

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, $\beta = 2,72 \text{ \AA}^{-1}$, $r_0 = 1,094 \text{ \AA}$ [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, $\lambda = 3,27 \text{ \AA}^{-1}$).

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).

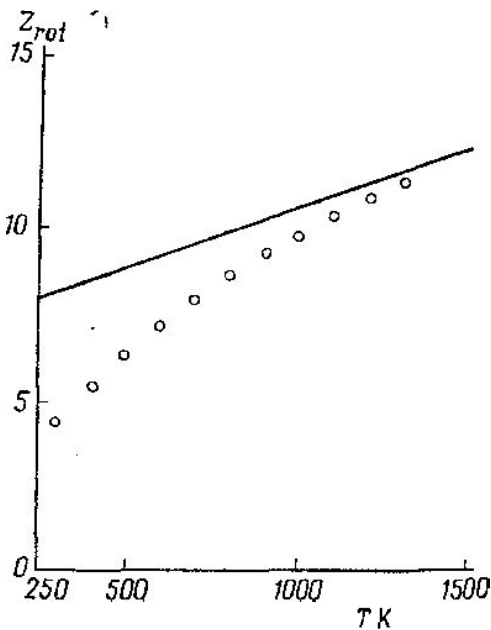


Рис. 1

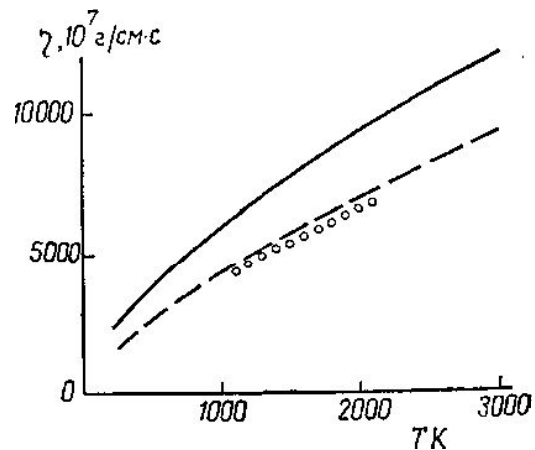


Рис. 2

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

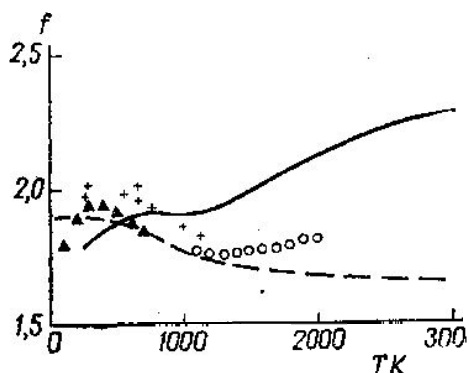


Рис. 3

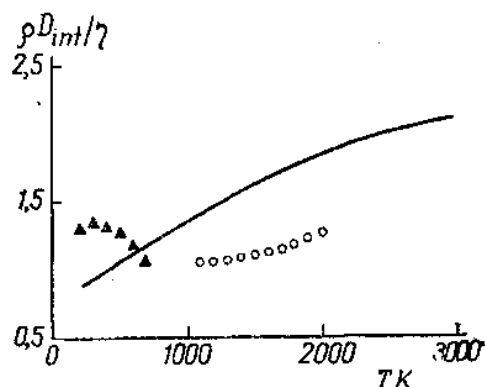


Рис. 4

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