

**ВОЗБУЖДЕНИЕ И ДЕЗАКТИВАЦИЯ ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ
ПРИ АТОМ-МОЛЕКУЛЯРНЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ**

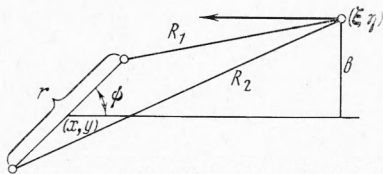
А. В. Иванов, Б. В. Куксенко, С. А. Лосев

(Москва)

Изучаются процессы возбуждения и дезактивации вращения двухатомных молекул, составляющих малую добавку к одноатомному газу.

В некоторых видах течений разреженного газа становится существенным замедление обмена энергией между поступательными и вращательными степенями свободы молекул. Для удовлетворительного решения этой проблемы существующих сведений пока еще недостаточно. Известно только [1,2], что в большинстве случаев характерное время процесса установления равновесия по вращательным степеням свободы молекул оказывается по порядку величины равным или несколько превышает время установления максвелловского распределения скоростей молекул в газе.

1. Столкновение молекулы с атомом рассматривается в рамках классической механики. Атомы, как входящие в состав молекулы, так и свободные, изображаются материальными точками. Исследование ограничивается случаем, когда векторы относительных скоростей лежат в плоскости, содержащей все три атома, т. е. плоскими задачами. Сначала потенциал сил взаимодействия атомов внутри молекулы задавался как в ангармоническом осцилляторе Морзе; однако результаты расчетов показали, что в рассматриваемых условиях молекула хорошо описывается моделью жесткого ротатора. Хуже всего известен потенциал сил межмолекулярного взаимодействия; в качестве некоторого приближения предполагается, что центры сил отталкивания находятся в ядрах атомов. Силы притяжения в задачу об отдельном столкновении не вводились, их роль приближенно учитывалась при определении результатов многих столкновений с помощью увеличения относительной скорости сталкивающихся частиц, которое определяется глубиной потенциальной ямы.



Фиг. 1

Схема столкновения и соответствующие обозначения приведены на фиг. 1. Гамильтониан H системы атом — молекула в неподвижной системе координат записывается в виде

$$H = \frac{P_x^2 + P_y^2}{2M} + \frac{P_\xi^2 + P_\eta^2}{2m_a} + V(R_1 R_2) + \frac{P_\psi^2}{2m^* r^2} + \frac{P_r^2}{2m^*} + v(r) \quad (1.1)$$

$(m^* = m_1/2 = m_2/2, M = m_1 + m_2)$

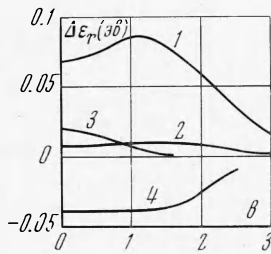
Здесь P — обобщенные импульсы; x, y, ξ и η — декартовы координаты. Первый член суммы связан с движением центра тяжести молекулы, второй — с движением налетающего атома, третий — потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия, следующие два члена связаны с вращением молекулы вокруг своего центра тяжести и колебанием ядер в молекуле, последний член представляет собой потенциальную энер-

гию взаимодействия этих ядер. У жесткого ротатора последние два члена постоянны и $r = r_e$ (r_e — равновесное межъядерное расстояние в молекуле). По предположению

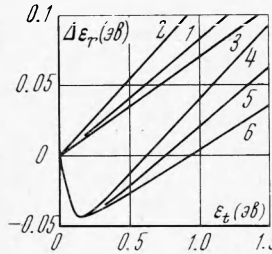
$$V(R_1 R_2) = V_0 \exp(-\alpha R_1) + V_0 \exp(-\alpha R_2) \quad (1.2)$$

Уравнения Гамильтона решались численно для параметров, соответствующих столкновению $\text{Ar} = \text{O}_2$. Опыты по упругому рассеянию молекулярных пучков [3] определили осредненный по всем ориентациям молекулы потенциал взаимодействия этой пары. Параметры V_0 и α формулы (2) вычислялись, исходя из него, с помощью процедуры, предложенной в [4]. В результате оказалось, что $V_0 = 32250 \text{ эв}$, $\alpha = 4 \cdot 12 \text{ \AA}^{-1}$.

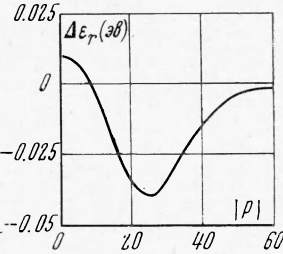
Вычисление каждой траектории начиналось с расстояния $\xi - x = 5r_e$. В расчетах варьировались значения ψ — угла ориентации оси молекулы относительно вектора относительной скорости, прицельное расстояние $b = |y - \eta|$, начальная скорость налетающего атома (т. е. энергия относительного движения ϵ_i) и начальный вращательный момент количества движения молекулы P_ψ . В каждом варианте столкновения зафиксировано изменение вращательной энергии молекулы $\Delta\epsilon_r$ ($\epsilon_r = P_\psi^2/2m^*r_e^2$).



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

Величины ϵ_i и ϵ_r будем выражать в электрон-вольтах (эв), прицельный параметр b — в единицах r_e ($r_e = 1.207 \text{ \AA}$) и p — вращательный момент молекулы O_2 — в единицах $h/2\pi$ ($p = 2\pi h^{-1} P_\psi$, h — постоянная Планка).

На фиг. 2—4 представлены некоторые из результатов расчета, осредненные по различным начальным ориентациям

$$\Delta\epsilon_r(b, \epsilon_i, p) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \Delta\epsilon_r(b, \epsilon_i, p, \psi) d\psi \quad (1.3)$$

Фиг. 2 дает примеры зависимости $\Delta\epsilon_r$ от прицельного параметра b при четырех комбинациях значений p и ϵ_i , которые указываем в скобках при кривых

$$1 (p = 0, \epsilon_i = 0.8184), \quad 2 (p = 0, \epsilon_i = 0.102), \\ 3 (|p| = 21, \epsilon_i = 0.8184), \quad 4 (|p| = 21, \epsilon_i = 0.102)$$

Видно, что когда начальное вращение отсутствует ($p = 0$), наиболее эффективное его возбуждение происходит при $b \approx 1$.

Зависимость $\Delta\epsilon_r$ от энергии налетающего атома ϵ_i показана на фиг. 3. Здесь кривые 1, ..., 6 соответствуют следующим комбинациям значений p и b :

$$1 (p = 0, b = 0), \quad 2 (p = 0, b = 1.2), \quad 3 (p = 0, b = 2.0) \\ 4 (|p| = 21, b = 0), \quad 5 (|p| = 21, b = 1.2), \quad 6 (|p| = 21, b = 2.0)$$

При $p = 0$ зависимость $\Delta\epsilon_r(\epsilon_t)$ близка к линейной. В этом простейшем случае проведенное здесь численное решение качественно согласуется с результатом Паркера [5], полученным аналитическим путем. В упомянутой работе [5] используется неявное предположение о независимости конфигурации сталкивающихся частиц в момент максимального сближения от начальной ориентации молекулы.

Это предположение делает возможным аналитическое осреднение по параметру ψ в выражении типа (3). Результаты проведенных расчетов свидетельствуют о его приемлемости при $p = 0$. Когда $p \neq 0$, картина явления оказывается более сложной, и распространение метода Паркера на эти случаи приводит к неверным результатам. На фиг. 4 в качестве примера приведена зависимость $\Delta\epsilon_r$ от $|p|$ при $b = 0$ и $\epsilon_t = 0.102$.

Видно, что при некотором p изменение вращательной энергии отсутствует ($\Delta\epsilon_r = 0$). Это происходит, когда ϵ_r^0 примерно в пять раз меньше энергии относительного движения сталкивающихся партнеров. Данный результат подтверждается всеми расчетами при $0.1 \leq \epsilon_t \leq 1.64$ и $0 \leq p \leq 61$.

При более высоких начальных значениях энергии вращения наблюдается дезактивация вращательных уровней с переходом части начальной вращательной энергии молекулы в поступательную энергию. Применение метода Паркера при $p \neq 0$ эффекта дезактивации не дает.

2. Полученные выше результаты решения динамической задачи о столкновении могут быть в принципе использованы для рассмотрения кинетики функции распределения вращательной энергии ротатора и нахождения соответствующего релаксационного уравнения. Решение такой кинетической задачи очень сложное и трудоемкое и не было целью настоящей работы. В данной статье описываются оценки скорости вращательной релаксации и качественно рассматривается зависимость последней от таких физических факторов, как направление процесса, начальное энергетическое состояние вращательного и поступательного движения, действующих сил притяжения.

В общем случае время вращательной релаксации сравнимо с временем установления равновесия по поступательным степеням свободы [2,5], и поэтому эти процессы следует рассматривать совместно, что в значительной степени усложняет задачу. Если, однако, принять, что двухатомные молекулы O_2 составляют лишь малую добавку к основной одноатомной компоненте Ar, поступательные степени свободы которой имеют равновесное максвелловское распределение (термостат), то релаксацию вращательной энергии ротаторов можно рассматривать отдельно. Всюду ниже рассматривается именно этот случай.

Чтобы оценить время вращательной релаксации в смеси O_2 — Ar, проведем статическое осреднение полученных в результате решения динамической задачи о столкновении зависимостей $\Delta\epsilon_r(b, \epsilon_t, p)$. Допустим, что функция распределения по поступательным степеням свободы является максвелловской. В таком случае частота столкновений ($сек^{-1}$) молекул O_2 с атомами Ar для относительных скоростей, лежащих в пределах $v, v + dv$ (см/сек) прицельных расстояний — в пределах $b, b + db$ (см) и азимутальных углов — $\chi, \chi + d\chi$, будет

$$2n \{Ar\} \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \frac{-\mu v^2}{2kT} v^3 b db dv d\chi \quad (2.1)$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad k = 1.38 \cdot 10^{-16} \frac{эрг}{^\circ K}$$

Здесь μ — приведенная масса, k — постоянная Больцмана, T — температура ($^\circ K$) и $n \{Ar\}$ — плотность числа атомов Ar $см^{-3}$. Для среднего

изменения вращательной энергии молекул с заданным начальным значением p_0 в единицу времени в расчете на одну молекулу при одном столкновении имеем

$$\frac{dE_r(T, p_0)}{dt} = 2 \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \Delta \varepsilon_r [b, \varepsilon_t(v), p_0] \exp \frac{-\mu v^2}{2kT} v^3 b db dv d\chi \quad (2.2)$$

При интегрировании в (2.2) для $\Delta \varepsilon_r(b, \varepsilon_t, p_0)$ использовалась аналитическая аппроксимация результатов решения всех вариантов динамической задачи. Поскольку зависимость $\Delta \varepsilon_r$ от χ пренебрегается, вычисление интеграла по χ тривиально. Интеграл по b вычислялся аналитически, а по ε_t (т. е. по v) — численно. Значения dE_r/dt (10^{12} эв·см³/сек) для различных температур термостата и начального вращательного момента p_0 приведены в таблице. Следует обратить внимание на то, что в (2.2) функция распределения молекул по p «монокроматическая» $f(p) = \delta(p - p_0)$, т. е. вращательная температура $T_r = 0$.

$T, ^\circ K$	$p_0=0$	5	11	21	31	41	61
300	0.38		-0.18		-0.32		
500	0.74						
1000	1.80	1.44		-0.55		-1.43	
1500	3.05	2.56	1.26	-0.37	-1.27	-2.16	-2.16
2000	4.44	3.82	2.14	-0.02	-1.25	-2.44	-3.64
3000	7.50	6.63	4.16	0.86	-0.95	-2.60	-5.20
4000	10.90	9.75	6.44	1.96	-0.33	-2.35	-6.18
6000	18.40	16.60	11.50	4.57	0	-1.36	-7.04
8000	26.80	24.40	17.30	7.63	3.46	0.24	-6.94
10000	35.60	32.40	23.30	10.90	5.81	2.12	-6.18
12000	44.20	40.40	29.30	14.10	8.22	4.18	-5.08

Отметим, что, когда реализуется соотношение $p_0^2 = 0.22 T$, обмена энергией между вращательными и поступательными степенями свободы в целом не происходит. Релаксация в таком случае начинается с перераспределения вращательной энергии по направлению к больцмановскому равновесному распределению.

Аппроксимация результатов расчетов для $p_0 = 0$ (первая колонка таблицы) дает

$$\frac{dE_r(T)}{dt} \Big|_{T_r=0} = 3.6 \cdot 10^{-23} n \{Ar\} T^{1.3} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varepsilon} \right) \quad (2.3)$$

Влияние дальнедействующих сил притяжения можно учесть с помощью увеличения относительной скорости сталкивающихся частиц. Это должно увеличивать полученные здесь значения dE_r/dt . Аналитическое решение задачи при $p_0 = 0$, проведенное для $Ar = O_2$, подобно методу Паркера [5] дает поправку на притяжение в виде множителя g , на который следует умножить правую часть выражения (2.3)

$$g = 1 + \frac{\pi^{3/2}}{2} \left(\frac{T^*}{T} \right)^{1/2} + \left(\frac{\pi^2}{4} + \pi \right) \frac{T^*}{T} \quad (2.4)$$

Здесь T^* — глубина потенциальной ямы, для $Ar-O_2$ значение $T^* = 101^\circ K$. Величина множителя при высоких температурах близка к единице, например при $T = 10\,000^\circ K$ $g = 1.337$. С уменьшением температуры он заметно возрастает. Так, при $T = 2000^\circ K$ $g = 1.91$, а при $T = 300^\circ K$ $g = 4.5$.

Результат (2.3) позволяет оценить τ — время вращательной релаксации малой добавки O_2 в термостате Ag — при высоких температурах. Определить τ можно равенством

$$\tau = E_r^\circ(T) / (dE_r / dt)_{T_r=0} \quad (2.5)$$

где $E_r^\circ(T) = kT$ — равновесная вращательная энергия, приходящаяся на одну молекулу, а производная есть скорость роста этой энергии для первоначально невращающихся молекул. Если для вращательной энергии верно релаксационное уравнение в виде

$$dE_r / dt = [E_r^\circ(T) - E_r(t)]\tau^{-1} \quad (2.6)$$

то τ имеет обычный смысл. Из (2.3), (2.5) и уравнения состояния газа, образующего термостат, получаем

$$\tau p = 4.25 \cdot 10^{-11} T^{0.7} \quad (2.7)$$

в этом равенстве p — давление (*атм*), а τ измеряется в секундах.

Величина $z = \tau / \tau_0$, где τ_0 — среднее время между столкновениями, дает оценку числа столкновений, приводящих к установлению равновесия по вращательным степеням свободы. При максвелловском распределении скоростей для столкновений Ag- O_2 [6]

$$\tau_0 = 9.25 \cdot 10^{-5} T^{1/2} / n \{Ag\} \sigma^2 \quad (2.8)$$

где σ — газокинетический диаметр столкновения (в *см*). Зависимость квадрата этой величины от температуры согласно измерениям в опытах по рассеянию молекулярного пучка [3] в интервале температур $2000 \leq T \leq 10\,000$ °K допускает аппроксимацию в виде

$$\sigma^2(T) = 3.76 \cdot 10^{-15} T^{-0.2} \quad (см^2) \quad (2.9)$$

Сопоставление (2.7) — (2.9) показывает, что z практически не зависит от T и близко к 14.

Выражение (2.4) показывает, что и при учете сил притяжения вывод остается верным по крайней мере для высоких температур. Полученная оценка величины времени вращательной релаксации согласуется с результатами работы [5].

Если начальная вращательная энергия не может считаться малой ($T_r|_{t=0} \neq 0$), данные расчеты приводят к существенно иным результатам. Для большей наглядности дальнейших оценок сделаем еще одно предположение. Пусть в процессе вращательной релаксации существует больцмановское распределение по вращательным уровням $f(E_r) \sim \exp\{-E_r/kT_r\}$ с вращательной температурой T_r , отличающейся от температуры термостата T . Возможность осуществления такого процесса показана в [7] для случая, когда средняя энергия, передаваемая во вращение молекулы одним столкновением, мала по сравнению с кинетической энергией относительного движения.

Последнее выполняется при столкновениях тяжелого ротатора с легкими атомами (например, Br_2 -He). В изучаемом случае Ag и O_2 имеют сравнимые массы и сделанное предположение не является строгим. Численные расчеты, однако, показывают (фиг. 3 и фиг. 4), что при $0.4 < \epsilon_t < 1.6$ (это соответствует $2500 < T < 15\,000$ °K) осредненное по ψ значение $\Delta\epsilon_r$ в 3—5 раз меньше энергии относительного движения ϵ_t . Данное обстоятельство позволяет надеяться, что предположение о наличии больцмановской формы распределения вращательной энергии молекул O_2 приведет к удовлетворительному качественному описанию процесса вращательной релаксации.

Проинтегрируем dE_r/dt из выражения (2.2) по p_0 с больцмановским весом численно, используя значения из таблицы

$$\frac{dE_r(T, T_r)}{dt} = \left\{ \int_0^{\infty} \exp \frac{-\varepsilon_r}{kT_r} d\varepsilon_r \right\}^{-1} \int_0^{\infty} \frac{dE_r(T, p_0(\varepsilon_r))}{dt} \exp \frac{-\varepsilon_r}{kT_r} d\varepsilon_r \quad (2.10)$$

Аппроксимация результатов интегрирования в (2.10) приводит к

$$\frac{dE_r(T, T_r)}{dt} = \frac{dE_r(T, 0)}{dt} \left[1 - \left(\frac{T_r}{T} \right)^{0.3} \right] \quad (2.11)$$

где первый множитель дается выражением (2.3). При $T_r = 0$ dE_r/dt получается равным прежнему. В равновесии $T_r = T$ и, естественно, $dE_r(T, T_r)/dt = 0$. В общем случае скорость возбуждения, или дезактивации, зависит как от температуры поступательных степеней свободы, так и от вращательной температуры.

3. В качестве примера приложения формулы (2.11) рассмотрим распределение вращательной температуры молекул O_2 вдоль оси струи, истекающей в вакуум. На достаточно большом удалении от источника, где плотность газа становится малой, может наблюдаться отклонение вращательной температуры от температуры поступательных степеней свободы. Несколько ниже по течению происходит полное замораживание сначала вращательной, а затем и поступательной температуры [8]. Рассмотрение данной задачи в работе [9] проведено с использованием релаксационного уравнения в виде (2.6).

Пусть струя вытекает из резервуара через отверстие диаметра d . Основной компонентой струи является аргон, который определяет ее газодинамические и термодинамические свойства, в частности показатель адиабаты $\gamma = 5/3$. Отсчитывая расстояние x от критического сечения, которое расположено в отверстии, для распределения числа M вдоль оси струи можно взять приближенную зависимость, аналогичную предложенной М. Ладыженским

$$M = 3.64 (x/d)^{2/3} + 1 \quad (3.1)$$

Уравнение (2.11) для величины T_r , характеризующей малую добавку молекулярного кислорода, можно привести к виду

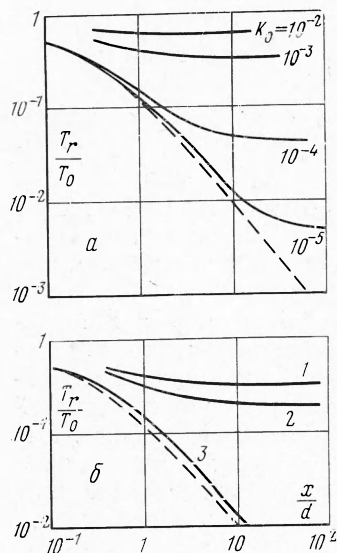
$$\frac{d}{dx} \left(\frac{T_r}{T_0} \right) = \frac{0.1}{K_0 M (1 + 1/3 M^2)^2} \left[\left(1 + \frac{1}{3} M^2 \right)^{-0.3} - \left(\frac{T_r}{T_0} \right)^{0.3} \right] \quad (3.2)$$

Здесь T_0 — температура торможения, K_0 — число Кнудсена, определяемое по длине свободного пробега молекул в резервуаре и диаметру отверстия d . Предположение о равновесии T_r и T всюду внутри резервуара вплоть до критического сечения приводит к начальному условию

$$(T_r/T_0)|_{x=0} = 1/4 \quad (3.3)$$

Результаты численных расчетов по уравнению (3.2), где M дается равенством (3.1) с начальным условием (3.3) при разных значениях параметра K_0 , изображены сплошными кривыми на фиг. 5,а. Штриховая линия показывает распределение поступательной температуры. Видно, что изменение вращательной температуры вдоль оси струи имеет неравновесный характер. С удалением от источника она все более отклоняется от равновесного значения, а на достаточно большом расстоянии замораживается. Степень неравновесности и уровень замороженной вращательной температуры возрастает с ростом K_0 .

Аналогичные расчеты были проведены с учетом поправки на дальнедействующие силы притяжения между молекулами. При этом правая часть уравнения (3.2) умножалась на множитель g (формула (2.4)). Множитель вносит зависимость от абсолютной величины температуры. На фиг. 5, 6



Фиг. 5

му влияние сил притяжения оказывается меньше.

Институт механики МГУ

Поступила 10 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осипов А. И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М., «Наука», 1965.
2. Осипов А. И. Релаксационные процессы в газах. II. Установление равновесия по вращательным степеням свободы. Физика горения и взрыва, 1968, т. 4, № 2, стр. 139—157.
3. Беляев Ю. Н., Леонас В. Б. Близкодействующие силы межмолекулярного взаимодействия кислорода и азота. Докл. АН СССР, 1966, т. 170, № 5, стр. 1039.
4. Amdug I., Mason E. A., Jordan J. E. Scattering of high velocity neutral particles, X. J. Chem. Phys., 1957, vol. 27, No. 2, p. 527.
5. Паркер Дж. Вращательная и колебательная релаксация в двухатомных газах. В сб. «Газодинамика и теплообмен при наличии химических реакций», М., Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 369.
6. Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. М., Изд-во иностр. лит., 1960.
7. Сафарян М. Н., Ступоченко Е. В. Вращательная релаксация двухатомных молекул в легком инертном газе. ПМТФ, 1964, № 4, стр. 29.
8. Anderson J. B., Anders P. P., Fenn J. B., Maise G. Studies of low density supersonic jets. In: Rarefied Gas Dynamics, vol. 2, New York — London, Acad. Press., 1966.
9. Тирумалеса Д. Вращательная релаксация в гиперзвуковых потоках низкой плотности. Ракетная техника и космонавтика, 1968, т. 6, стр. 765.
10. Marrone P. V. Temperature and density measurements in free jets and shock waves. Phys. Fluids, 1967, vol. 10, No. 3, pp. 521—538.