

МЕХАНИКА

УДК 533.6.011

MSC 82C40

**Время релаксации вращательной энергии
колебательно возбужденных молекул****А. И. Бечина, Е. В. Кустова*

Санкт-Петербургский государственный университет,

Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

Для цитирования: Бечина А. И., Кустова Е. В. Время релаксации вращательной энергии колебательно возбужденных молекул // Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия. 2019. Т. 6 (64). Вып. 1. С. 118–130. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu01.2019.109>

В работе изучается влияние колебательного уровня молекулы на время релаксации вращательной энергии в приближении поуровневой кинетики. Вращательные уровни молекул описываются моделью нежесткого ротатора; взаимодействие молекул описывается моделью переменной мягкой сферы. По этой модели рассчитываются сечения столкновений N_2-N , O_2-O , $NO-O$ для разных колебательных и вращательных уровней молекул. Методами кинетической теории неравновесных процессов вводится время релаксации вращательной энергии для каждого колебательного уровня. В широком диапазоне температур проводится численный расчет времен релаксации и сравнение с временем релаксации, полученным по известной формуле Паркера. Анализируется влияние различных многоквантовых вращательных переходов на точность расчета времени вращательной релаксации; показана сходимости решения при увеличении максимально возможного числа квантов, переданных при переходе. Установлено, что колебательное состояние молекулы заметно влияет на время релаксации вращательной энергии в поуровневом приближении; при расчете поуровневых коэффициентов переноса применение формулы Паркера может приводить к заметной ошибке. В однотемпературном приближении при умеренных температурах формула Паркера дает удовлетворительное согласие с результатами, полученными при усреднении поуровневых времен релаксации с распределением Больцмана по колебательной энергии.

Ключевые слова: время релаксации, вращательная энергия, возбужденное колебательное состояние, поуровневое приближение.

*Работа выполнена при поддержке СПбГУ (тема НИР 6.37.206.2016) и РФФИ (грант № 18-01-00493).

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2019

1. Введение. Моделирование неравновесных течений газов важно для аэрокосмических приложений, исследования атмосфер планет, решения задач экологии. При построении описания неравновесных течений возникает необходимость расчета тепловых и диффузионных потоков, тензора напряжений; замыкающие соотношения для потоковых членов содержат коэффициенты переноса: теплопроводности, диффузии, сдвиговой и объемной вязкости. В кинетической теории газов в рамках обобщенного метода Энского—Чепмена для расчета конкретных коэффициентов переноса решаются линейные системы уравнений, зависящие от интегральных скобок, определяемых интегральным оператором быстрых процессов [1]. Для вычисления интегральных скобок необходимы сведения о временах релаксации физико-химических процессов, протекающих заметно быстрее, чем изменяются макропараметры течения.

В настоящей работе рассматривается течение смеси газов в поуровневом приближении метода Энского—Чепмена [1], в рамках которого к быстрым процессам относятся упругие столкновения и переходы вращательной энергии. Иерархия характерных времен в этом случае имеет вид

$$\tau_{el} \lesssim \tau_{rot} \ll \tau_{vibr} < \tau_{react} \sim \theta. \quad (1)$$

Здесь τ_{el} , τ_{rot} , τ_{vibr} , τ_{react} — соответственно времена релаксации поступательных, вращательных, колебательных степеней свободы и характерное время химических реакций, θ — характерное время изменения макропараметров газа. Данное соотношение времен подтверждается экспериментально [2].

При использовании строгих методов кинетической теории время релаксации вращательной энергии при условии (1) должно вводиться для каждого колебательно возбужденного состояния молекулы [1]. Однако экспериментальные данные для таких времен релаксации в настоящее время отсутствуют. На практике при вычислении времени релаксации вращательной энергии обычно пользуются формулой Паркера [3], полученной в предположении, что τ_{rot} не зависит от колебательного спектра молекулы. Данное предположение заметно упрощает расчет времени релаксации и, следовательно, коэффициентов переноса в поуровневом приближении.

Количественная оценка влияния учета колебательного состояния молекулы на время релаксации вращательной энергии и коэффициенты переноса в поуровневом приближении обобщенного метода Энского—Чепмена до настоящего времени не проводилась. Отсутствие подобного анализа не позволяет оценить точность расчета коэффициентов переноса, особенно коэффициента объемной вязкости [4, 5]. Цель настоящей работы — исследовать времена вращательной релаксации для столкновений молекул с атомами с учетом влияния колебательного возбуждения на сечения наиболее вероятных упругих столкновений и оценить пределы применимости упрощенных моделей.

2. Приближение поуровневой кинетики. Введем макропараметры, характеризующие течение неравновесной реагирующей смеси газов в поуровневом приближении [1]: $n_{ci}(\mathbf{r}, t)$ — заселенность колебательного уровня i молекул сорта c (\mathbf{r} — координата, t — время), $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ — макроскопическая скорость газа, $T(\mathbf{r}, t)$ — температура (вместо температуры может рассматриваться полная энергия смеси в расчете на единицу массы $U(\mathbf{r}, t)$). Массовая плотность смеси газов $\rho = \sum_{ci} m_c n_{ci}$, m_c — масса частицы сорта c .

Система уравнений для макропараметров $n_{ci}(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$, $U(\mathbf{r}, t)$ записывается в виде [1]

$$\frac{dn_{ci}}{dt} + n_{ci} \nabla \cdot \mathbf{v} + \nabla \cdot (n_{ci} \mathbf{V}_{ci}) = R_{ci}, \quad c = 1, \dots, L, \quad i = 0, \dots, L_c, \quad (2)$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{P} = 0, \quad (3)$$

$$\rho \frac{dU}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{q} + \mathbf{P} : \nabla \mathbf{v} = 0. \quad (4)$$

Здесь L — число химических сортов в смеси; L_c — число возбужденных колебательных уровней молекул сорта c ; R_{ci} — скорость изменения заселенностей колебательных уровней за счет медленных процессов (обменов колебательной энергией и химических реакций), \mathbf{P} — тензор напряжений, \mathbf{V}_{ci} — скорость диффузии молекул сорта c , находящихся на колебательном уровне i , \mathbf{q} — поток полной энергии. Выражения для потоковых членов в поуровневом приближении приведены в [1].

Потоковые члены в первом приближении метода Энского—Чепмена, соответствующем модели вязкого теплопроводного газа, содержат коэффициенты переноса: теплопроводности, вязкости, объемной вязкости, диффузии и термодиффузии. Для конкретного расчета коэффициентов переноса необходимы сведения об интегралах столкновений и временах релаксации вращательной энергии, входящих в выражение для интегральных скобок [1]. В данной работе вычисляется время вращательной релаксации, зависящее от колебательного уровня i .

3. Определение времени вращательной релаксации. При нарушении равновесия в системе возникают релаксационные процессы, которые стремятся вернуть эту систему в состояние полного статистического равновесия. В простейшей теории релаксационных процессов обычно предполагается, что система покоится, а газ с неравновесным распределением по какой-либо степени свободы составляет небольшую примесь в одноатомном газе, находящемся в равновесии. Процесс релаксации по вращательным степеням свободы при таких предположениях описывается уравнением [2]

$$\frac{dE_r(t)}{dt} = -\frac{E_r(t) - E_r^0}{\tau_{\text{rot}}}, \quad (5)$$

где $E_r(t)$ — энергия вращательных степеней свободы, отнесенная к единице объема, E_r^0 — равновесное значение этой энергии. Тогда время релаксации τ_{rot} можно записать в виде

$$\tau_{\text{rot}} = \frac{E_r^0}{\left(\frac{dE_r(t)}{dt}\right)_{E_r=0}}. \quad (6)$$

Широко используемая формула Паркера [3] была получена при тех же предположениях, что и уравнение (5). В соответствии с этой формулой число столкновений ζ_c^{rot} , необходимое для установления равновесия по вращательным степеням свободы молекул сорта c , равно

$$\zeta_c^{\text{rot}} = \frac{\zeta_c^\infty}{F_c(T)},$$

где функция $F_c(T)$ имеет вид

$$F_c(T) = 1 + \frac{\pi^{3/2}}{2} \left(\frac{kT}{E_c^*}\right)^{-1/2} + \left(\frac{\pi^2}{4} + 2\right) \left(\frac{kT}{E_c^*}\right)^{-1} + \pi^{3/2} \left(\frac{kT}{E_c^*}\right).$$

Здесь k — постоянная Больцмана; E_c^* — глубина потенциальной ямы в потенциале взаимодействия; величины ζ_c^∞ определяются из соответствия теоретических и экспериментальных значений. Формула для времени вращательной релаксации молекул сорта c τ_c^{rot} выглядит следующим образом [1]:

$$\zeta_c^{\text{rot}} = \frac{4}{\pi} \frac{p \tau_c^{\text{rot}}}{\eta_c}, \quad (7)$$

где η_c — коэффициент вязкости, p — гидростатическое давление. Данное соотношение не учитывает зависимость времени релаксации от колебательного уровня молекулы, поэтому необходимо ввести более строгое определение.

Определим оператор осреднения в поуровневом приближении [1]:

$$\langle F \rangle_{cick} = \left(\frac{kT}{2\pi m_{cd}} \right)^{1/2} \sum_{jlj'l'} \frac{s_j^{ci} s_l^{dk}}{Z_{ci}^{\text{rot}} Z_{dk}^{\text{rot}}} \int F_{cij} \gamma^3 \exp(-\gamma^2 - \mathcal{E}_j^{ci} - \mathcal{E}_l^{dk}) \sigma_{cd,ijkl}^{j'l'} d^2\Omega d\gamma. \quad (8)$$

Здесь j, l — вращательные уровни молекул сортов c и d до столкновения, j', l' — после столкновения, Z_{ci}^{rot} — статистическая сумма вращательных степеней свободы молекул сорта c на колебательном уровне i ; $s_j^{ci} = 2j + 1$ — статистический вес, который характеризует вырождение состояния молекулы с вращательной энергией ε_j^{ci} ; $m_{cd} = m_c m_d / (m_c + m_d)$ — приведенная масса частиц сортов c и d ; F_{cij} — некоторая функция, зависящая от скорости, химического сорта c и уровней внутренней энергии i, j ; $\gamma = (m_{cd}/(2kT))^{1/2} g$, $\mathcal{E}_j^{ci} = \varepsilon_j^{ci}/(kT)$ — безразмерная относительная скорость и вращательная энергия; $\sigma_{cd,ijkl}^{j'l'}$ — сечение наиболее вероятных упругих столкновений и столкновений с переходами вращательной энергии; $d^2\Omega$ — телесный угол, в который попадает вектор относительной скорости после столкновения.

Выражение для вращательной энергии ε_j^{ci} имеет вид

$$\frac{\varepsilon_j^{ci}}{hc} = B_i^c j(j+1) - D_i^c j^2(j+1)^2, \quad (9)$$

где h — постоянная Планка, c — скорость света, а спектроскопические постоянные B_i^c, D_i^c приводятся в [6]. Видим, что в общем случае вращательная энергия зависит от колебательного состояния молекулы i . Для модели жесткого ротатора спектроскопические постоянные равны своим равновесным значениям, $B_i^c = B_e^c, D_i^c = D_e^c$, и вращательная энергия не зависит от колебательного состояния.

Предположим, что вероятность столкновений, при которых происходит одновременное изменение вращательной и колебательной энергии, мала. Это позволяет определить время вращательной релаксации τ_{cick}^{rot} частиц химического сорта c на колебательном уровне i при столкновении с частицами сорта d , находящихся на k -м колебательном уровне [1]:

$$\frac{1}{\tau_{cick}^{\text{rot}}} = \frac{4kn}{m_c c_{\text{rot},ci}} \langle \Delta \mathcal{E}_{ci}^{\text{rot}} \Delta \mathcal{E}_{cick}^{\text{rot}} \rangle_{cick}. \quad (10)$$

Здесь $n = \sum_{c,i} n_{ci}$ — числовая плотность смеси газа; безразмерный дефект резонанса вращательной энергии при столкновении $\Delta \mathcal{E}_{cick}^{\text{rot}}$ определяется следующим образом [1]:

$$\Delta \mathcal{E}_{cick}^{\text{rot}} = \Delta \mathcal{E}_{ci}^{\text{rot}} + \tilde{\Delta} \mathcal{E}_{dk}^{\text{rot}},$$

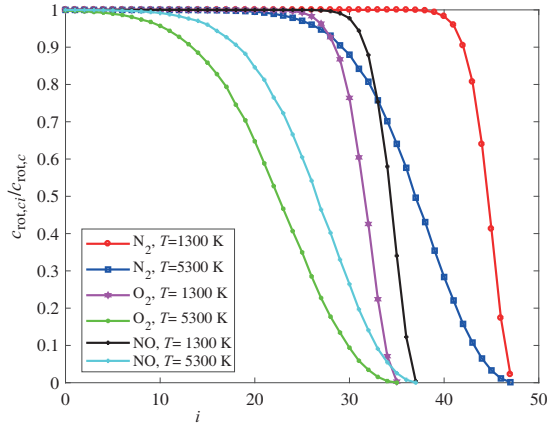


Рис. 1. Отношение удельных вращательных теплоемкостей $c_{rot,ci}/c_{rot,c}$ как функция колебательного уровня i при различных температурах.

$$\Delta \mathcal{E}_{ci}^{rot} = \frac{\varepsilon_{j'}^{ci} - \varepsilon_j^{ci}}{kT}, \quad \tilde{\Delta} \mathcal{E}_{dk}^{rot} = \frac{\varepsilon_{l'}^{dk} - \varepsilon_l^{dk}}{kT}.$$

В поуровневом приближении вводится удельная вращательная теплоемкость $c_{rot,ci}$ молекул сорта c , находящихся на колебательном уровне i [1]. Для модели жесткого ротатора вращательная энергия не зависит от колебательного состояния, поэтому $c_{rot,ci} = c_{rot,c}$ для любого i . Обычно теплоемкость вращательных степеней свободы принимается постоянной, $c_{rot,c} = k/m_c$. Для более реалистичной модели нежесткого ротатора удельная теплоемкость вращательных степеней свободы при постоянном объеме V зависит от температуры и колебательного уровня:

$$c_{rot,ci} = \left(\frac{\partial E_{rot,ci}}{\partial T} \right)_V,$$

удельная вращательная энергия $E_{rot,ci}$ молекул сорта c на колебательном уровне i вводится выражением

$$E_{rot,ci} = \frac{1}{m_c Z_{ci}^{rot}} \sum_j s_j^{ci} \varepsilon_j^{ci} \exp\left(-\frac{\varepsilon_j^{ci}}{kT}\right), \quad Z_{ci}^{rot} = \sum_j s_j^{ci} \exp\left(-\frac{\varepsilon_j^{ci}}{kT}\right).$$

На рис. 1 приведены отношения $c_{rot,ci}/c_{rot,c}$ как функции колебательного уровня для компонентов воздуха при фиксированных температурах. Хорошо заметно, что для нижних уровней отношение близко к единице. Однако, чем выше температура газа, тем быстрее теплоемкость уменьшается с ростом колебательного уровня. Для проверки расчета была также вычислена теплоемкость $c_{rot,c}$, полученная с помощью осреднения теплоемкости $c_{rot,ci}$ с бoльцмановским распределением заселенностей n_{ci} по колебательной энергии; результат в точности совпал с $c_{rot,c}$, рассчитанной методами термодинамики. В случае отклонения распределения n_{ci} от бoльцмановского возможно заметное влияние модели ротатора на коэффициенты переноса; этот факт отмечается и в [4].

Если расписать подробно время вращательной релаксации (10) с помощью оператора осреднения (8), подставив в него выражения для изменения вращательной

энергии (9), то получим выражение, в котором заданы все величины, кроме сечения столкновения $\sigma_{cd,ijkl}^{j'v'}$. Вид сечения столкновения зависит от модели взаимодействия молекул. В настоящей работе рассматривается статистическая модель неупругого сечения столкновения.

4. Статистическая модель неупругого сечения столкновения. Реалистичные модели для сечений упругих и неупругих столкновений необходимы, в первую очередь, при моделировании течений разреженного газа методом прямого статистического моделирования (ПСМ). Для упругих молекулярных столкновений Бердом была предложена модель переменной твердой сферы (VHS) [7], основанная на обратном степенном потенциале. Модель твердых сфер проста, но не дает корректных значений коэффициентов вязкости и диффузии для такого потенциала. Чтобы снять это ограничение, Коура и Мацумото [8] ввели модель переменной мягкой сферы (VSS). Рассмотрим подробнее модель VSS.

В методах ПСМ для описания молекулярных столкновений вводят полные сечения $\sigma_R(ij, \epsilon)$ неупругих столкновений:

$$\sigma_R = [\zeta(E) - \zeta_{j,l}(E)]\sigma_{el}(\epsilon). \quad (11)$$

Здесь E — полная энергия столкновения, ϵ — относительная энергия до столкновения, $\sigma_{el}(\epsilon)$ — полное упругое сечение. Функциональная форма $\zeta_{j,l}(E)$ определяется следующим образом [9]:

$$\zeta_{j,l}(E) = C(E)cs_j^{ci}s_l^{dk}(E - \epsilon_j^{ci} - \epsilon_l^{dk})^{(1-\omega)}, \quad (12)$$

$\zeta(E)$ аппроксимируется с хорошей точностью выражением

$$\zeta(E) = (4 - \omega)\Delta E_R(E)/E. \quad (13)$$

Функция $C(E)$ в равенстве (12) специально определяется для вращательных неупругих столкновений с использованием классической функции энергии Паркера [3]. Для каждого потока молекул $C(E)$ принимает вид

$$C(E) = 2\Delta E_R(E)/G_R(E). \quad (14)$$

Функция вращательной энергии, приобретенной за счет столкновений молекул, определяется следующим образом [5]:

$$\Delta E_R(\epsilon) = [\epsilon/2 + (2\pi/3)(\epsilon E_c^*)^{1/2} + (\pi^2/4 + 2)E_c^*]/\zeta_c^\infty. \quad (15)$$

Функция $G_R(E)$, определяемая суммированием по дискретному вращательному спектру, может быть аппроксимирована интегрированием по непрерывному вращательному спектру, поскольку значение характеристической вращательной температуры θ_R мало. Для упругого сечения VSS, классическая форма функции $G_R(E)$ принимает вид

$$G_R(E) = \{c/[2(2 - \omega)(3 - \omega)(4 - \omega)(k\theta_R)^2]\}E^{4-\omega}. \quad (16)$$

Для упругих столкновений используется модель VSS, то есть полное упругое сечение задается формулой

$$\sigma_{el}(\epsilon) = c\epsilon^{-\omega}, \quad (17)$$

где значения постоянных c и ω приведены в [10] для различных газов.

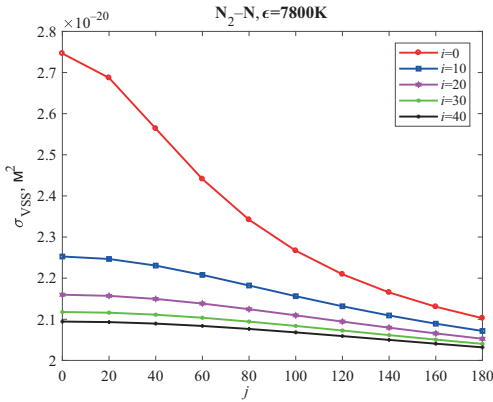


Рис. 2. Сечения столкновений как функции вращательного уровня j при фиксированной относительной энергии и различных колебательных уровнях.

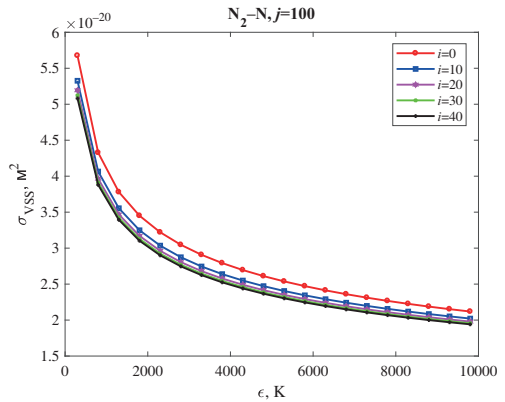


Рис. 3. Сечения столкновений как функции относительной энергии при фиксированном вращательном уровне и различных колебательных уровнях.

Параметры для столкновений N_2-N , O_2-O и $NO-O$ приведены в таблице.

Использованные константы

Столкновение	ω	c, M^2	ζ_{sc}^∞	$E_c^*, Дж$	θ_R, K
N_2-N	0.275	$240.3 \cdot 10^{-20}$	20.3898	$1.15127 \cdot 10^{-21}$	2.86256
O_2-O	0.199	$114.7 \cdot 10^{-20}$	20.8478	$1.22331 \cdot 10^{-21}$	2.05706
$NO-O$	0.217	$135.4 \cdot 10^{-20}$	20.3898	$1.17846 \cdot 10^{-21}$	2.39326

На рис. 2 приведена зависимость сечения столкновения молекулы азота с атомом азота, рассчитанного по модели VSS, от вращательного уровня при фиксированной относительной энергии до столкновения и различных колебательных уровнях. Видно, что с ростом вращательного уровня сечение уменьшается, причем на нулевом колебательном уровне примерно на 13%, а на 40-м — на 3%. Также можно отметить, что сечение уменьшается с ростом колебательного уровня. На рис. 3 представлено изменение сечения столкновения в зависимости от относительной энергии до столкновения (выраженной в Кельвинах) при фиксированном вращательном уровне для разных колебательных уровней. С ростом относительной энергии сечение уменьшается.

5. Расчет времени релаксации вращательной энергии. Для упрощения расчетов будем считать, что партнер по столкновению — атом. Тогда формула (10) сводится к более простой:

$$\frac{1}{\tau_{ci}^{\text{rot}}} = \frac{4kn}{m_c c_{\text{rot},ci}} \langle (\Delta \mathcal{E}_{ci}^{\text{rot}})^2 \rangle_{ci}. \quad (18)$$

Интегральный оператор осреднения (8) и сечения столкновений в данном случае не зависят от уровней внутренней энергии партнера по столкновению k, l . В результате

$$\frac{1}{\tau_{ci}^{\text{rot}}} = \frac{4kn}{m_c c_{\text{rot},ci}} \left(\frac{kT}{2\pi m_{cd}} \right)^{1/2} \times \\ \times \sum_{jj'} \frac{s_j^{ci}}{Z_{ci}^{\text{rot}}} \iiint (\mathcal{E}_{j'}^{ci} - \mathcal{E}_j^{ci})^2 \gamma^3 \exp(-\gamma^2 - \mathcal{E}_j^{ci}) \sigma_{cd,ij}^{j'}(\gamma, \chi, \varepsilon) \sin \chi d\chi d\varepsilon d\gamma. \quad (19)$$

Здесь использовано соотношение $d^2\Omega = \sin\chi d\chi d\varepsilon$, χ — угол рассеяния, ε — азимутальный угол рассеяния. Для модели VSS сечение не зависит от ε , и интегрирование по этому углу дает 2π . Кроме того, сечение, определенное формулой (11), уже осреднено по углам рассеяния, то есть

$$\sigma_R = 2\pi \int \sigma_{cd,ij}^{j'}(\gamma, \chi) \sin\chi d\chi.$$

Это позволяет переписать время релаксации в виде

$$\frac{1}{\tau_{ci}^{\text{rot}}} = \frac{4kn}{m_c c_{\text{rot},ci}} \left(\frac{kT}{2\pi m_{cd}} \right)^{1/2} \times \\ \times \sum_{jj'} \frac{s_j^{ci}}{Z_{\text{rot}}^{ci}} (\mathcal{E}_{j'}^{ci} - \mathcal{E}_j^{ci})^2 e^{-\mathcal{E}_j^{ci}} \int_{\gamma_{\min}}^{\infty} \gamma^3 e^{-\gamma^2} [\zeta(E) - \zeta_{j,l}(E)] \sigma_{el}(\epsilon) d\gamma. \quad (20)$$

Здесь учтено выражение (11) и из-под интеграла вынесены все величины, не зависящие от скорости γ .

Рассмотрим отдельно интеграл, входящий в это выражение. Подставим в него равенства (13), (12) и (17). Тогда интеграл представляется в виде

$$\int_{\gamma_{\min}}^{\infty} \gamma^3 e^{-\gamma^2} \left[(4 - \omega) \frac{\Delta E_R(E)}{E} - C(E) c s_j^{ci} (E - \mathcal{E}_j^{ci})^{(1-\omega)} \right] c e^{-\omega} d\gamma. \quad (21)$$

Учитываем, что полная энергия столкновения имеет вид

$$E = \epsilon + \mathcal{E}_j^{ci} + \mathcal{E}_i^c,$$

и принимаем во внимание, что $\epsilon = (m_{cd}g^2)/2$, $\gamma = (m_{cd}/(2kT))^{1/2}g$. Подставляем эти соотношения в выражения для $\Delta E_R(E)$, $C(E)$ и $G_R(E)$ и в результате получаем окончательное выражение для времени релаксации вращательной энергии для модели VSS.

Пусть при столкновении происходят многоквантовые переходы вращательной энергии $j' = j \pm \Delta j$, где $\Delta j = 2, 4, 6, \dots$ для гомоядерных молекул и $\Delta j = 1, 2, 3, \dots$ для гетероядерных. Тогда сумма в формуле (20) имеет вид

$$\sum_{jj'} = \sum_{j=0}^{N_{\text{rot},i}-1} \sum_{j-\Delta j \geq 0}^{j+\Delta j \leq N_{\text{rot},i}-1}, \quad (22)$$

где $N_{\text{rot},i}$ — количество вращательных уровней у молекулы на колебательном уровне i .

Закон сохранения энергии записывается следующим образом:

$$\gamma^2 + \mathcal{E}_j^{ci} + \mathcal{E}_i^c = \gamma'^2 + \mathcal{E}_{j'}^{ci} + \mathcal{E}_i^c,$$

где \mathcal{E}_i^c — безразмерная колебательная энергия молекул сорта c на уровне i . В быстром процессе (поступательно-вращательная релаксация) колебательная энергия не изменяется. Перенесем $\mathcal{E}_{j'}^{ci}$ в левую часть

$$\gamma^2 + \mathcal{E}_j^{ci} - \mathcal{E}_{j'}^{ci} = \gamma'^2.$$

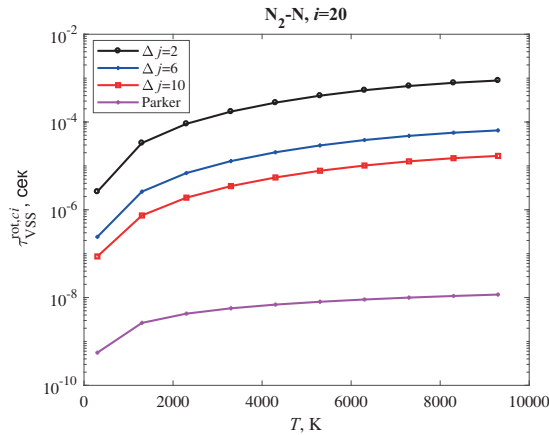


Рис. 4. Время релаксации вращательной энергии как функция температуры для различных Δj при фиксированном колебательном уровне.

Правая часть уравнения неотрицательна. Следовательно левая тоже должна быть неотрицательна. Если $j' < j$, то $\mathcal{E}_j^{ci} - \mathcal{E}_{j'}^{ci} > 0$, т. е. левая часть всегда неотрицательна. Следовательно, в этом случае относительная скорость может быть любой, и тогда $\gamma_{\min} = 0$. Если $j' > j$, то $\mathcal{E}_j^{ci} - \mathcal{E}_{j'}^{ci} < 0$ и тогда появляется условие на γ :

$$\gamma \geq \sqrt{(\mathcal{E}_{j'}^{ci} - \mathcal{E}_j^{ci})}.$$

В этом случае $\gamma_{\min} = \sqrt{(\mathcal{E}_{j'}^{ci} - \mathcal{E}_j^{ci})}$.

Так как интеграл (21) аналитически взять не удастся, он рассчитывается численно методом квадратур Гаусса–Кронрода по 15 точкам. Следует также отметить, что расчет сумм (22) при больших Δj требует больших вычислительных затрат, поскольку число вращательных уровней в молекулах велико. Так, для N_2 имеем $N_{\text{rot},0} = 197$, для $O_2 - N_{\text{rot},0} = 168$, для $NO - N_{\text{rot},0} = 176$. С ростом колебательного уровня число возможных вращательных состояний уменьшается.

6. Результаты. Ниже представлены результаты расчета времен вращательной релаксации, зависящих от колебательного состояния, в компонентах воздуха N_2 , O_2 , NO .

Сначала оценим влияние числа возможных многоквантовых обменов на время релаксации. На рис. 4 представлены времена релаксации, рассчитанные численно по формуле (20) для столкновения молекулы азота, находящейся на 20-м колебательном уровне, с атомом азота. В качестве максимальных значений Δj брались 2, 6 и 10. Видно, что чем больше вращательных переходов мы учитываем, тем ближе решение к решению Паркера. При дальнейшем увеличении Δj точность расчета повышается незначительно, но при этом решение требует больших вычислительных ресурсов. Дальнейший анализ проводится при $\Delta j = 10$.

На рис. 5 сравниваются времена релаксации вращательной энергии для столкновений N_2-N и O_2-O , рассчитанные для разных колебательных уровней, с временем релаксации, полученным по формуле Паркера. Можно видеть, что на разных колебательных уровнях время релаксации ведет себя по-разному. Для верхних уровней зависимость от температуры может быть немонотонной. Такое поведение

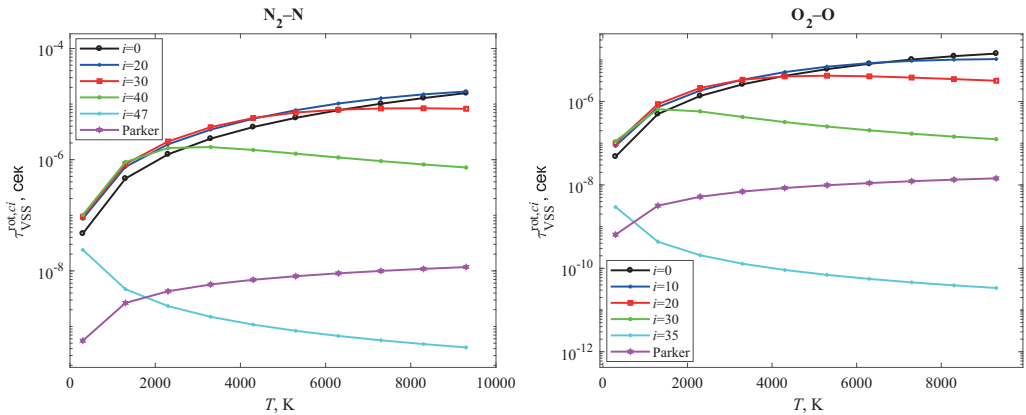


Рис. 5. Время релаксации вращательной энергии как функция температуры для различных колебательных уровней.

объясняется прямой зависимостью времени релаксации от удельной вращательной теплоемкости (см. рис. 1). Для нижних уровней теплоемкость практически постоянна, но резко убывает с ростом i и T . Убывание времени вращательной релаксации для верхних колебательных состояний обусловлено аналогичным поведением $c_{rot,ci}$. Для столкновения $NO-O$ график выглядит аналогично.

Интересно сравнить время релаксации вращательной энергии, рассчитанное по формуле Паркера, с τ_c^{rot} , которое получено осреднением по колебательной энергии поуровневого времени релаксации (18). Для этого используем распределение Больцмана с температурой газа T :

$$\frac{c_{rot,c}}{\tau_c^{rot}} = \frac{1}{Z_c^{vibr}} \sum_i e^{-\mathcal{E}_i^c} \frac{c_{rot,ci}}{\tau_{ci}^{rot}}. \quad (23)$$

Здесь Z_c^{vibr} — статистическая сумма колебательных степеней свободы молекулы сорта c , \mathcal{E}_i^c — безразмерная колебательная энергия. На рис. 6 и 7 можно видеть, что при

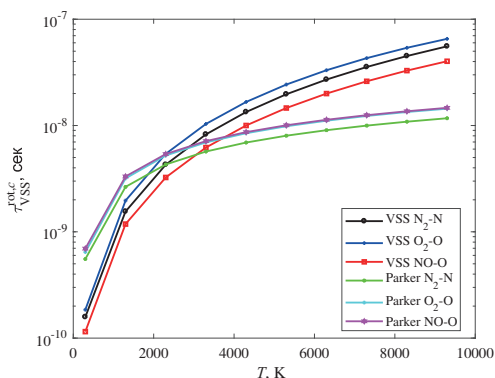


Рис. 6. Время релаксации вращательной энергии, усредненное по колебательным уровням, как функция температуры.

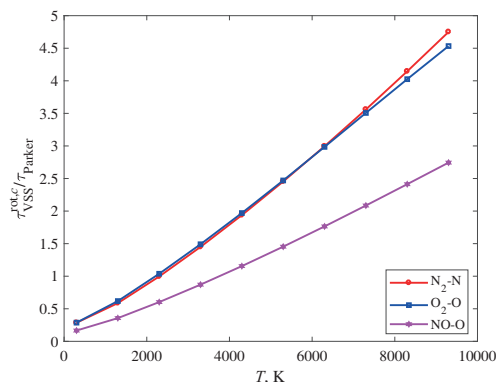


Рис. 7. Отношение усредненного времени релаксации к времени релаксации по Паркеру как функция температуры.

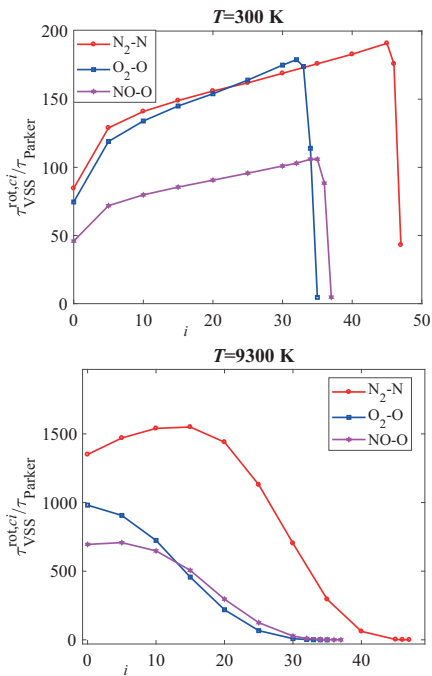


Рис. 8. Время релаксации вращательной энергии, отнесенное к τ_{Parker} , как функция колебательного уровня при фиксированной температуре.

$T < 10000\text{ K}$ время релаксации, усредненное с распределением Больцмана по колебательным уровням, достаточно близко ко времени релаксации, рассчитанному по формуле Паркера. Из рис. 7 видно, что отношение времен релаксации растет почти линейно с температурой; расчеты в более широком диапазоне температур показали, что при $T = 30000\text{ K}$ это отношение достигает 17.6 для столкновения N_2-N , 14.1 для O_2-O и 7.9 для $NO-O$. Поскольку формула Паркера получена для однотемпературного приближения и умеренных температур, данный результат можно рассматривать как проверку достоверности модели при условии слабого отклонения от равновесия по внутренним степеням свободы. При сильных отклонениях распределений от бальцмановских усредненное время релаксации может заметно отличаться от времени, рассчитанного по формуле Паркера.

Влияние колебательного уровня молекулы на время релаксации вращательной энергии при разных температурах представлено на рис. 8. Для удобства анализа на рисунках приведено отношение $\tau_{rot,ci}$ к времени τ_{Parker} , вычисленному по формуле Паркера. Очевидно, что с ростом колебательного уровня отношение времен релаксации сильно меняется. С ростом температуры применение формулы Паркера для расчета времени вращательной релаксации на нижних и средних колебательных уровнях приводит к существенной ошибке. Наилучшее согласие получено для молекулы NO .

7. Выводы. В настоящей работе был произведен расчет времени релаксации вращательной энергии с учетом колебательного уровня молекулы. Было установлено, что модель взаимодействия VSS дает более точные результаты, если учитывать большее число многоквантовых вращательных переходов. Установлено, что колебательное состояние молекулы заметно влияет на время релаксации вращательной

энергии в поуровневом приближении. Таким образом, при расчете поуровневых коэффициентов переноса применение формулы Паркера может привести к заметной ошибке. Тем не менее, в однотемпературном приближении при умеренных температурах формула Паркера дает удовлетворительное согласие с результатами, полученными при усреднении поуровневых времен релаксации с распределением Больцмана по колебательной энергии.

Литература

1. *Нагнибеда Е. А., Кустова Е. В.* Кинетическая теория процессов переноса и релаксации в потоках неравновесных реагирующих газов. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2003. 272 с.
2. *Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осинов А. И.* Релаксационные процессы в ударных волнах. М.: Наука, 1965. 484 с.
3. *Parker J. G.* Rotational and vibrational relaxation in diatomic gases // *Phys. Fluids*. 1959. Vol. 2. P. 449–461.
4. *Kustova E., Mekhonoshina M., Oblapenko G.* On the applicability of simplified state-to-state models of transport coefficients // *Chem. Phys. Lett.* 2017. Vol. 686. P. 161–166.
5. *Kremer G. M., Kunova O., Kustova E., Oblapenko G.* The influence of vibrational state-resolved transport coefficients on the wave propagation in diatomic gases // *Physica A*. 2018. Vol. 490. P. 92–113.
6. *Huber K. P., Herzberg G.* Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules. New York: Van Nostrand, 1979.
7. *Bird G. A.* Monte-Carlo simulation in an engineering context // *Prog. Astronaut. Aeronaut.* 1981. Vol. 74. P. 239–255.
8. *Koura K., Matsumoto H.* Variable soft sphere molecular model for inverse-power-law or Lennard-Jones potential // *Phys. Fluids A*. 1991. Vol. 3. P. 2459–2465.
9. *Koura K.* Statistical inelastic cross-section model for the Monte Carlo simulation of molecules with discrete internal energy // *Phys. Fluids A*. 1992. Vol. 4. P. 1782–1788.
10. *Koura K., Matsumoto H.* Variable soft sphere molecular model for air species // *Phys. Fluids A*. 1992. Vol. 4. P. 1083–1085.

Статья поступила в редакцию 10 июля 2018 г.;
после доработки 15 августа 2018 г.;
рекомендована в печать 27 сентября 2018 г.

Контактная информация:

Бечина Анна Ильинична — студент; anya_bechina@mail.ru

Кустова Елена Владимировна — д-р физ.-мат. наук, проф.; e.kustova@spbu.ru

Rotational energy relaxation time of vibrationally excited molecules

A. I. Bechina, E. V. Kustova

St. Petersburg State University, Universitetskaya nab., 7–9, St. Petersburg, 199034, Russian Federation

For citation: Bechina A. I., Kustova E. V. Rotational energy relaxation time of vibrationally excited molecules. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy*, 2019, vol. 6 (64), issue 1, pp. 118–130. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu01.2019.109> (In Russian)

The influence of the molecular vibrational state on the rotational energy relaxation time is studied in the state-to-state approach. The rotational levels of the molecules are described by the nonrigid rotator model; their interaction is described by the variable soft sphere model. According to this model, collision cross sections for N_2-N , O_2-O , $NO-O$ interactions are calculated for different vibrational and rotational levels of molecules. On the basis

of the kinetic theory of nonequilibrium processes, the rotational relaxation time is introduced for each vibrational level. Relaxation times are calculated numerically in the wide temperature range, and a comparison with the relaxation time obtained by the well-known Parker formula is carried out. The influence of various multi-quantum rotational transitions on the accuracy of the calculation of the rotational relaxation time is analyzed; the convergence of the solution is shown with increasing the maximum possible number of quanta transferred during the transition. It is shown that the vibrational state of the molecule significantly affects the rotational energy relaxation time in the state-to-state approach; when calculating the state-specific transport coefficients, the use of the Parker formula can lead to a noticeable error. In the one-temperature approximation for moderate temperatures, the Parker formula provides a satisfactory agreement with the results obtained by averaging the state-resolved relaxation times with the Boltzmann distribution over vibrational energy.

Keywords: relaxation time, rotational energy, vibrationally excited state, state-to-state approach.

References

1. Nagnibeda E. A., Kustova E. V., *Kinetic Theory of Relaxation and Transport Processes in Nonequilibrium Reacting Flows* (Saint Petersburg University Press, Saint Petersburg, 2003).
2. Stupochenko E. V., Losev S. A., Osipov A. I., *Relaxation Processes in Shock Waves* (Nauka Publ., Moscow, 1965).
3. Parker J. G., “Rotational and vibrational relaxation in diatomic gases”, *Phys. Fluids* **2**, 449–461 (1959).
4. Kustova E., Mekhonoshina M., Oblapenko G., “On the applicability of simplified state-to-state models of transport coefficients”, *Chem. Phys. Lett.* **686**, 161–166 (2017).
5. Kremer G. M., Kunova O., Kustova E., Oblapenko G., “The influence of vibrational state-resolved transport coefficients on the wave propagation in diatomic gases”, *Physica A* **490**, 92–113 (2018).
6. Huber K. P., Herzberg G., *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand, New York, 1979).
7. Bird G. A., “Monte-Carlo simulation in an engineering context”, *Prog. Astronaut. Aeronaut.* **74**, 239–255 (1981).
8. Koura K., Matsumoto H., “Variable soft sphere molecular model for inverse-power-law or Lennard-Jones potential”, *Phys. Fluids A* **3**, 2459–2465 (1991).
9. Koura K., “Statistical inelastic cross-section model for the Monte Carlo simulation of molecules with discrete internal energy”, *Phys. Fluids A* **4**, 1782–1788 (1992).
10. Koura K., Matsumoto H., “Variable soft sphere molecular model for air species”, *Phys. Fluids A* **4**, 1083–1085 (1992).

Received: July 10, 2018

Revised: August 15, 2018

Accepted: September 27, 2018

Author's information:

Anna I. Bechina — anya_bechina@mail.ru

Elena V. Kustova — e.kustova@spbu.ru