

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 τ 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

τ — 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,
μ — приведенная масса сталкивающихся молекул,	h — постоянная Планка,
E^* — кинетическая энергия сталкивающихся молекул,	k — постоянная Больцмана,
V — потенциальная энергия взаимодействия молекул,	ε — глубина минимума в потенциале (6-12) Леннарда — Джонса,
α — 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,	α_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	η — коэффициент вязкости кислорода,
	σ_T — газокINETический 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.

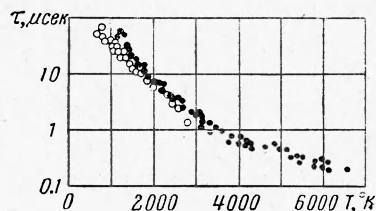
Одной из возможностей такого рода экспериментов является изучение упругого рассеяния нейтрального пучка частиц, движущихся с большой скоростью [5]. Эти опыты позволили косвенным образом получить, например, значения параметров для потенциала сил взаимодействия $N_2 - N_2$, $CH_4 - CH_4$, $CF_4 - CF_4$. 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 τ 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 τ 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 τ от температуры. При этом потенциал взаимодействия между сталкивающимися частицами берется в виде $V = V_0 \exp(-\alpha R)$, причем V_0 и α 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 ¹

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

Здесь L — равновесное межъядерное расстояние в молекуле; P — давление газа; μ — 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 ϵ/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 τ не будет заметно влиять на характер температурной зависимости $\tau(T)$. Рассмотрение колебательно-вращательного взаимодействия и учет перехода вращательной энергии в ко-

¹ Заметим, что α 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)

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

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 φ для каждой полученной величины $\tau(T)$ как функцию от $T^{-1/3}$. В качестве первого приближения для α и r_c возьмем значения, получающиеся из расчетных данных [3]. Интересующие нас значения α 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 φ .

Последующие 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 α_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 α 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

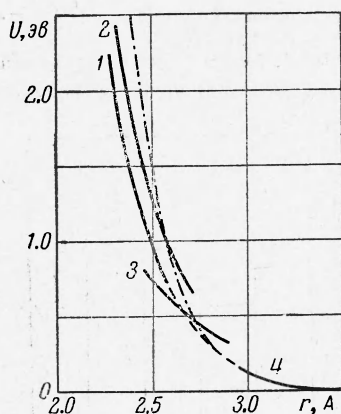
$$r_c = A \frac{\sqrt{3}}{24\pi^3 e} \frac{h\alpha^3}{\tau p \gamma^2} \frac{\exp\{3\chi - \Delta E / 2kT - 4/\pi \sqrt{\chi / T\varepsilon / k}\}}{[1 - \exp(-\Delta E / kT)]} \quad (5)$$

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

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

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 ± 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 эв . Это значение можно считать точным лишь до множителя, равного приблизительно 1.5, так как τ 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 Вандерслея 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.

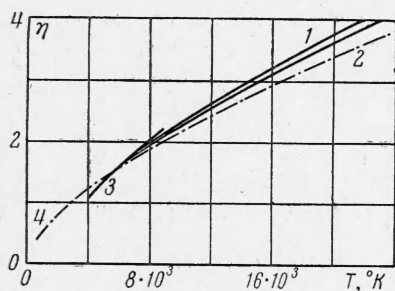
Используя полученные результаты и табулированные значения известных интегралов столкновений для потенциала в экспоненциальной форме [15], можно получить все коэффициенты переноса и газокинетический поперечник для столкновений в молекулярном кислороде для температур от 7.6 до 26 тыс. градусов. Естественно, 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 $T \leq 1300^\circ \text{ K}$ 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 η в чистом молекулярном кислороде. На этот же график для сравнения нанесены значения, полученные при измерении вязкости в опытах Роу и Эллиса [14] до $T = 1300^\circ \text{ K}$ и экстраполированные к более высоким температурам использованием потенциала (6-12) Леннарда—Джонса, а также значения η , получаемые из результатов

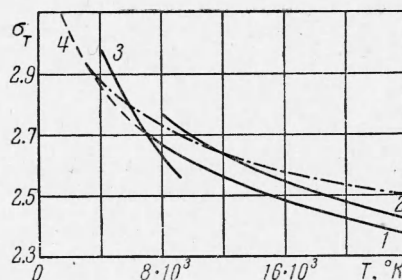
расчетных работ [2-4]. На фиг. 5 нанесены значения газокинетического диаметра σ_T для столкновений O_2-O_2 , связанного с коэффициентом вязкости обычным соотношением

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

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 α 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 τ ориентации молекул при столкновении [11] и заметного действия сил притяжения [13]. Во-вторых, ими ис-



Фиг. 4



Фиг. 5

Фиг. 4. Значение коэффициента вязкости η (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. NAS, 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.

9. Ландау Л. Д., Теллер Э. Zur Theorie der Schalldispersion. Physik Z. Sow., 1936, vol. 10, p. 34.
10. Herzfeld K. F., Litovitz T. A. Dispersion and Absorption of Ultrasonic Waves. N. Y. Acad. Press, 1959.
11. Herzfeld K. F. Deactivation of the Vibration during Collision of Two Diatomic Molecules. Z. Phys., 1959, B. 156, S. 265.
12. Parker J. G. Rotational and Vibrational Relaxation in Diatomic Gases. Phys. Fluids, 1959, vol 2, No 4, p. 449.
13. Никитин Е. Е. О вычислении вероятности колебательного возбуждения молекул при столкновениях. Оптика и спектроскопия, 1959, т. 6. вып. 2, стр. 141.
14. G. Row G. J., Ellis C. P. High-Temperature Gas Viscosities. I. Nitrous Oxide and Oxygen. J. Chem. Phys., 1958, vol. 28, No 6, p. 1198.
15. Monchick L. Collision Integrals for the Exponential Repulsive Potential. Phys. Fluids, 1959, vol. 2, No 6, p. 695.
16. McCoubrey J. C., Milward R. C., Ubbelohde A. R. Transition Probabilities for the Transfer of Vibrational Energy. Trans. Farad. Soc., 1961, vol. 57, part 9, p. 1472.

ВЛИЯНИЕ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ И КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ НА ЛАМИНАРНЫЙ ПОГРАНИЧНЫЙ СЛОЙ НА ПЛАСТИНКЕ

Ю. П. Лунькин, Янь Си-цин

(Ленинград)

При полете тел со сверхзвуковыми скоростями температура газа вблизи их поверхности может существенно превышать температуру окружающей среды. Такое повышение температуры сопровождается возбуждением внутренних степеней свободы молекул газа. Однако это возбуждение осуществляется не мгновенно, а в течение некоторого времени, которое называется временем реакции. Ниже приводятся некоторые результаты исследования влияния неравновесного возбуждения вращательных и колебательных степеней свободы (вращательной и колебательной релаксации) на ламинарный пограничный слой на плоской пластинке. Излагается приближенный метод решения системы уравнений, описывающих это явление.

1. В соответствии с методом квазиравновесных зон [1] можно рассматривать отдельно возбуждение вращательных и колебательных степеней свободы.

Ограничимся случаем двухатомного газа. При этом уравнения непрерывности и количества движения останутся прежними, а в уравнении энергии вектор потока тепла будет иметь вид

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T - \lambda_+ \nabla T_+ \quad (1.1)$$

Здесь λ , T и λ_+ , T_+ — теплопроводность и температура «активных» и «инертных» (релаксирующих) степеней свободы. Связь между T и T_+ находится при помощи релаксационного уравнения, которое в [2] приведено без доказательства для постоянной теплоемкости. Дадим вывод этого уравнения для случая переменной теплоемкости.

2. Рассмотрим простейший случай, когда система может находиться только в двух квантовых состояниях 0 и 1. Тогда уравнения сохранения числа частиц каждого состояния n_0 и n_1 можно записать так:

$$\frac{\partial n_0}{\partial t} + \operatorname{div} n_0 (\mathbf{v} + \mathbf{w}_0) = p_{10} n_1 - p_{01} n_0 \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} + \operatorname{div} n_1 (\mathbf{v} + \mathbf{w}_1) = p_{01} n_0 - p_{10} n_1 \quad (2.2)$$

Здесь $\mathbf{v}$ — массовая (гидродинамическая) скорость; $\mathbf{w}_i$ — тепловая (диффузионная) скорость частиц, находящихся в i -квантовом состоянии; p_{ij} — вероятность перехода из состояний i в состояния j . При равновесии

$$p_{01} n_0^* = p_{10} n_1^* \quad (2.3)$$

Здесь n_0^* и n_1^* соответственно значения числа частиц n_0 и n_1 в равновесном состоянии. При этом в силу сохранения числа частиц

$$n_0 + n_1 = n_0^* + n_1^* = n \quad (2.4)$$