

УДК 539.196+533.7

Г. Я. ГЕРАСИМОВ, В. Н. МАКАРОВ

ВРАЩАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ДВУХАТОМНОМ ГАЗЕ

В настоящей работе проведен расчет времени вращательной релаксации и коэффициентов переноса для чистого двухатомного газа. Метод расчета объединяет численное решение задачи о неупругом рассеянии с методом Монте-Карло для вычисления интегралов столкновений. Вычисления проведены для N_2 . Результаты достаточно удовлетворительно согласуются с экспериментом.

Кинетическая теория явлений переноса в многоатомных газах была развита в работах [1, 2]. Однако численный расчет коэффициентов переноса по полученным в этих работах формулам долгое время не проводился, так как конкретное рассмотрение динамической задачи о неупругом соударении молекул сопряжено с большими вычислительными трудностями.

В первой работе такого рода [3] в рамках классической механики был проведен численный расчет на ЭВМ времени вращательной релаксации и коэффициентов переноса простого двухатомного газа. Однако использование плохой молекулярной модели (центры отталкивания молекулы смещены внутрь молекулы) привело к тому, что время вращательной релаксации лучше согласуется с экспериментом для плоской модели столкновения (пространственные результаты в два-три раза больше экспериментальных). Это затрудняет истинную оценку результатов проведенного расчета. К тому же введение жесткой связи между атомами в молекуле позволяет провести расчет лишь при не очень высоких температурах, когда колебательные степени свободы не играют большой роли.

В настоящей работе проведен расчет на ЭВМ времени вращательной релаксации и коэффициентов переноса простого двухатомного газа для более реальной молекулярной модели. Динамическая задача о неупругом соударении решена численно в рамках классической механики для пространственной модели столкновения с заданными внутри- и межмолекулярными потенциалами взаимодействия, причем для параметров межмолекулярного потенциала взаимодействия использовались известные экспериментальные сведения [4]. Расчет интегралов столкновений проведен методом Монте-Карло при температурах от 250 до 3000 К. Результаты расчета достаточно удовлетворительно согласуются с экспериментом.

Выпишем формулы для коэффициентов переноса простого двухатомного газа в классической форме Таксмана [2]. Коэффициент сдвиговой вязкости η имеет вид

$$\eta^{-1} = \frac{8}{5} Q^{-2} \int \left[\gamma^4 \sin^2 \chi + \frac{1}{6} (\Delta \varepsilon)^2 (2 - 3 \sin^2 \chi) \right] \exp(-\varepsilon_i - \varepsilon_j) d\sigma d\Omega_i d\Omega_j, \quad (1)$$

$$Q = \int \exp(-\varepsilon_i) d\Omega_i, \quad \varepsilon_i = E_i/kT, \quad \Delta \varepsilon = \gamma^2 - \gamma'^2,$$

$$d\sigma = 2\pi (\pi mkT)^{-\frac{1}{2}} \gamma^3 \exp(-\gamma^2) b db d\gamma.$$

Здесь m — масса молекул газа, k — постоянная Больцмана, T — температура газа, $\gamma^2 = (m/4kT)g^2$, $\gamma'^2 = (m/4kT)g'^2$, где g и g' — относительная скорость двух сталкивающихся молекул i и j соответственно до и после столкновения, χ — угол рассеяния в парном столкновении, E_i и $d\Omega_i$ — внутренняя энергия и элемент фазового объема внутренних степеней свободы i -той молекулы до столкновения, b — прицельное расстояние.

Выражение для коэффициента теплопроводности λ гораздо сложнее, чем для коэффициента сдвиговой вязкости η . Это связано с тем, что в переносе энергии большую роль играют внутренние степени свободы и неупругие столкновения молекул. В [5] предлагается следующая формула для λ , учитывающая внутренние степени свободы и первые поправки на неупругие столкновения:

$$\lambda m / \eta = f c_v; \quad (2)$$

$$f c_v = \frac{15}{4} k + \frac{\rho D_{\text{int}}}{\eta} c_{\text{int}} - \left(\frac{5}{2} - \frac{\rho D_{\text{int}}}{\eta} \right)^2 c_{\text{rot}} (4p \tau_{\text{rot}} / \pi \eta)^{-1}; \quad (3)$$

$$(\rho D_{\text{int}})^{-1} = \frac{8}{3} \frac{k}{c_{\text{int}}} Q^{-2} \int (\varepsilon_i - \varepsilon_j) (\varepsilon_i \gamma^2 - \varepsilon_k \gamma \gamma' \cos \chi) \times \\ \times \exp(-\varepsilon_i - \varepsilon_j) d\sigma d\Omega_i d\Omega_j; \quad (4)$$

$$(\rho \tau_{\text{rot}})^{-1} = 2 \frac{k}{c_{\text{rot}}} Q^{-2} \int (\Delta \varepsilon)^2 \exp(-\varepsilon_i - \varepsilon_j) d\sigma d\Omega_i d\Omega_j. \quad (5)$$

Здесь f — так называемый множитель Эйкена, $c_v = 1,5 k + c_{\text{int}}$, c_{int} и c_{rot} — теплоемкость в расчете на молекулу, обусловленная внутренними и вращательными степенями свободы молекулы, ρ — плотность газа, D_{int} — коэффициент диффузии внутренней энергии, τ_{rot} — время вращательной релаксации, p — давление в газе, E_k — внутренняя энергия i -той молекулы после столкновения.

Как видно из (2) и (3), для того, чтобы вычислить λ , необходимо знать величины η , τ_{rot} , D_{int} . В то время, как η и τ_{rot} можно определить экспериментально, никаких способов нахождения D_{int} (если не считать экспериментов по измерению самой теплопроводности) в настоящее время не существует. Попытки же замены D_{int} коэффициентом самодиффузии D [5], который определяется по формуле

$$(\rho D)^{-1} = \frac{8}{3} Q^{-2} \int (\gamma^2 - \gamma \gamma' \cos \chi) \exp(-\varepsilon_i - \varepsilon_j) d\sigma d\Omega_i d\Omega_j, \quad (6)$$

нельзя считать обоснованными. В связи с этим необходима численная оценка величины D_{int} .

Сделаем одно упрощение, которое позволяет уменьшить кратность интегралов в правых частях (1) и (4)—(6) и тем самым значительно сократить время счета подынтегральных функций на ЭВМ. Для этого предположим, что силы, действующие со стороны атомов j -той (i -той) молекулы на i -тую (j -тую) молекулу, можно заменить силами, действующими из центра j -той (i -той) молекулы на i -тую (j -тую) молекулу. Это предположение позволяет заменить единичный акт столкновения двумя единичными актами, один из которых представляет собой столкновение i -той молекулы, а второй — столкновение j -той молекулы с бесструктурной частицей. При этом формулы (1) и (4)—(6) можно переписать в виде

$$\eta^{-1} = \frac{8}{5} Q^{-1} \int \left[\gamma^2 \sin^2 \chi + \frac{1}{3} (\Delta \varepsilon)^2 (2 - 3 \sin^2 \chi) \right] \exp(-\varepsilon_i) d\sigma d\Omega_i; \quad (7)$$

$$(\rho D_{int})^{-1} = \frac{8}{3} \frac{k}{c_{rot}} Q^{-1} \int (\varepsilon_i - \varepsilon) (\varepsilon_i \gamma^2 - \varepsilon_k \gamma \gamma' \cos \chi) \exp(-\varepsilon_i) d\sigma d\Omega_i; \quad (8)$$

$$(\rho D)^{-1} = \frac{8}{3} Q^{-1} \int (\gamma^2 - \gamma \gamma' \cos \chi) \exp(-\varepsilon_i) d\sigma d\Omega_i; \quad (9)$$

$$(\rho \tau_{rot})^{-1} = 2k c_{rot}^{-1} Q^{-1} \int 2 (\Delta \varepsilon_i)^2 \exp(-\varepsilon_i) d\sigma d\Omega_i; \quad (10)$$

$$\varepsilon = Q^{-1} \int \varepsilon_i \exp(-\varepsilon_i) d\Omega_i, \quad \Delta \varepsilon_i = \varepsilon_k - \varepsilon_i.$$

Введенное предположение позволяет свести динамическую задачу столкновения двух молекул к задаче столкновения молекулы с бесструктурной частицей. Однако этот переход ни в коем случае нельзя рассматривать как формальную замену одной из молекул бесструктурной частицей.

Расчет по формулам (7)—(10) был проведен на примере молекулярного азота на ЭВМ БЭСМ-6. При решении динамической задачи о неупругом соударении двухатомной молекулы с бесструктурной частицей было проведено численное интегрирование уравнений движения для пространственной модели столкновения с помощью метода Рунге—Кутты. Для автоматического выбора шага интегрирования использовалось постоянство полной энергии системы сталкивающихся частиц. Внутримолекулярный потенциал задавался в виде

$$U(r) = d(1 - \exp[-\beta(r - r_0)])^2 \quad (11)$$

(ангармонический осциллятор Морзе), где d — энергия диссоциации молекулы, r — расстояние между атомами в молекуле, r_0 — равновесное расстояние между атомами в молекуле, β — параметр, определяемый по известным спектроскопическим константам (для N_2 : $d=9,75$ эВ, $\beta=2,72$ Å⁻¹, $r_0=1,094$ Å [6]). В качестве межмолекулярного потенциала был выбран потенциал

$$U(r_1, r_2) = A[\exp(-\lambda r_1) + \exp(-\lambda r_2)], \quad (12)$$

где r_n — расстояния между бесструктурной частицей и атомами молекулы, причем для параметров A и λ использовались известные экспериментальные сведения [4] (для N_2 : $A=725$ эВ, $\lambda=3,27$ Å⁻¹).

Расчет интегралов в правых частях (7)—(10) с помощью обычных методов практически невыполним, так как с увеличением кратности

сти интеграла резко возрастает число точек, в которых приходится подсчитывать значения подынтегральной функции. Метод Монте-Карло значительно снижает требуемое число оценок подынтегрального выражения. Практически ошибка схемы Монте-Карло не зависит от размерности интеграла и убывает как $N^{-1/2}$, где N — число оценок подынтегрального выражения. Поэтому единственным практически осуществимым методом расчета интегралов столкновений (7)–(10) является метод Монте-Карло [7].

Результаты расчета времени вращательной релаксации, выраженные в терминах числа вращательных столкновений

$$Z_{\text{rot}} = 4\pi^{-1}\rho\tau_{\text{rot}}\eta^{-1}, \quad (13)$$

представлены на рис. 1 сплошной линией (данные по вязкости, необходимые для расчета Z_{rot} , брались из [8]). На рис. 1 представлены также результаты ультраакустических измерений Z_{rot} [9] (кружки).

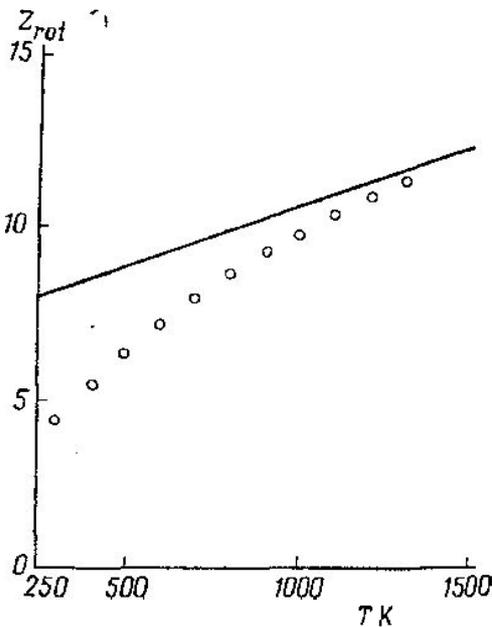


Рис. 1

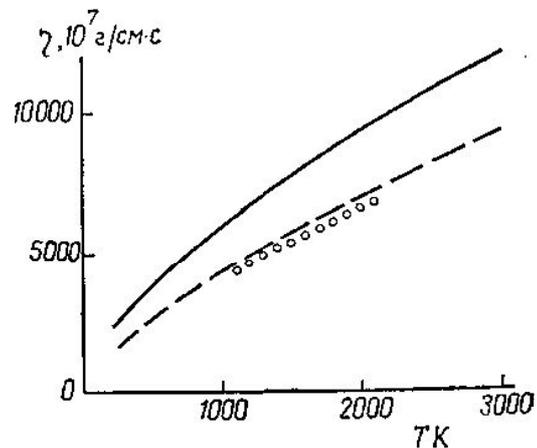


Рис. 2

В целом можно отметить достаточно удовлетворительное согласие проведенного расчета с прямыми измерениями Z_{rot} . Расхождение опытных данных с расчетными при $T \leq 1000$ К может быть объяснено следующим образом. Время релаксации, вычисленное по формуле (5), характеризует время вращательной релаксации лишь при малом отклонении от вращательно-поступательного равновесия. В эксперименте же с ультраакустическими измерениями отклонение от равновесия, особенно при низких температурах (около 300 К), может быть значительным. Поэтому количественное сравнение расчетных и экспериментальных значений величины Z_{rot} в данном случае не вполне корректно. Тем не менее качественная картина расчетной зависимости $Z_{\text{rot}}(T)$ (рост Z_{rot} с ростом T) совпадает с экспериментальной, что позволяет надеяться на то, что использование потенциальной модели (12) при расчете времени вращательной релаксации в основном оправдывается.

Рассмотрим вопрос о точности проведенного расчета величины Z_{rot} . Контроль за точностью осуществлялся по известным формулам [7]. В результате оказалось, что для того, чтобы ошибка в вычислениях была меньше 10% с вероятностью 0,87, необходимо порядка

5000 оценок подынтегральной функции. Вероятность же того, что ошибка составляет менее 20% при $N=1000$, равна 0,82. Так как просчет одной траектории на ЭВМ БЭСМ-6 занимает много времени (в среднем на 1000 траекторий требуется около трех часов), то большинство результатов было получено путем усреднения расчетных данных после 1000 траекторий.

Таким образом, погрешность данного расчета величины Z_{rot} для N_2 составляет 20% (с вероятностью 0,82). Разброс же экспериментальных данных, полученных различными авторами при $T \approx 300$ К (эксперименты проводились в основном при этой температуре), достигает 40% [3]. Следовательно, хотя погрешность при вычислении Z_{rot} достаточно велика, она все же меньше разброса экспериментальных данных, полученных различными авторами.

Одновременно с расчетом времени вращательной релаксации был проведен расчет коэффициентов переноса по формулам (7)–(9), (2)–(3).

Результаты расчета коэффициента сдвиговой вязкости приведены на рис. 2 (сплошная линия). На рис. 2 приведены также результаты недавних измерений вязкости молекулярного азота при температурах 1100–2150 К [10] (кружки), а также вязкость η_{el} , рассчитанная с помощью упругих интегралов столкновений, затабулированных в [11], с параметрами межмолекулярного потенциала, взятыми из [4].

Анализ рис. 2 показывает, что температурная зависимость расчетной кривой η совпадает с экспериментом, однако по абсолютной величине η_{el} и экспериментальные точки лежат на 20–30% ниже. Причина указанного расхождения η с η_{el} и экспериментом состоит скорее всего в неточности вычислений абсолютной величины η , так как для того, чтобы ошибка при вычислении η была меньше 10% с вероятностью 0,87, необходимо ~ 5000 – 7000 оценок подынтегральной функции, в то время как большинство результатов данного расчета на ЭВМ было получено путем усреднения расчетных данных после 1000 траекторий.

Таким образом, точность расчета величины η в отличие от точности расчета Z_{rot} не является достаточной, поскольку, с одной стороны, влияние неупругих соударений на η мало, а, с другой стороны, экспериментальные данные и данные по упругим интегралам столкновений для η имеют гораздо большую точность.

Результаты расчета коэффициента самодиффузии D удобно представить в терминах величины A^* , которая определяется по формуле

$$A^* = \frac{5}{6} \rho D \eta^{-1}. \quad (14)$$

Эта величина слабо зависит от температуры и вида взаимодействия и принимает значения порядка единицы. Как показывает расчет, $A^* \approx 0,9$ для диапазона температур 250–3000 К (расчет с помощью упругих интегралов столкновений [11] дает $A^* = 1,2$). Точность при вычислении D такая же, как и при вычислении η .

Результаты расчета коэффициента теплопроводности, выраженные в терминах множителя Эйкена f , представлены на рис. 3 (сплошная линия). Пунктирной линией на рис. 3 приведены значения величины f , вычисленные в приближении Эйкена (в этом приближении полагается $\rho D_{\text{int}} \eta^{-1} = 1$ и пренебрегается неупругими соударениями). На рис. 3 показаны также экспериментальные значения величины f , взятые из

работ [12] (кружки), величины f , взятые из работ [12] (кружки), [13] (крестики) и [5] (треугольники).

На рис. 4 проведено сравнение расчетных значений величины $\rho D_{\text{int}} \eta^{-1}$ с экспериментом. Как уже отмечалось, в настоящее время никаких способов экспериментального определения D_{int} , кроме экспериментов по определению теплопроводности, не существует. Поэтому

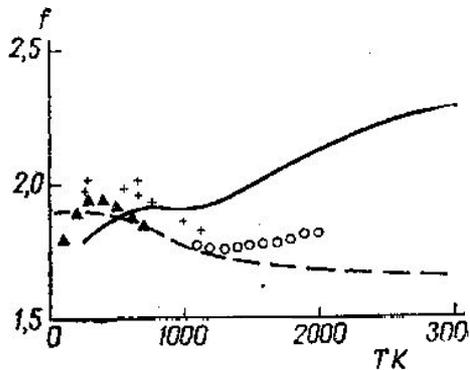


Рис. 3

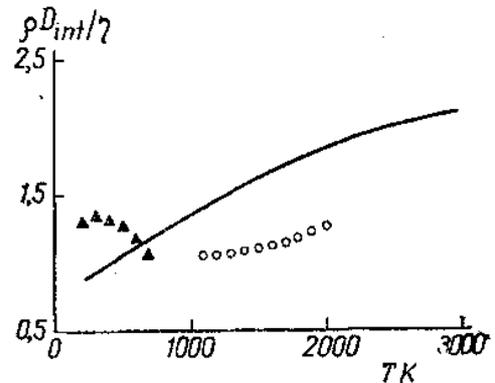


Рис. 4

экспериментальные точки, приведенные на рис. 4, получены с помощью экспериментальных значений f , представленных на рис. 3, путем пересчета по формуле (3) (обозначения на рис. 3 и 4 совпадают). Экспериментальные значения для Z_{rot} при пересчете брались из [9].

Анализ рис. 3 показывает, что максимальное различие между расчетными и экспериментальными значениями величины f при $T < 2000$ К порядка 10—15%. Тем не менее расчетная кривая $f(T)$ лишь в общих чертах повторяет экспериментальную температурную зависимость величины f . Это связано в основном с тем, что точность при вычислении величины ρD_{int} не очень велика. (Для того чтобы при вычислении ρD_{int} достичь той же точности, что и при вычислении $\rho \tau_{\text{rot}}$, η и ρD , необходимо на порядок увеличить число оценок подынтегральной функции).

Авторы благодарят Ю. Н. Беляева за полезное обсуждение результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang-Chang C. S., Uhlenbeck G. E., de Boer J. Studies in statistical mechanics, vol. 2. N. Y., 1964.
2. Тахан Н. «Phys. Rev.», **110**, 1235, 1958.
3. Lordy J. A., Mates R. E. «Phys. Fluids», **13**, 291, 1970.
4. Леонас В. Б. «Успехи физических наук», **107**, 29—56, 1972.
5. Mason E. A., Monchick L. «J. Chem. Phys.», **36**, 1622, 1962.
6. Смирнов Б. М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. М., 1968.
7. Березин И. С., Жидков Н. П. Методы вычислений. М., 1966.
8. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., 1961.
9. Carnevale E. H., Carey C., Larson G. «J. Chem. Phys.», **47**, 2829, 1967.
10. Guevara F. A., McInteer B. B., Wageman W. E. «Phys. Fluids», **12**, 2493, 1969.
11. Monchick L. «Phys. Fluids», **2**, 695, 1959.
12. Faubert F. M., Springer C. S. «J. Chem. Phys.», **57**, 2333, 1972.
13. Варгафтик Н. Б., Зимина Н. Х. «Теплофизика высоких температур», **2**, 869—878, 1964.

Поступила в редакцию
15.11 1973 г.

Кафедра
аэромеханики и газовой динамики,
мехмата