

О ВОЗМОЖНОСТИ КЛАССИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ КИНЕТИКИ ГАЗОВ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ВО ВНЕШНИХ ПОЛЯХ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

С.А. Мягков

УДК 541.10

В рамках классической теории, позволяющей учитывать эффекты нестационарности, выведены доступные для аналитического исследования кинетические уравнения для некоторого класса модельных молекул, позволяющие описывать поведение газов с учетом колебательных, поступательных и вращательных степеней свободы молекул.

Строгая кинетическая теория многоатомных газов с учетом внутренних степеней свободы молекул должна корректно учитывать квантовые эффекты. Однако из-за больших математических трудностей квантового подхода наибольшее распространение получил полуклассический метод, или метод балансных уравнений, позволяющий благодаря своей относительной математической простоте (по сравнению с классическим и квантовым подходами) отчасти учитывать как некоторые квантовые, так и "чисто классические" эффекты. Вместе с тем, этот метод имеет и ряд существенных недостатков: 1) при его использовании обычно не учитываются недиагональные элементы матрицы плотности, что, например, при наличии переменного внешнего поля может привести к потере информации об объективно существующих физических (как квантовых, так и классических) эффектах [2, 3]; 2) использование данного метода требует обоснования, в литературе почти не обсуждавшегося (см. [4] и цитируемую там литературу).

В этой связи приобретает интерес классическое описание на основе первых принципов кинетики молекул с учетом внутренних степеней свободы. При использовании такого подхода имеется возможность полного учета, по крайней мере, классических эффектов и корректного вывода используемых уравнений. Кроме того, классическое описание является асимптотически точным при $\hbar \rightarrow 0$, чего нельзя сказать о балансных уравнениях. Поэтому классический подход превосходит [2] привычную форму полуклассической теории, развиваемой в терминах населенностей уровней, даже если в последней вероятности переходов вычисляются совершенно точно.

Для описания кинетики разреженных газов, состоящих из бесструктурных частиц с центральным взаимодействием, чаще всего используется уравнение Больцмана. В случае же сложных молекул формальная запись кинетического уравнения для многочастичной функции распределения таких молекул по аналогии с уравнением Больцмана может оказаться ошибочной. В данной работе указан довольно обширный класс смесей газов многоатомных молекул, поведение которых может быть последовательно описано с помощью кинетического уравнения, аналогичного уравнению Больцмана. Обзор ранее принимавшихся в этом направлении попыток содержится, например, в [1].

Рассмотрим следующую модель. В буферном газе, состоящем из N' бесструктурных частиц радиуса r и массы μ , имеется небольшая примесь N молекул, возбуждаемых колебательно и вращательно внешним полем. Примесная молекула состоит из k сферических оболочек (их радиусы могут быть неодинаковыми), произвольно расположенных одна относительно другой. Потенциальная энергия взаимодействия оболочек зависит только от их взаимного расположения. Концентрация примесных молекул предполагается настолько малой, что столкновениями между примесными частицами можно пренебречь. Наиболее существенное предположение состоит в том, что взаимодействие буферной молекулы с примесной происходит за время, много меньшее характерных времен внутренних движений в примесных молекулах, а оболочки, из которых состоят последние, являются жесткими и упругими.

Поведение такой системы описывается уравнением Лиувилля

$$\partial\varphi/\partial t + [H, \varphi] = 0$$

с гамильтонианом

$$H = \sum_{i=1}^N \left[\sum_{s=1}^k \left(\frac{\vec{p}_{i,s}^2}{2m_s} + U_i \right) + \sum_{s=1}^k \sum_{j=1}^{N'} \Phi_{i,j}^s \right] + \sum_{j=1}^{N'} \left(\sum_{j' \neq j} \Psi_{jj'} + \frac{\vec{P}_j^2}{2\mu} \right),$$

где индекс i нумерует примесные молекулы, s нумерует атомы оболочки примесной молекулы, а j — буферные молекулы; $\Phi_{i,j}^s$ — потенциальная энергия взаимодействия s -ой оболочки i -ой примесной частицы с j -ой буферной; $\Psi_{jj'}$ — потенциальная энергия взаимодействия j -ой и j' -ой буферных молекул; U_i — потенциальная энергия взаимодействия атомов i -ой молекулы между собой и с внешними полями.

Отсюда с помощью стандартных рассуждений [5] можно получить цепочку зацепляющихся уравнений, аналогичную цепочке БГКИ, которая при пренебрежении взаимодействиями трех и более молекул имеет вид:

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \sum_{s=1}^k \left(\frac{\vec{p}_{1,s}}{m_s} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_{1,s}} - \frac{\partial U_1}{\partial \vec{r}_{1,s}} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_{1,s}} \right) \right] \varphi_{1,0} =$$

$$= \frac{N'}{V} \sum_{s=1}^k \int \frac{\partial \Phi_{1,l}^s}{\partial \vec{r}_{1,l}} \frac{\partial \varphi_{1,l}}{\partial \vec{p}_{1,l}} dx_1, \quad (1)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \sum_{s=1}^k \left(\frac{\vec{p}_{1,s}}{m_s} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_{1,s}} - (\vec{F}_{1,s} + \frac{\partial U_1}{\partial \vec{r}_{1,s}}) \frac{\partial}{\partial \vec{p}_{1,s}} - \frac{\partial \Phi_{1,l}^s}{\partial \vec{r}_{1,s}} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_{1,s}} - \right. \right.$$

$$\left. - \frac{\partial \Phi_{1,l}^s}{\partial \vec{r}_1} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} \right) + \frac{\vec{p}_1}{\mu} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} \Big| \varphi_{1,l} \Big| = \left[\frac{\partial}{\partial t} + \sum_{s=1}^k \left(\frac{\vec{p}_{1,s}}{m_s} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_{1,s}} - \right. \right.$$

$$\left. - \left(\frac{\partial U_1}{\partial \vec{r}_{1,s}} + \vec{F}_{1,s} \right) \frac{\partial}{\partial \vec{p}_{1,s}} \right) + \frac{\vec{p}_1}{\mu} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} - \vec{F}_1 \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} \Big| \varphi_{1,0} \varphi_{0,1} \Big|,$$

где

$$\varphi_{n,q}(X_1, X_2, \dots, X_n, x_1, \dots, x_q) = V^{n+q} \int \varphi dX_{n+1} \dots dX_N dx_{q+1} \dots dx_{N'},$$

$$x_q = (\vec{p}_q, \vec{r}_q), X_n = (X_n^1, X_n^2, \dots, X_n^k), X_n^s = (\vec{p}_{n,s}, \vec{r}_{n,s}),$$

$$\vec{F}_{1,s} = \frac{N'}{V} \int \frac{\partial \Phi_{1,l}^s}{\partial \vec{r}_{1,s}} \varphi_{0,l} dx_1,$$

$$\vec{F}_1 = \frac{N}{V} \sum_{s=1}^k \int \frac{\partial \Phi_{1,l}^s}{\partial \vec{r}_1} \varphi_{1,0} dX_1.$$

Поскольку $N' \gg N$, функция $\varphi_{0,1}$ может считаться заданной, и (1), (2) образуют замкнутую систему уравнений для $\varphi_{1,0}, \varphi_{1,1}$.

Используя предположение о мгновенности процессов столкновений (и именно благодаря ему), из этих уравнений нелегко получить уравнение для $\varphi_{1,0}$ — функции распределения примесных молекул (5/):

$$\frac{\partial \varphi_{1,0}}{\partial t} + [H_1, \varphi_{1,0}] = \frac{N'}{V} \sum_{s=1}^k \int d\vec{p}_1 \int R_1^2 d^2 n_{01} (\vec{n}_{01}, \frac{\vec{p}_{1,s}}{m_s} - \frac{\vec{p}_1}{\mu}) \times$$

$$\times [\varphi_{1,0}(\vec{p}_{1,l}; \vec{r}_{1,l}; \dots; \vec{p}_{1,s}; \vec{r}_{1,s}; \dots; \vec{p}_{1,k}; \vec{r}_{1,k}) \varphi_{0,1}(\vec{p}_1) -$$

$$- \varphi_{1,0}(\vec{p}_{1,l}; \vec{r}_{1,l}; \dots; \vec{p}_{1,k}; \vec{r}_{1,k}) \varphi_{0,1}(\vec{p}_1)], \quad (3)$$

где H_1 — гамильтониан примесной молекулы, волной помечены импульсы частиц после удара.

Уравнение (3) допускает различные обобщения. Например, если буферные молекулы также имеют сложную внутреннюю структуру описанного выше типа, кинетическое уравнение для примесных частиц имеет вид:

$$\frac{\partial \varphi_{1,0}}{\partial t} + [H_1, \varphi_{1,0}] = \frac{N'}{V} \sum_{s=1}^{k'} \sum_{s'=1}^{k'} \int (R_s + R_{s'})^2 |(\vec{n}_0, \frac{\vec{p}_{1,s}}{m_s} - \frac{\vec{p}'_{1,s'}}{\mu_{s'}})| \times \\ \times \left\{ \varphi_{1,0}(\vec{p}_{1,s}) \varphi_{0,1}(\vec{p}'_{1,s'}) - \varphi_{1,0}(\vec{p}_{1,s}) \varphi_{0,1}(\vec{p}'_{1,s'}) \right\} d^2 n_0 \times \\ \times dx_1^1 \dots dx_1^{s'-1} dx_1^{s'+1} \dots dx_1^{k'} dp'_{1,s'}$$
(4)

где штрихом помечены переменные, относящиеся к буферным молекулам (другие примеры см. в /2, 3/). Уравнения такого типа могут быть в частных случаях исследованы аналитически, например, с помощью сведения их к уравнениям типа Фоккера — Планка. Однако их использование может быть затруднено в случае возможности "многократных" и т.п. столкновений /2,3/.

Отметим, что с помощью уравнений (3), (4) можно описывать кинетику молекул с учетом одновременно колебательных, вращательных и поступательных степеней свободы, наличия внешних полей и отличных от нуля недиагональных элементов матрицы плотности. Например, в /2, 3/ с помощью аналогичных уравнений исследовался основанный на нестационарности механизм селективной диффузии, не учитывавшийся ранее при использовании полуклассического подхода. В работах /3, 6/ обсуждается возможность довольно необычного влияния нестационарности на процессы V-T обмена: перекачка энергии из поступательных степеней свободы в колебательные или отсутствие релаксации дополнительного колебательного возбуждения, создаваемого когерентным внешним полем.

Поступила в редакцию 20 июня 1985 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М., Мир, 1976.
2. Мягков С.А., Сазонов В.Н. Препринт ФИАН № 143, М., 1984.
3. Мягков С.А. Препринт ФИАН № 144, М., 1984.
4. Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М., Наука, 1980.
5. Климонтович Ю.Л. Статистическая физика. М., Наука, 1982.
6. Мягков С.А., Сазонов В.Н. ДАН СССР, 263, № 4, 865 (1982).