

УДК 533.6.011.8

© 1993 г. А. И. ЕРОФЕЕВ

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ АЗОТА

Практическая необходимость исследования неравновесных течений газа привела к использованию упрощенных моделей вращательной релаксации, поскольку точное решение задачи на основе кинетических уравнений представляет значительные трудности. В рамках сплошной среды обычно используется простейшее релаксационное уравнение

$$\frac{dE_R}{dt} = \frac{E_R^*(T_i) - E_R}{\tau_R}$$

где E_R — вращательная энергия газа, $E_R^*(T_i)$ — значение E_R для равновесных условий при поступательной температуре T_i , τ_R — время вращательной релаксации. При исследовании течений газа на молекулярной основе получили распространение так называемые феноменологические модели релаксации, в которых сложный динамический процесс взаимодействия молекул моделируется статистическими процедурами [1—3]. Параметры упрощенных моделей определяются на основе экспериментальных данных о временах вращательной релаксации, полученных при конкретных условиях, чаще всего — близких к равновесным (см., например, [4]). Модели же применяются и при условиях, далеких от равновесия. Кроме того, имеющиеся экспериментальные данные получены при температурах, не превышающих 1000 К, в то время как на практике требуется информация и при значительно более высоких температурах.

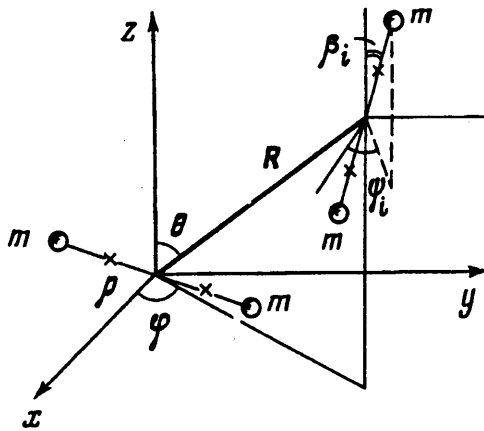
Теоретические исследования процесса вращательной релаксации также ограничены в основном расчетами времени вращательной релаксации при условиях, близких к равновесным, на основе скобочных выражений [5]. Для упрощенных моделей взаимодействия молекул расчеты проводились и для сильно неравновесных случаев [6, 7]. Собственно же релаксационный процесс, т. е. изменение функции распределения молекул и ее моментов во времени, в котором бы использовались соответствующие современному уровню знаний модели межмолекулярного взаимодействия, не рассматривался. Но именно такое рассмотрение может дать более полную информацию о процессе релаксации и вместе с экспериментальными данными дать основу для построения моделей процесса.

В данной работе процесс вращательной релаксации азота численно исследуется на основе решения методом Монте-Карло пространственно однородной задачи для кинетического уравнения. Взаимодействие молекул описывается трехмерными уравнениями движения в рамках классической механики, применение которой для такого газа, как азот, обоснованно при не очень низких температурах.

Рассматривается зависимость процесса релаксации от начальных значений поступательной и вращательной температур и параметра асимметрии в потенциале взаимодействия.

1. Решение динамической задачи. Рассмотрим взаимодействие двух молекул жестких ротаторов в системе координат, представленной на фиг. 1. В обобщенных координатах в системе центра масс гамильтониан имеет вид

$$H = K + V = \frac{1}{2m} \left(P_R^2 + \frac{P_\theta^2}{R^2} + \frac{P_\varphi^2}{R^2 \sin^2 \theta} \right) + \\ + \frac{1}{2J} \left(P_{\beta_1}^2 + \frac{P_{\psi_1}^2}{\sin^2 \beta_1} + P_{\beta_2}^2 + \frac{P_{\psi_2}^2}{\sin^2 \beta_2} \right) + V(R, \theta, \varphi, \beta, \psi)$$



Фиг. 1

Здесь R — расстояние между центрами молекул; θ, φ — углы, определяющие ориентацию вектора R ; β_i, ψ_i — углы, определяющие ориентацию осей молекул; $J = md^2/2$ — момент инерции молекул, m — масса атома, d — межатомное расстояние.

Будем полагать, что потенциальная энергия имеет вид

$$V = E_* \left\{ A \exp [-\alpha (R-D)] (1 + \varepsilon \cos 2\Gamma_1)(1 + \varepsilon \cos 2\Gamma_2) - 2 \exp \left[-\frac{\alpha}{2} (R-D) \right] \right\} \quad (1.1)$$

$$\cos \Gamma_i = \cos \theta \cos \beta_i + \sin \theta \sin \beta_i \cos (\varphi - \psi_i), \quad i = 1, 2$$

Постоянную A определим из условия равенства осредненного по ориентациям молекул потенциала (1.1) сферически-симметричному потенциалу Морзе

$$U(R) = E_* \left\{ \exp [-\alpha (R-D)] - 2 \exp \left[-\frac{\alpha}{2} (R-D) \right] \right\} \quad (1.2)$$

Отсюда получаем $A = (1 - \varepsilon/3)^{-2}$. В потенциалах (1.1), (1.2) E_* — глубина потенциальной ямы, D — расстояние, на котором потенциальная функция имеет минимум, ε — параметр асимметричности.

Система уравнений движения имеет вид [7]

$$\begin{aligned} \frac{dR}{dt} &= \frac{P_R}{m}, \quad \frac{d\theta}{dt} = \frac{P_\theta}{mR^2}, \quad \frac{d\varphi}{dt} = \frac{P_\varphi}{mR^2 \sin^2 \theta} \\ \frac{dP_R}{dt} &= \frac{1}{mR^3} \left(P_\theta^2 + \frac{P_\varphi^2}{\sin^2 \theta} \right) - \frac{\partial V}{\partial R} \\ \frac{dP_\theta}{dt} &= \frac{P_\varphi^2 \cos \theta}{mR^2 \sin^3 \theta} - \frac{\partial V}{\partial \theta}, \quad \frac{dP_\varphi}{dt} = -\frac{\partial V}{\partial \varphi} \\ \frac{dP_{\beta_i}}{dt} &= \frac{P_{\psi_i}^2 \cos \beta_i}{J \sin^3 \beta_i} - \frac{\partial V}{\partial \beta_i}, \quad \frac{d\beta_i}{dt} = \frac{1}{J} P_{\beta_i} \\ \frac{dP_{\psi_i}}{dt} &= -\frac{\partial V}{\partial \psi_i}, \quad \frac{d\psi_i}{dt} = \frac{P_{\psi_i}}{J \sin^2 \beta_i}, \quad i = 1, 2 \end{aligned} \quad (1.3)$$

Начальные условия для системы (1.3) выпишем без ограничения общности для случая, когда начальный участок траектории лежит в плоскости xy

$$R(0) = R_\infty, \quad |V(R_\infty)| \ll K$$

$$\theta(0) = \pi/2, \quad \varphi(0) = \arcsin(b/R_\infty) \quad (1.4)$$

$$P_R(0) = -mg\sqrt{1 - b^2/R_\infty^2}, \quad P_\theta(0) = 0, \quad P_\varphi(0) = mgb$$

$$P_{\beta_i}(0) = J\omega_{i0} \cos \eta_i, \quad P_{\psi_i}(0) = J\omega_{i0} \sin \beta_i \sin \eta_i$$

Углы $\beta_i(0)$, $\psi_i(0)$ определяются случайным образом из условия равномерного распределения в пространстве единичного вектора вдоль оси молекул. Углы $\eta_i = 2\pi\xi_i$ определяют начальное положение вектора углового момента i -й частицы в плоскости, перпендикулярной ее оси, ξ_i — случайные числа, равномерно распределенные в интервале $(0,1)$. В (1.4) g — абсолютная величина относительной скорости, b — прицельный параметр, ω_{i0} — угловые скорости молекул.

Система уравнений (1.3) с начальными условиями (1.4) приводилась к безразмерному виду, в качестве характерной длины использовалась величина $l_* = 10^{-8}$ см, характерного времени — $t_* = 10^{-13}$ с. Численное решение системы уравнений движения проводилось четырехточечным методом Адамса с постоянным шагом h , начальный участок траектории рассчитывался методом Рунге — Кутты. Для контроля точности расчетов применялся закон сохранения энергии.

При решении релаксационных задач проводится расчет нескольких десятков тысяч траекторий. Поэтому выбор шага интегрирования определяется на основе компромисса между точностью и приемлемым временем расчета. Анализ результатов расчетов для различных значений начальных данных показал, что выбор величины шага интегрирования для достижения заданной точности в наибольшей степени обусловлен значениями g и ω_{i0} . В результате принято следующее соотношение для зависимости h от g и ω_{i0} :

$$h = 0,02/S, \quad S = \max(g, \omega_{i0})$$

При таком выборе h в большинстве случаев закон сохранения энергии выполнялся с погрешностью менее 0,1%. В менее чем 5% случаев погрешность составляла величину до 1%. Если же погрешность превышала 1%, то такая траектория исключалась из рассмотрения и расчет проводился с новыми начальными условиями.

Несколько уравнений системы (1.3) имеют особенность при $\sin \theta, \sin \beta_i \rightarrow 0$. Эта особенность обходилась следующим образом: при приближении к особой точке, когда $|\sin \theta|, |\sin \beta_i| \leq \delta$, проводился переход к новой системе координат путем вращения вокруг одной из осей на угол α . Если в новой системе также происходило приближение к особой точке, то проводилась еще одна замена и т. д. Возврат в исходную систему координат проводился на заключительном этапе расчета, когда расстояние между молекулами $R_j > R_\infty$. Величина δ была принята равной 0,1.

2. Решение релаксационной задачи. Пространственно однородная задача для уравнения Больцмана рассчитывалась методом Монте-Карло (метод Берда [1]). В начальный момент времени формируется ансамбль молекул, поступательные скорости V и энергии вращательного движения E_R которых задаются по известной функции распределения в данной работе — максвелловской по поступательным скоростям и больцмановской по вращательной энергии. Начальные значения поступательной T_{i0} и вращательной T_{R0} температур в общем случае произвольны. В большинстве проведенных расчетов количество молекул в ансамбле равнялось 2000 и лишь при проведении контрольных расчетов это количество увеличивалось до 4000. Поскольку подробное изложение метода решения задачи и программа расчета даны в [1], здесь лишь кратко изложим основные моменты и отличающиеся процедуры.

Эволюция ансамбля молекул определяется столкновением частиц. Вероятность столкновения пары молекул $p_c \sim g\sigma_i$, где σ_i — полное сечение взаимодействия, зависящее в общем случае от относительной скорости g и внутреннего состояния

молекул. Если столкновение пары молекул «состоялось», то по принятой модели взаимодействия определяются поступательные скорости и вращательная энергия после столкновения. В данном случае скорость g_f и энергии E_{R1}' , E_{R2}' после столкновения определялись из решения уравнений движения (1.3). Точное значение угла рассеяния χ учитывалось лишь при вычислении коэффициента вязкости, а скорости V_i' после столкновения определялись не по точным компонентам вектора g_f , а на основе положения о равновероятном распределении вектора g_f в пространстве, т. е.

$$V_{1,2}' = 1/2 (V_1 + V_2 \pm g_f e)$$

где e — равномерно распределенный единичный вектор. Время, «затраченное на столкновение»

$$\Delta t_c = \frac{2}{N} (ng\sigma_c)^{-1} \quad (2.1)$$

суммируется в счетчике времени. В (2.1) N — количество частиц в ансамбле, n — числовая плотность.

Через интервалы времени Δt_p информация о состоянии системы — функция распределения и ее моменты — выводится на печать. Величина Δt_p принималась равной среднему времени между столкновениями τ_c при начальном значении температуры T_0 .

Обычно полное сечение столкновения $\sigma_t = \pi R_m^2$ определяют из условия малости угла рассеяния χ . В данной работе σ_t определялось на основе исследования зависимостей от σ_t коэффициента сдвиговой вязкости η и параметра $Z_R = \tau_R/\tau_c$, где τ_R — время вращательной релаксации.

Предварительный расчет траекторной задачи при $\varepsilon = 0$ показал, что максимальный радиус взаимодействия может быть оценен с помощью соотношения

$$R_m = K_R (1 + 0,5727 E_* / E_\infty) r_0$$

$$r_0 = D \left[1 - \frac{2}{\alpha D} \ln \left(1 + \sqrt{1 + \frac{E_\infty}{E_*}} \right) \right] \quad (2.2)$$

где r_0 — расстояние наибольшего сближения молекул при лобовом ударе, K_R — параметр порядка единицы, E_∞ — кинетическая энергия относительного движения молекул. В результате расчетов зависимости η и Z_R от K_R в данной работе принято значение $K_R = 1,22$. Сечение столкновения σ_t с величиной R_m , определяемой соотношением (2.2), принималось при $E_\infty \geq E_*$. При $E_\infty < E_*$ полагалось, что $g\sigma_t = \text{const}$.

3. Вычисление коэффициента вязкости и параметра Z_R . При малых отклонениях от равновесия коэффициенты переноса и параметр Z_R , определяющий число столкновений, необходимых для установления равновесия между вращательными и поступательными степенями свободы, вычисляются через равновесные функции распределения. Так, для коэффициента сдвиговой вязкости η и параметра Z_R , который обозначим в этом случае как Z_R^e , имеем выражения [5]

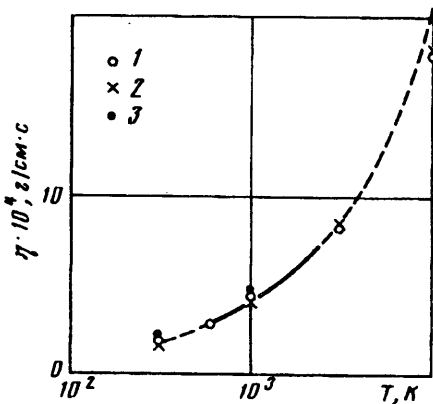
$$\eta = \frac{5}{8} \frac{kT}{\Omega_\eta}, \quad Z_R^e = \frac{16}{5\pi} \frac{\Omega_\eta}{\Omega_E}$$

$$\Omega_\eta = \int [g^2 g_f^2 \sin^2 \chi + 1/3 (\Delta E_R)^2] f_0 f_{01} d\Gamma, \quad \Omega_E = \int (\Delta E_R)^2 f_0 f_{01} d\Gamma$$

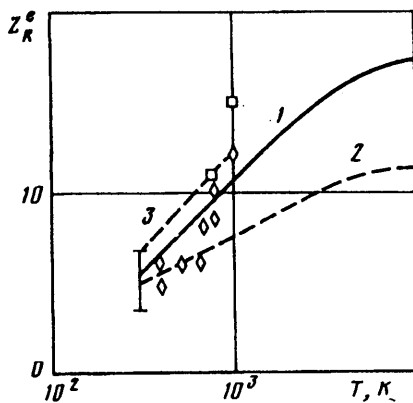
$$d\Gamma = (8n^2 Q^2)^{-1} g b db d\varphi dv dv_1 dE_R dE_{R1} d\omega_{R1} d\omega_{R2}$$

$$d\omega_{R1} = \sin \beta_1 d\beta_1 d\psi_1 d\eta_1$$

(3.1)



Фиг. 2



Фиг. 3

Здесь ΔE_R — изменение вращательной энергии при столкновении, Q — статистическая сумма по вращательным степеням свободы.

Интегральные скобки Ω_η , Ω_E могут быть вычислены в релаксационной задаче заданием в качестве начальных условий скоростей V и энергий E_R молекул из равновесной функции распределения. Целью таких расчетов является установление зависимости η и Z_R от параметров потенциала и выбора последних на основе сравнения расчетных и экспериментальных данных. Результаты расчета коэффициента сдвиговой вязкости η и параметра Z_R^0 для разных значений температур, параметров α и ϵ потенциала (1.1) при $E_*/k = 91,5$ К представлены на фиг. 2, 3.

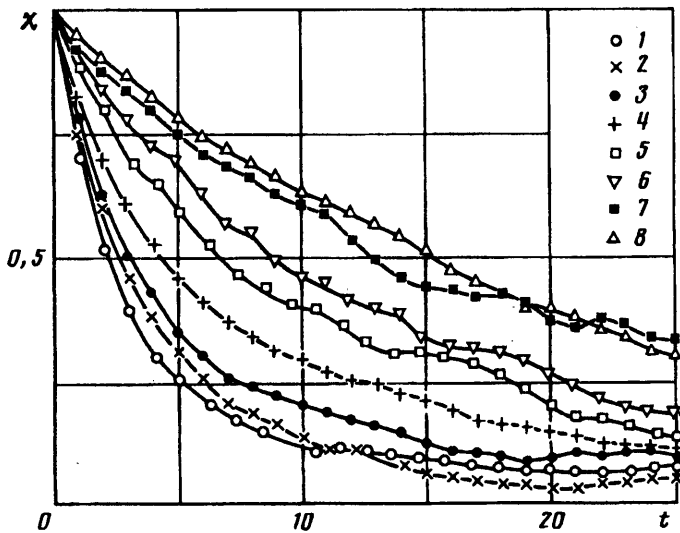
На фиг. 2 сплошная кривая — данные [8], штриховая — [9], точками 1, 2, 3 обозначены расчетные данные при $\epsilon = 0,42$, $\alpha = 4,09$; $\epsilon = 0,54$, $\alpha = 4,09$; $\epsilon = 0,42$, $\alpha = 3,07$ соответственно. Этим же значениям ϵ и α соответствуют расчетные кривые 1, 2, 3 на фиг. 3; точками и отрезком прямой представлены экспериментальные данные [4], полученные из ультразвуковых измерений. Расчетные данные получены осреднением по четырем начальным ансамблям молекул с вычислением примерно 1000 столкновений в каждой реализации.

Результаты расчетов показывают, что лучшее совпадение данных по коэффициенту вязкости при $T = 3000$ К имеет место при $\alpha = 4,09 \text{ \AA}^{-1}$, т. е. при значении α , принятом в [6, 7]. При $\alpha = 3,07 \text{ \AA}^{-1}$ — величине, приводимой в [10], — расчетные значения η при $T = 3000$ и 1000 К выше экспериментальных примерно на 20%. Влияние параметра асимметричности ϵ на η незначительно. На Z_R^0 , напротив, основное влияние оказывает параметр ϵ . В дальнейшем для расчета неравновесных состояний принято $\epsilon = 0,42$. Отметим, что результаты расчетов Z_R^0 хорошо согласуются с расчетными данными [4].

4. Неравновесные состояния. Рассмотрим задачу о релаксации системы, имеющей в начальный момент времени различные поступательную T_0 и вращательную T_{R0} температуры. В процессе релаксации вычисляются функция распределения молекул по поступательным скоростям и вращательной энергии и соответственно поступательная T_t и вращательная T_R температуры, определяемые соотношениями

$$\frac{3}{2} kT_t = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} Mv_i^2, \quad kT_R = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E_{Ri}$$

где M — масса молекул, N — число частиц в системе. В качестве характерного времени принято среднее время свободного пробега молекул τ_c , определяемое при температуре T_0 . Исследуем сначала интегральную характеристику процесса —



Фиг. 4

изменение температур во времени. В этих целях удобнее анализировать изменение во времени безразмерной величины

$$\chi(t) = \frac{T_t(t) - T_R(t)}{T_{\infty} - T_{R0}} \quad (4.1)$$

На фиг. 4 приведены результаты расчетов $\chi(t)$ для разных начальных значений температур. Кривые 1—8 соответствуют следующим значениям температур T_{∞} , T_{R0} : 1 — 300, 0; 2 — 600, 0; 3 — 1000, 0; 4 — 3000, 0; 5 — 300, 600; 6 — 600, 1200; 7 — 600, 2100; 8 — 1500, 3000 К.

Из приведенных данных следует, что релаксационный процесс идет тем медленнее, чем больше T_{R0} при заданной T_{∞} и чем больше T_{∞} при заданном значении T_{R0} . Ход процесса релаксации качественно может быть проанализирован на основе простейшего релаксационного уравнения (см. выше), решение которого для переменной $\chi(t)$ запишем в виде

$$\chi(t) = \exp(-t/0,6 Z_R) \quad (4.2)$$

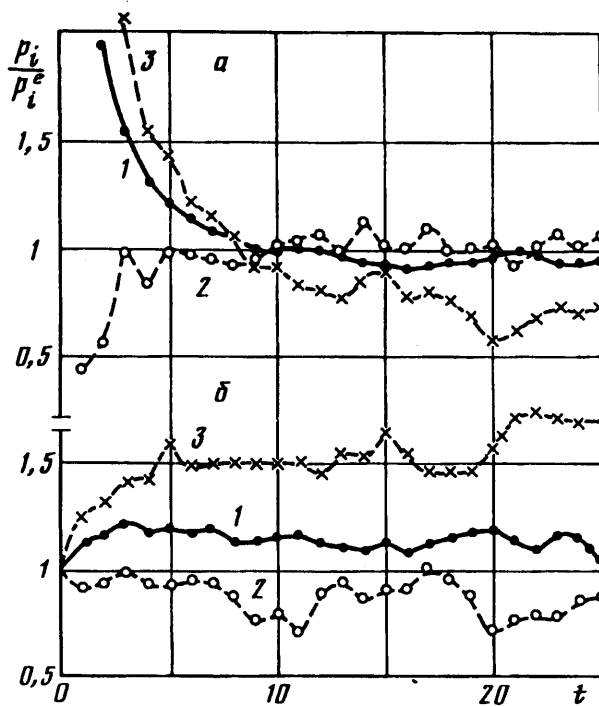
и затем для данного значения t вычислим величину Z_R .

Некоторые результаты Z_R при $T_{\infty} = 600$ К и $T_{R0}/T_{\infty} = 0$ и 2 приведены в таблице для $t \leq 10$.

T_{R0}/T_{∞}	$t = 1$	2	4	10
0	5,8	6,2	6,8	7,9
2	18,8	19,8	20,7	21,8

Характер зависимости $Z_R(t)$ для других значений T_{∞} и T_{R0} такой же. Из данных таблицы и фиг. 4 следует, что реальный процесс релаксации идет более медленно (Z_R увеличивается со временем), чем это описывается уравнением (4.2) при $Z_R = \text{const} = Z_R(0)$. При возрастании T_{R0} зависимость Z_R от t ослабевает. Приведенные данные могут служить для оценок возможности применения простейшего релаксационного уравнения при расчетах течений газа с вращательными степенями свободы.

Рассмотрим теперь изменение функции распределения в процессе релаксации. На фиг. 5 представлены зависимости $p_i(t)/p_i^e$ для характерных случаев: а — $T_{R0} =$



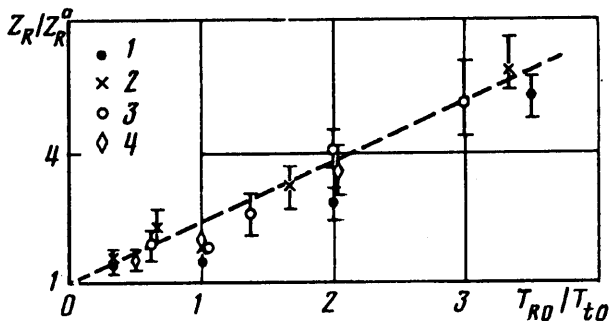
Фиг. 5

$= 0$; $T_{\infty} = 3000$, б — $T_{R0} = 1200$, $T_{\infty} = 600$; P_i есть вероятность того, что вращательная энергия частиц находится в диапазоне $E_R \pm \Delta E_R$, а P_i^e — значение этой вероятности в равновесных условиях. Кривая 1 относится к случаю $0 \leq E_R < 0,2$, кривая 2 — $0,8 \leq E_R < 1,0$, кривая 3 — $E_R \geq 4$; значения E_R здесь даны в единицах kT_R . Из приведенных данных видно, что релаксация на «хвосте» ($E_R \gg 1$) функции распределения идет значительно медленнее, чем при значениях $E_R \leq 1$ или чем релаксация вращательной энергии в среднем. Физически это понятно, поскольку с увеличением вращательной энергии столкновение становится более адиабатическим и обмен энергией между поступательными и вращательными степенями свободы уменьшается. Отметим, что даже в тех случаях, когда функция распределения частиц по вращательной энергии далека от равновесной, функция распределения молекул по поступательной энергии практически не отличается от равновесной.

Чтобы получить оценку времени вращательной релаксации для разных значений поступательной и вращательной температур, были проведены расчеты процесса релаксации до $t = 1$ и затем по уравнению (4.2) определялась величина Z_R . Как следует из таблицы и фиг. 4, полученное таким образом значение Z_R дает заниженное значение времени вращательной релаксации, поскольку реальный процесс идет с замедлением во времени. Приводимые ниже результаты расчета Z_R получены осреднением по различным реализациям ансамбля частиц при заданных температурах T_{∞} и T_{R0} . Для характеристики разброса значений Z_{Ri} относительно среднего значения $\langle Z_R \rangle$ рассчитывалось среднеквадратичное отклонение

$$\sigma^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Z_{Ri} - \langle Z_R \rangle)^2$$

где n — число реализаций.



Фиг. 6

Величина σ существенно зависит от отношения температур T_{R0}/T_{00} . Так, при $T_{R0} = 0$ обычно требовалось 4—8 реализаций для достижения значения $\sigma/Z_R \leq 0,05$, а при $T_{R0}/T_{00} \geq 1,5$ даже при $n = 8 - 16$ значение $\sigma/Z_R \approx 0,2$.

На фиг. 6 результаты расчетов Z_R для разных значений T_{R0} и T_{00} представлены в виде зависимости Z_R/Z_R^0 от T_{R0}/T_{00} , где Z_R^0 — значение Z_R при $T_{R0} = 0$. Точки 1—4 соответствуют значениям $T_{00} = 300, 600, 1000, 3000$ К. Среднеквадратичные отклонения от средних значений показаны вертикальными отрезками прямых. Значения Z_R^0 и σ для различных T_{00} указаны ниже:

T_{00} , К	300	600	1000	2000	3000
Z_R^0	5,0	5,6	6,8	8,34	8,75
σ	0,18	0,16	0,33	0,28	0,28

Приведенные на фиг. 6 данные показывают, что отношение Z_R/Z_R^0 можно аппроксимировать линейной функцией T_{R0}/T_{00} . При этом данные, полученные при равновесных условиях (Z_R^0/Z_R^0), также представленные на фиг. 6 точками при $T_{R0}/T_{00} = 1$, лежат примерно на 30% ниже аппроксимационной прямой. Здесь учтено различие в определении среднего времени свободного пробега $\tau_c = (n \langle g\sigma \rangle)^{-1}$, принятого в данной работе, и времени $\tau = 4\eta/\ln kT$, принимаемого при вычислении Z_R^0 через скобочные выражения (3.1). Это неожиданный результат, поскольку при $T_{R0}/T_{00} \rightarrow 1$ применение релаксационного уравнения является наиболее обоснованным и следовало ожидать, что $Z_R^{(1)} = Z_R^0$, где $Z_R^{(1)} = Z_R(T_{R0}/T_{00} = 1)$ — приближенное значение, получаемое интерполяцией расчетных данных.

Отмеченный факт требует более тщательного исследования зависимости времени релаксации от T_{R0} и T_{00} в условиях, близких к равновесным. Для этого необходим и другой метод расчета, поскольку примененный здесь метод Монте-Карло практически не пригоден для исследования эволюции системы при $T_{R0}/T_{00} \rightarrow 1$ из-за медленного уменьшения флуктуаций при увеличении числа частиц.

Автор благодарит В. С. Галкина за обсуждение работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берд Г. Молекулярная газовая динамика. М.: Мир, 1981. 319 с.
2. Larsen P. S., Borgnakke C. Statistical collision model for simulating polyatomic gas with restricted energy exchange//Rarefied Gas Dynamic. Potz-Wahn: DFVLR — Press, 1974. V. 1. P. A7/1—A7/9.
3. Pullin D. I. Kinetic models for polyatomic molecules with phenomenological energy exchange//Phys. Fluids. 1978. V. 21. № 2. P. 209—216.
4. Беликов А. Е., Соловьев И. Ю., Сухинин Г. И., Шарафутдинов Р. Г. Время вращательной релаксации азота//ПМТФ. 1988. № 5. С. 33—40.

5. *Жданов В. М., Алиевский М. Я.* Процессы переноса и релаксации в молекулярных газах. М.: Наука, 1989. 335 с.
6. *Parker J. G.* Rotational and vibrational relaxation in diatomic gases//Phys. Fluids. 1959. V. 2. № 4. P. 449—462.
7. *Lordi J. A., Mates R. E.* Rotational relaxation in nonpolar diatomic gases//Phys. Fluids. 1970. V. 13. № 2. P. 291—308.
8. Теплофизические свойства технически важных газов при высоких температурах и давлениях: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1989. 231 с.
9. *Гордеев О. А., Калинин А. П., Комов А. Л. и др.* Потенциалы взаимодействия, упругие сечения, интегралы столкновений компонентов воздуха для температур до 10 000 К. (Методы определения, рекомендуемые данные): Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. № 5 (55). М.: ИВТ АН СССР, 1985. 97 с.
10. *Konowalow D. D., Hirschfelder J. O.* Intermolecular potential function for nonpolar molecules//Phys. Fluids. 1961. V. 4. № 5. P. 629—636.

Москва

Поступила в редакцию
13.II.1992