ΔL .

В выражение (20) для Δ входит, согласно (19) и (12), угол рассеяния χ . Используя выражение (14) и учитывая, что равенство (16) справедливо, если Δ_1 и Δ поменять местами, а также, что $\langle \sin^2 \alpha \cos^2 j \rangle = 1/3$, получаем

$$B_\varepsilon = bE \quad (21)$$

Здесь b по-прежнему определяется равенством (17). Легко убедиться, что в том же приближении в результате усреднения по углам

$$B_{\varepsilon E} = 0 \quad (22)$$

Условие (22) позволяет рассматривать вращательную релаксацию независимо от установления равновесного распределения энергии по поступательным степеням свободы.

Введем функцию $\Phi(\varepsilon, t)$ распределения вращательной энергии

$$\Phi(\varepsilon, t) = \int_0^\infty j(E, \varepsilon, t) dE \quad (23)$$

Подставляя в (9)

$$f^\circ \sim \sqrt{E} \exp\left(-\frac{E+\varepsilon}{kT}\right)$$

и интегрируя (9) по dE от 0 до ∞ , получаем для $\Phi(\varepsilon, t)$ уравнение

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left\{ b\varepsilon \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon} + \frac{1}{kT} \Phi \right) \right\} \quad (24)$$

с граничными и начальными условиями (N — концентрация молекул)

$$b\varepsilon \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon} + \frac{1}{kT} \Phi \right) \Big|_{\varepsilon=0}^{\varepsilon=\infty} = 0, \quad \Phi(\varepsilon, 0) = \frac{N}{kT_0} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT_0}\right) \quad (25)$$

Уравнение (24), описывающее вращательную релаксацию, формально совпадает с релаксационным уравнением для системы гармонических осцилляторов в термостате [7] при условии $h\nu/kT \ll 1$ (здесь $h\nu$ — колебательный квант, T — температура термостата) и адиабатичности столкновения. Ищем решение уравнения (24) в виде

$$\Phi(\varepsilon, t) = \frac{N}{k\theta(t)} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k\theta(t)}\right) \quad (26)$$

Подставляя (26) в (24) и учитывая начальное условие (25), получаем

$$\theta(t) = T + (T_0 - T) \exp \frac{-t}{\tau_1}, \quad \tau_1 = \frac{kT}{b} = \frac{3^*}{32} \frac{M}{m} \frac{1}{n\Omega_{12}(1,1)} \quad (27)$$

Решение (26), (27) удовлетворяет граничным условиям (25).

Таким образом, в процессе вращательной релаксации сохраняется начальная больцмановская форма функции распределения ротаторов, а температура его зависит от времени, согласно (27). Этот результат аналогичен колебательной релаксации гармонических осцилляторов в термостате [7] и поступательной релаксации максвелловских молекул [8].

При произвольном начальном условии $\Phi(\varepsilon, 0) = \varphi(\varepsilon)$ решением (24), (25) будет $(L_n(\varepsilon/kT) - \text{полином Лагера})$ (28)

$$\Phi(\varepsilon, t) = \sum_n c_n \exp\left(-\frac{nt}{\tau_1}\right) L_n\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \quad \left(c_n = \frac{1}{kT} \int \varphi(\varepsilon) L_n\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon\right)$$

Время релаксации средней вращательной энергии

$$\langle \varepsilon \rangle = \int_0^{\infty} \varepsilon \Phi(\varepsilon, t) d\varepsilon \quad (29)$$

можно найти, не решая уравнение (24). Умножая (24) на ε и интегрируя это выражение по $d\varepsilon$ от 0 до ∞ , получаем, независимо от вида начального распределения, релаксационное уравнение для $\langle \varepsilon(t) \rangle$ в форме

$$\frac{d\langle \varepsilon \rangle}{dt} = -\frac{1}{\tau_1} (\langle \varepsilon(t) \rangle - \langle \varepsilon(\infty) \rangle) \quad (30)$$

Здесь τ_1 , определяемое (27), есть время вращательной релаксации.

Аналогично можно рассмотреть процесс установления равновесного распределения энергии поступательных степеней свободы. Для

$$F(E, t) = \int_0^{\infty} f(E, \varepsilon, t) d\varepsilon$$

имеем уравнение

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial E} \left\{ bE \left(\frac{\partial F}{\partial E} + \left(\frac{1}{kT} - \frac{1}{2E} \right) F \right) \right\} \quad (31)$$

с граничными и начальными условиями

$$bE \left\{ \frac{\partial F}{\partial E} + \left(\frac{1}{kT} - \frac{1}{2E} \right) F \right\} \Big|_{E=0}^{E=\infty} = 0, \quad F(E, 0) = \frac{N}{(kT_0)^{3/2}} \frac{\sqrt{2E}}{\sqrt{\pi}} \exp \frac{-E}{kT_0} \quad (32)$$

Решение уравнения (31) получим в виде

$$F(E, t) = \frac{N}{[k\theta(t)]^{3/2}} \frac{\sqrt{2E}}{\sqrt{\pi}} \exp \frac{-E}{k\theta(t)} \quad (33)$$

где

$$\theta(t) = T + (T_0 - T) \exp \left(-\frac{t}{\tau_2} \right) \quad \left(\tau_2 = \frac{kT}{b} \right) \quad (34)$$

Из (33) следует, что максвелловская форма распределения сохраняется для поступательных степеней свободы, независимо от вида потенциала взаимодействия молекул с атомами. При произвольном начальном условии решением уравнения (31), (32) будет

$$F(E, t) = \sqrt{E} \sum_n a_n \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \exp \left(\frac{-nt}{\tau_2} \right) L_n^{1/2} \left(\frac{E}{kT} \right) \quad (35)$$

Здесь $L_n^{1/2}(E/kT)$ — обобщенные полиномы Лагерра. Релаксационное уравнение для $\langle E(t) \rangle$ при произвольном начальном условии аналогично уравнению (30), и время поступательной релаксации

$$\tau_2 = \tau_1 \quad (36)$$

В заключение приведем выражение для τ_1 к удобному для численных расчетов виду. Записывая потенциальную функцию взаимодействия атома молекулы с атомом инертного газа в виде $U(r) = \epsilon_{12} f(\sigma_{12}/r)$, переходим к безразмерным величинам

$$\Omega^{*(1,1)}(T^*) = \frac{\sqrt{2\pi m}}{\sqrt{kT}} \frac{1}{\pi\sigma_{12}^2} \Omega_{12}^{(1,1)} \quad \left(T^* = \frac{kT}{\epsilon_{12}} \right) \quad (37)$$

$$\tau_1^* = \frac{\tau_1}{\tau_e}, \quad \tau_e = \frac{1}{4n\sigma_{12}^2} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2}, \quad \sigma_{12} = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)$$

Здесь τ_e имеет смысл времени свободного пробега молекулы, состоящей из твердых сфер диаметра σ_1 в легком газе, атомы которого имеют диаметр σ_2 (σ_1 — параметр потенциальной функции взаимодействия атомов молекулы между собой, а σ_2 — атомов инертного газа). Для τ_1^* имеем

$$\tau_1^* = \frac{3}{4} \frac{M}{m} \frac{1}{\Omega^{*(1,1)}(T^*)} \quad (38)$$

Проведенный расчет справедлив для молекул J_2 , Br_2 , Cl_2 в He.

Из (27) следует, что τ_1 определяется законом рассеяния атомов инертного газа молекулой (интегралом $\Omega_{12}^{1,1}$). Имеющиеся сведения о законе рассеяния для рассматриваемых газов получены из измерения коэффициентов переноса и вириальных коэффициентов, причем рассеивающее силовое поле молекулы обычно аппроксимируется потенциалом Леннарда—Джонса. Используя параметры потенциала Леннарда—Джонса и значения $\Omega^{*(1,1)}(T^*)$ из [6], получаем, согласно (38), что τ_1^* изменяется для $J_2 + He$, например, от 27 до 36, а для $Cl_2 + He$ — от 8 до 11 при изменении температуры от 300 до 1500° K.

Экспериментальных данных для указанных газов нет. Для смеси $O_2 + He$ точность расчета невелика из-за относительно небольшого различия в массах частиц; для $T = 300$ °K имеем $\tau_1 = 4.6 \cdot 10^{-10}$ сек., что согласуется с результатом $\tau_1 = [8.4_{-3.7}^{+5.8}] \cdot 10^{-1}$ сек. ультразвуковых измерений [9].

Поступила 7 IV 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Н е р м а н R., Ш у л е р K. E. Studies in nonequilibrium rate processes; V. The rotational and vibrational relaxation of a system of rotating oscillators. J. Chem. Phys., 1958, v. 29, p. 366.
2. В р о у т R. Rotational energy transfer in H_2 . J. Chem. Phys., 1954, v. 22, p. 934; Rotational energy transfer in diatomic molecules. J. Chem. Phys., 1954, v. 22, p. 1189.
3. П а р к е р I. G. Rotational and vibrational relaxation in diatomic gases. J. Phys. Fluids, 1959, v. 2, p. 449.
4. В и д о м B. Rotational relaxation of rough spheres. J. Chem. Phys., v. 1960, 32, p. 913.
5. Ч е п м е н С., К а у л и н г Т. Математическая теория неоднородных газов. Изд. иностр. лит., М., 1960.
6. Г и р ш ф е л ь д е р Дж., К е р т и с с Ч., Б е р д Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. Изд. иностр. лит., М., 1961.
7. Р у б и н R. J., Ш у л е р K. E. Relaxation of vibrational nonequilibrium distributions I. Collisional relaxation of harmonic oscillators. J. Chem. Phys. 1956, v. 25, p. 59.
8. О с и п о в А. И. О сохранении формы максвелловского распределения в релаксирующем газе. Вестн. Моск. ун-та, 1961, № 1.
9. H o l m e s R., J o n e s G. R., P u s a t N., T e m p e s t W., Rotational relaxation in Helium-Oxygen and Helium + Nitrogen Mixtures. Trans. Faraday Soc., 1962, 58, p. 2342.