

УДК 533.6.011.8

КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ТРОЙНЫХ СТОЛКНОВЕНИЯ МОЛЕКУЛ

Зея Мьо Мьинт

ФГОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет)»,
Москва, e-mail: zayyarmyomyint@gmail.com

В данной работе рассматриваются кинетические уравнения парных и тройных столкновения упругих молекул. Свойства газа с ощутимым влиянием тройных столкновений будут отличаться от обычных свойств из-за столкновения молекул между собой и с поверхностью твердого тела. Вероятность тройного столкновения мала по сравнению с парным столкновением.

Ключевые слова: кинетическое уравнение Больцмана, тройные столкновения, уравнение Лиувилля, потенциал Леннара-Джонса

KINETIC EQUATION FOR MODELLING OF THE TRIPLE COLLISIONS OF MOLECULES

Zay Yar Myo Myint

Moscow Institute of Physics and Technology (state university), Moscow,
e-mail: zayyarmyomyint@gmail.com

In this paper, consider the kinetic equations of pair and triple collisions of elastic molecules. Properties of the gas with a noticeable influence of triple collisions will differ from the usual properties due to the collision of molecules with each other and with the solid surface. The probability of a triple collision is small compared with pair collisions.

Keywords: kinetic Boltzmann's equation, triple collisions, Liouville equation, Lennard-Jones potential

Понятие об упругих столкновениях играет важную роль в физике, поскольку со столкновениями часто приходится иметь дело в физическом эксперименте в области атомных явлений, и обычные столкновения можно часто с достаточной степенью точности считать упругими [3, 9, 10]. Состояние газа определяется взаимодействием молекул между собой и с границами твердыми или жидкими телами. При взаимодействии частиц могут происходить различные процессы. Процесс столкновения сводится к изменению свойств частиц в результате взаимодействия. Законы сохранения позволяют достаточно просто устанавливать соотношения между различными физическими величинами при столкновении частиц.

Кинетическое уравнение столкновения молекул

Известное интегродифференциальное кинетическое уравнение Больцмана для парных столкновения имеет в виде [1, 5, 7]

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \bar{\xi} \nabla f = St f = \int (f' f'_1 - f f_1) \bar{g} b db d\varepsilon d\bar{\xi}_1.$$

$f(t, x, y, z, \xi_x, \xi_y, \xi_z)$ – функция распределения молекул по времени, координатам и скоростям, f', f'_1 – функции распределения, соответствующие скоростям молекулы после столкновения ξ' и ξ'_1 , \bar{g} – относительные скорости молекул при парных столкновениях $\bar{g} = \xi - \xi_1 = \xi' - \xi'_1$, b, ε – прицельное

расстояние и азимутальный угол при столкновениях частиц.

Рассмотрим определение скорости парных упругих столкновениях молекул. Столкновение молекул в совершенном газе являются парными, т. е. столкновении участвуют только две молекулы. Упругое столкновение определяется как столкновение, в котором не происходит обмена между поступательной и внутренней энергиями. Скорости двух молекул до столкновения в типичном парном столкновении можно обозначить через ξ_1 и ξ_2 , а после столкновения ξ'_1 и ξ'_2 .

В процессе столкновения должны сохраняться массы, импульс, энергии и момент инерции и означает, что

$$m_1 \bar{\xi}_1 + m_2 \bar{\xi}_2 = m_1 \bar{\xi}'_1 + m_2 \bar{\xi}'_2,$$

$$m_1 \bar{\xi}_1^2 + m_2 \bar{\xi}_2^2 = m_1 \bar{\xi}'_1{}^2 + m_2 \bar{\xi}'_2{}^2,$$

$$\frac{m_1 \bar{\xi}_1^2}{2} + \frac{m_2 \bar{\xi}_2^2}{2} = \frac{m_1 \bar{\xi}'_1{}^2}{2} + \frac{m_2 \bar{\xi}'_2{}^2}{2},$$

$$m_1 \bar{\xi}_1 \times \bar{r}_1 + m_2 \bar{\xi}_2 \times \bar{r}_2 = m_1 \bar{\xi}'_1 \times \bar{r}_1 + m_2 \bar{\xi}'_2 \times \bar{r}_2,$$

здесь m_1, m_2 – массы двух молекул. Значения относительной скорости между молекулами до и после столкновения можно определить так:

$$\bar{g} = \bar{\xi}_1 - \bar{\xi}_2, \bar{g}' = \bar{\xi}'_1 - \bar{\xi}'_2.$$

уравнения можно разрешить относительно ξ_1 и ξ_2 , скорости до столкновений могут быть выражены в виде

$$\bar{\xi}_1 = \bar{\xi}_m + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{g},$$

$$\bar{\xi}_2 = \bar{\xi}_m - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{g},$$

где скорости центр масса

$$\bar{\xi}_m = \frac{m_1 \bar{\xi}_1 + m_2 \bar{\xi}_2}{m_1 + m_2},$$

Скорости до столкновения относительно центра масс $\bar{\xi}_1 - \bar{\xi}_m$ и $\bar{\xi}_2 - \bar{\xi}_m$ показывают, что эти скорости параллельны в системе центра масс, и если молекулы являются точечными центрами сил, то сила между ними остается в плоскости, содержащей эти скорости. Столкновение, следовательно, происходит в плоскости, проходящей через начало системы центра масс. Так и скорости молекул после столкновения можно написать

$$\bar{\xi}'_1 = \bar{\xi}_1 + \bar{n} (\bar{n} \mathbf{g}),$$

$$\bar{\xi}'_2 = \bar{\xi}_2 - \bar{n} (\bar{n} \mathbf{g}),$$

$$\mathbf{g}^2 = |\bar{\xi}'_1 - \bar{\xi}'_2|^2 = \mathbf{g}'^2.$$

где \bar{n} – случайный единичный вектор

$$n_x = \sin \psi \cos \varphi, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi.$$

$$n_y = \sin \psi \sin \varphi, \quad 0 \leq \psi \leq \pi/2.$$

$$n_z = \cos \psi.$$

Следуя формализму Гиббса, рассматривают не одну систему, ансамбль систем в $6N$ мерном Γ -пространстве, распределённых в соответствии с N -частичной функцией распределения $f(t, \bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N, \bar{v}_1, \bar{v}_2, \dots, \bar{v}_N) = f_N$, имеющей смысл вероятности нахождения системы в момент времени t в точке $\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N, \bar{v}_1, \bar{v}_2, \dots, \bar{v}_N$ в окрестности $d\bar{r}_1, \dots, d\bar{r}_N, d\bar{v}_1, \dots, d\bar{v}_N$.

$$dW = f_N d\bar{r}_1 \dots d\bar{r}_N d\bar{v}_1 \dots d\bar{v}_N.$$

Подобный ансамбль описывается известным уравнением Лиувилля:

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} + \sum_{i=1}^N v_i \frac{\partial f_N}{\partial r_i} + \sum_{i \neq j} \sum_{i=1}^N \frac{F_{ij}}{m} \frac{\partial f_N}{\partial v_i} = 0,$$

$$F_{ij} = \nabla U_{ij}.$$

И вот с этого момента уравнение Лиувилля и все последующие кинетические уравнения, следующие из цепочки Боголюбова, включая последнее её звено – уравнение Больцмана, имеют вероятностную природу. И хотя уравнение проще системы уравнения эволюции, оно учитывает N ча-

стичные столкновения молекул и также чрезвычайно сложно для практического анализа. Переход на менее детальный уровень описания связан с дальнейшим огрублением описания системы с помощью s -частичных функций распределения $f_s = \int f_N d\bar{r}_{s+1} \dots d\bar{r}_N d\bar{v}_{s+1} \dots d\bar{v}_N$, определяющих вероятность одновременного обнаружения s частиц независимо от состояния остальных $N-s$ частиц.

Следуя идеям Боголюбова, получают цепочку зацепляющихся уравнений:

$$\frac{\partial f_s}{\partial t} + \sum_{i=1}^s v_i \frac{\partial f_s}{\partial r_i} + \sum_{i=1}^s \sum_{j=1}^s \frac{F_{ij}}{m} \frac{\partial f_s}{\partial v_i} =$$

$$= - \sum_{i=1}^s (N-s) \frac{\partial}{\partial v_i} \int \frac{F_{ij}}{m} f_{s+1} d\bar{r}_{s+1} d\bar{v}_{s+1},$$

для двойных столкновений можно написать в виде

$$\frac{\partial f_2}{\partial t} + \sum_{i=1}^2 v_i \frac{\partial f_2}{\partial r_i} + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \frac{F_{ij}}{m} \frac{\partial f_2}{\partial v_i} =$$

$$= - \sum_{i=1}^2 (N-2) \frac{\partial}{\partial v_i} \int \frac{F_{ij}}{m} f_{2+1} d\bar{r}_{2+1} d\bar{v}_{2+1}$$

и для тройных

$$\frac{\partial f_3}{\partial t} + \sum_{i=1}^3 v_i \frac{\partial f_3}{\partial r_i} + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \frac{F_{ij}}{m} \frac{\partial f_3}{\partial v_i} =$$

$$= - \sum_{i=1}^3 (N-3) \frac{\partial}{\partial v_i} \int \frac{F_{ij}}{m} f_{3+1} d\bar{r}_{3+1} d\bar{v}_{3+1}.$$

Вплоть до одночастичной функции распределения $f_1 = f(t, \bar{r}, \bar{\xi})$ газа Больцмана с учётом лишь парных столкновений:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \bar{\xi} \frac{\partial f}{\partial \bar{r}} + \frac{F_{12}}{m} \frac{\partial f}{\partial \bar{\xi}} = - \frac{\partial}{\partial \bar{\xi}} \int \frac{F_{12}}{m} f_2 d\bar{r}_1 d\bar{\xi}_1.$$

Следуя Больцману, будем считать молекулы сферически симметричными, и принимая гипотезу молекулярного хаоса $f_2(t, \bar{r}, \bar{v}_1, \bar{v}_2) = f_1(t, \bar{r}, \bar{v}_1) f_1(t, \bar{r}, \bar{v}_2)$, и приходим к уравнению Больцмана.

С учётом статистической независимости частиц перед столкновением решение уравнения есть [4]

$$f_3(t, \tau_1, \tau_2, \tau_3) = f_1(t_0, \tau_{10}) f_1(t_0, \tau_{20}) f_1(t_0, \tau_{30}).$$

где $\tau_{a0} = \tau_{a0}(t, t_0, \tau_1, \tau_2, \tau_3)$ – значения координат и импульсов, которые частиц должны иметь в момент t_0 для того, чтобы к моменту t попасть в заданные точки τ_1, τ_2, τ_3 фазового пространства.

Теперь перейдя от функций f_1 к функциям $f = N f_1$, найдем кинетическое уравнение в виде

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \bar{\xi} \nabla f = S_{t_2} f + S_{t_3} f,$$

где

$$S_{t_2} f(t, \tau_1) = \int \frac{\partial F_{12}}{m} \frac{\partial}{\partial \xi} \{S_{12} f(t, \tau_1) f(t, \tau_2)\} dt_2,$$

$$S_{t_3} f(t, \tau_1) = \frac{1}{N} \int \frac{F_{12}}{m} \frac{\partial}{\partial \xi} \{R_{123} f(t, \tau_1) f(t, \tau_2) f(t, \tau_3)\} dt_2 dt_3.$$

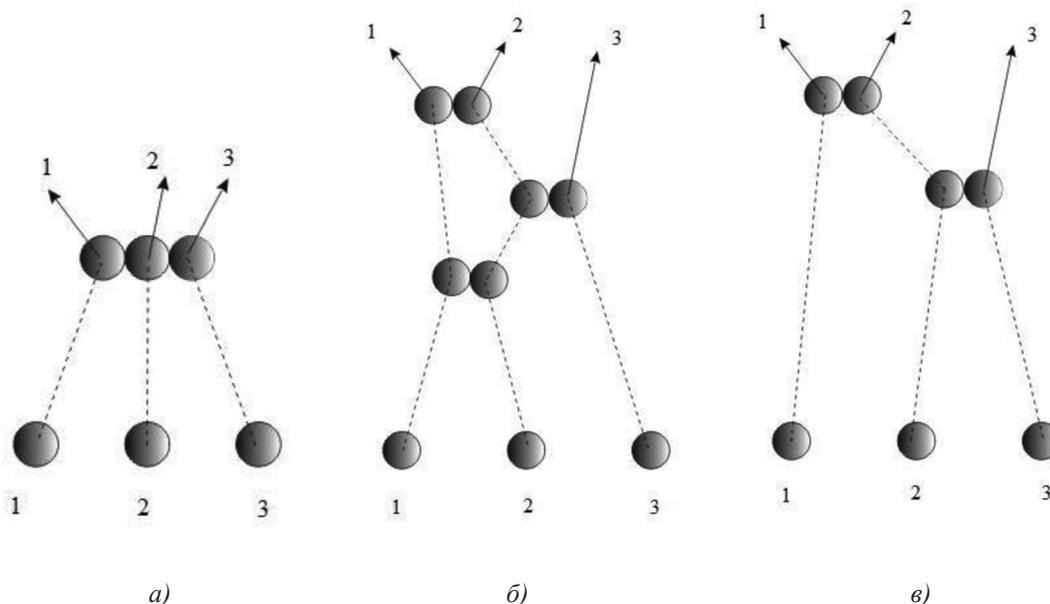


Рис. 1. Основные траектории частиц тройных столкновений молекул

Первый из этих интегралов есть интеграл двойных, а второй – тройных столкновений. Здесь S_{12} и R_{123} – некоторые операторы. Рассмотрим несколько процессов столкновений, учитываемых интегралом. Прежде всего, оператор R_{123} обращается в нуль, если хотя бы одна частица не взаимодействует с остальными. В число процессов, для которых $R_{123} \neq 0$, входят не только тройные столкновения, но и совокупности нескольких двойных. Посмотрим несколько видов столкновений.

На рис. 1, а изображено, что три частицы одновременно вступают в «сферу взаимодействия». Но оператор R_{123} отличен от нуля также и для таких процессов «тройных взаимодействий», которые сводятся к трем последовательным двойным столкновениям, причем одна из пар частиц сталкивается между собой дважды, такого процесса изображено на рис. 1, б. Более того, оператором R_{123} учитываются также и случаи, когда одно (или более) из трех столкновений является «воображаемым», т.е. возникающим, лишь если не учитывать влияния на траекторию частиц какого-либо из реальных столкновений, который изображен на рис. 1, в.

В процессе тройных столкновений должны сохраняться массы, импульс, энергии и момент инерции [2, 6].

$$m_1 \bar{\xi}_1 + m_2 \bar{\xi}_2 + m_3 \bar{\xi}_3 = m_1 \bar{\xi}'_1 + m_2 \bar{\xi}'_2 + m_3 \bar{\xi}'_3,$$

$$m_1 \bar{\xi}_1^2 + m_2 \bar{\xi}_2^2 + m_3 \bar{\xi}_3^2 = m_1 \bar{\xi}'_1{}^2 + m_2 \bar{\xi}'_2{}^2 + m_3 \bar{\xi}'_3{}^2,$$

$$\begin{aligned} & \frac{m_1 \bar{\xi}_1^2}{2} + \frac{m_2 \bar{\xi}_2^2}{2} + \frac{m_3 \bar{\xi}_3^2}{2} = \\ & = \frac{m_1 \bar{\xi}'_1{}^2}{2} + \frac{m_2 \bar{\xi}'_2{}^2}{2} + \frac{m_3 \bar{\xi}'_3{}^2}{2}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & m_1 \bar{\xi}_1 \times \bar{r}_1 + m_2 \bar{\xi}_2 \times \bar{r}_2 + m_3 \bar{\xi}_3 \times \bar{r}_3 = \\ & = m_1 \bar{\xi}'_1 \times \bar{r}_1 + m_2 \bar{\xi}'_2 \times \bar{r}_2 + m_3 \bar{\xi}'_3 \times \bar{r}_3. \end{aligned}$$

Скорости частиц после тройных столкновений имеет вид

$$\bar{\xi}'_1 = \bar{\xi}_1 + \bar{n} (\bar{n} \cdot \bar{g}), \quad \bar{\xi}''_1 = \bar{\xi}'_1 + \bar{n} (\bar{n} \cdot \bar{g}),$$

$$\bar{\xi}'_2 = \bar{\xi}_2 - \bar{n} (\bar{n} \cdot \bar{g}), \quad \bar{\xi}''_2 = \bar{\xi}'_2 - \bar{n} (\bar{n} \cdot \bar{g}),$$

$$\bar{\xi}'_3 = \bar{\xi}_3 - \bar{n} (\bar{n} \cdot \bar{g}), \quad \bar{\xi}''_3 = \bar{\xi}'_3 - \bar{n} (\bar{n} \cdot \bar{g}).$$

Скоростное отношение до и после столкновения равны

$$g^2 = |\bar{\xi}_1 - \bar{\xi}_2| = |\bar{\xi}_3 - \bar{\xi}_1| = g'^2.$$

Рассмотрим нескольких результатов, полученных из функции распределения молекул. Число частиц использовал 9×10^5 в этой сосуде. Из графиков ясно, что скорости молекул до и после столкновения совпадали. На рис. 2 а, б, в показаны скорости молекул до столкновения и на рис. 3 а, б, в после столкновения.

Заключение

Тройное столкновение может иметь место, когда молекула столкнется с парной молекулой [11–14]. Упругое столкновение определяется как столкновение, в котором не происходит обмена между поступа-

тельной и внутренней энергиями. Хотя потенциал Леннарда-Джонса и используется при моделировании жидкости и твердых тел, строго говоря, взаимодействие молекул при больших плотностях уже не является парным. В конденсированных средах на рассматриваемую пару молекул влияют молекулы окружения. Так было найдено, что для твердого аргона вклад в энергию от тройных взаимодействий может достигать 10 процентов [8]. Однако, учет тройных взаимодействий вычислительно слишком дорог, поэтому обычно довольствуются неким эффективным парным потенциалом, где параметры ϵ и σ отличаются от таковых для разреженных газов.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (Проект № 14-11-00709).

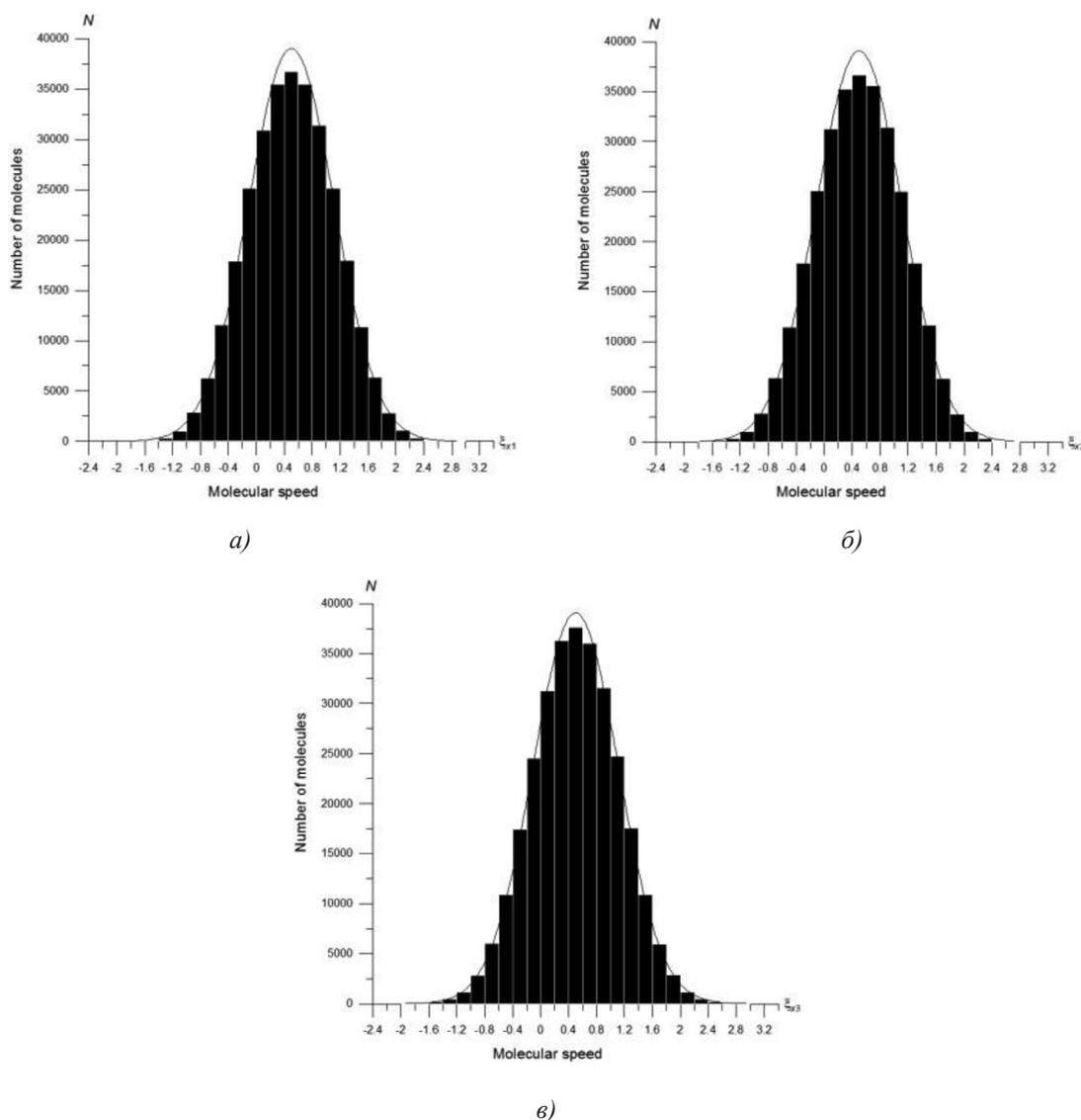


Рис. 2. Распределение скорости молекул до столкновения

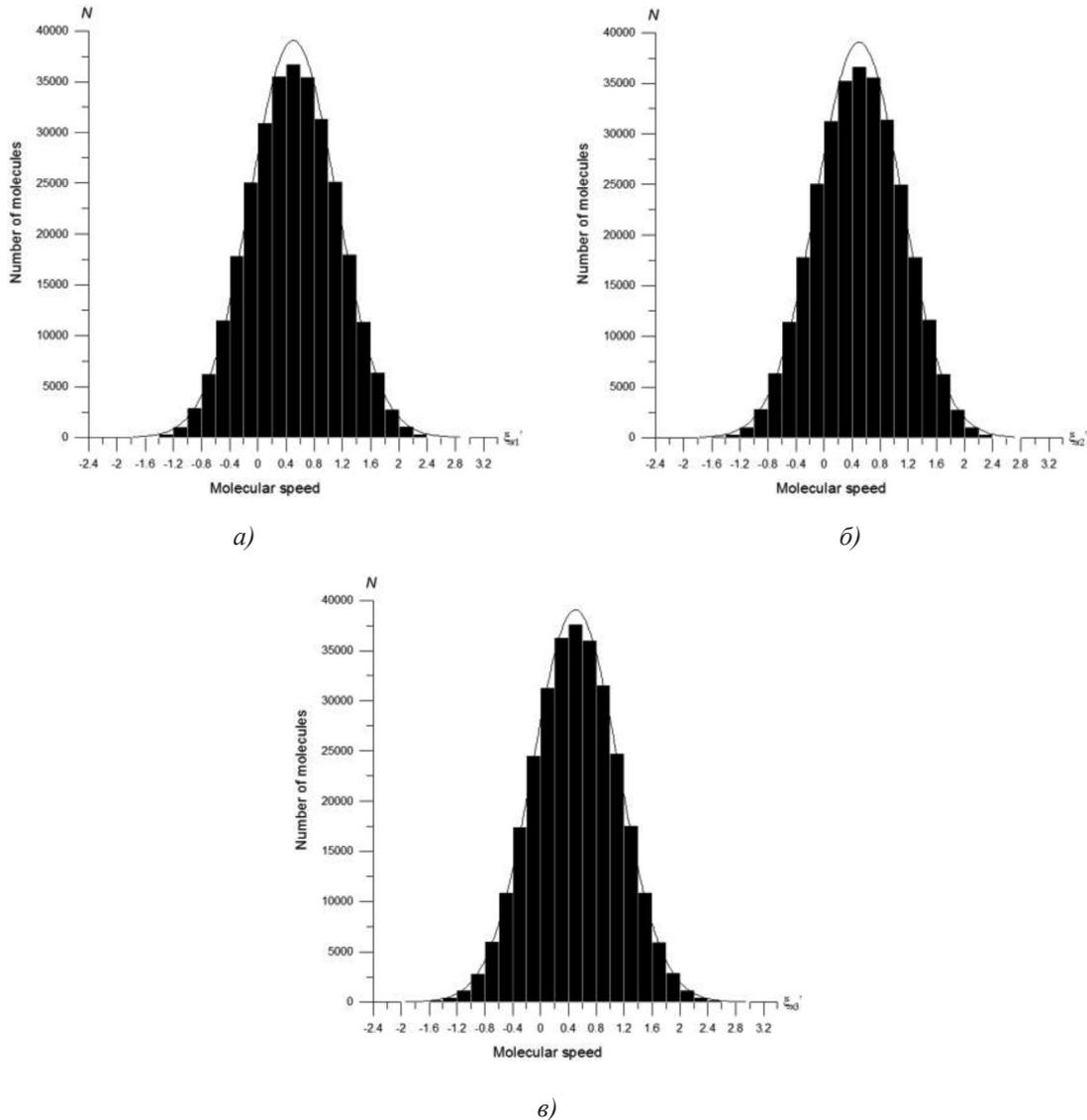


Рис. 3. Распределение скорости молекул после столкновения

Список литературы

1. Белоцерковский О.М., Хлопков Ю.И. Методы Монте-Карло в механике жидкости и газа. – М.: Азбука, 2008. – 330 с.
2. Зей Мью Мьинт, Чжо Зин. О тройных столкновениях молекул // Труды 52-й научной конференции МФТИ. – Жуковский, 2009. – С. 156–158.
3. Коган М. Н. Динамика разреженного газа. – М.: Наука, 1967.
4. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. – М.: Физматлит. – 2002. – 536 с.
5. Хлопков Ю.И. Статистическое моделирование в вычислительной аэродинамике. – М.: Азбука, 2006. – 158 с.
6. Хлопков Ю.И., Хлопков А.Ю., Зей Мью Мьинт Моделирование процессов тройных столкновений молекул // Материалы 12-ой научной международной конференции «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидродинамики», Журнал «Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии», Алупшта, 2014 (22–28 сентября). – № 1 (14). – С. 23–29.
7. Хлопков Ю.И., Чернышев С.Л., Зей Мью Мьинт, Хлопков А.Ю. Введение в специальность II. Высокоскоростные летательные аппараты. – М.: МФТИ, 2013. – 192 с.
8. Axilord B. M., Teller E. Interaction of the van der Waals' type between three atoms. J. Chem. Phys. 11, 1943. – P. 299–300
9. Belotserkovskii O.M., Khlopkov Yu.I. Monte Carlo Methods in Mechanics of Fluid and Gas, World Scientific Publishing Co. New Jersey, London, Singapore, Beijing, Hong Kong, 2010.
10. Bird G.A. Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows. – Oxford: Clarendon Press, 1994.
11. Khlopkov Yu.I, Khlopkov A.Yu., Zay Yar Myo Myint Modelling of processes of triple collisions of molecules // International Research and Practical Conference «Science, education and technology: results of 2013», Donetsk, Ukraine, 2013. – P. 49–54.
12. Khlopkov Yu.I., Zay Yar Myo Myint, Khlopkov A.Yu. The triple collisions of molecules // Physical Chemistry: An Indian journal, India, 2014. – Vol. 9, Issue 4. – P. 137–140.
13. Khlopkov Yu.I., Khlopkov A.Yu., Zay Yar Myo Myint Processes of triple collisions of molecules // Abstract book of 29th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, Xian, China. – 2014 (July 13–18). – P. 222–223.
14. Khlopkov Yu.I., Khlopkov A.Yu., Zay Yar Myo Myint Kinetic equations for the triple collisions of molecules // Materials of the international conference «Fundamental researches», Dominican Republic, International journal of experimental education, 2014 (13–22 April). № 6. – P. 40.