

В. Б. НЕМЦОВ, Л. А. РОТТ, В. С. ВИХРЕНКО

КИНЕТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ДЛЯ СИСТЕМ  
С ВРАЩАТЕЛЬНЫМИ СТЕПЕНЯМИ СВОБОДЫ

(Представлено академиком АН БССР Ф. И. Федоровым)

Последние годы отмечены возросшим интересом к явлениям, связанным с внутренними степенями свободы сплошной среды. Представляется необходимым провести статистическое рассмотрение таких систем, что позволит дать последовательное обоснование вводимых феноменологических соотношений, а также получить новые результаты.

В данной работе проводится обобщение статистического метода условных распределений <sup>(1)</sup> на системы с вращательными степенями свободы. В качестве приложения дано статистическое обоснование уравнения для внутреннего момента импульса сплошной среды.

Рассмотрим замкнутую систему из несферических молекул. Ограничиваясь учетом трансляционных и вращательных степеней свободы, задаем состояние отдельной молекулы радиусом-вектором  $\mathbf{q}$  ее центра инерции, сопряженным импульсом  $\mathbf{p}$ , переменными  $\alpha_i$ , определяющими ориентацию частиц, и собственным моментом импульса  $\mathbf{s}$ . Для удобства набор координат  $\alpha_i$  обозначим через  $\vec{\alpha}$ . Предполагается, что взаимодействие молекул характеризуется парным потенциалом, зависящим от расстояния между их центрами инерции и от взаимной ориентации молекул (нецентральные силы).

В дальнейшем ограничимся функциями  $F_{11}$  и  $F_{11}^{(1)}$  (так называемое приближение  $F_{11}$ ). Функция  $F_{11}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \vec{\alpha}, \mathbf{s}, t)$  выражает плотность вероятности того, что в избранной ячейке  $v_1$  в момент времени  $t$  находится одна молекула, состояние которой описывается переменными близкими к  $(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \vec{\alpha}, \mathbf{s})$ , а остальные молекулы распределены так, что в любой другой ячейке можно встретить не более одной частицы. Функцией  $F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \vec{\alpha}, \mathbf{s}, \mathbf{q}', \mathbf{p}', \vec{\alpha}', \mathbf{s}', t)$  определяется плотность вероятности того, что в избранной ячейке  $v_1$  в момент времени  $t$  находится одна произвольная молекула в состоянии близком к  $(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \vec{\alpha}, \mathbf{s})$ , в ячейке  $v_1$  — вторая молекула в состоянии около  $(\mathbf{q}', \mathbf{p}', \vec{\alpha}', \mathbf{s}')$ , а в остальных ячейках можно обнаружить не более как по одной частице.

Рассмотрим вывод определяющего уравнения для кинетической функции  $F_{11}$ . Как обычно, исходным уравнением является уравнение Лиувилля, которое представим в виде

$$\frac{\partial D_N}{\partial t} + \sum_{k=1}^N \frac{\mathbf{p}_k}{m} \frac{\partial D_N}{\partial \mathbf{q}_k} + \sum_{k=1}^N \frac{d\vec{\alpha}_k}{dt} \frac{\partial D_N}{\partial \vec{\alpha}_k} + \sum_{k \neq j} \mathbf{F}_{kj} \frac{\partial D_N}{\partial \mathbf{p}_k} + \sum_{k \neq j} \mathbf{M}_{kj} \frac{\partial D_N}{\partial \mathbf{s}_k} = 0. \quad (1)$$

Здесь  $D_N$  — функция распределения для всей системы,  $N$  — число частиц,  $m$  — масса молекулы,  $\mathbf{F}_{kj}$  и  $\mathbf{M}_{kj}$  — сила и момент пары сил межмолекуляр-

ного взаимодействия, приложенные к молекуле с номером  $k$  со стороны  $j$ -й молекулы.

Учитывая определение функции распределения

$$F_{11}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \vec{\alpha}, \mathbf{s}, t) = N! \int_{v_2} d\mathbf{q}_2 \int_{v_3} d\mathbf{q}_3 \dots \int_{v_N} d\mathbf{q}_N \int D_N d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{p}_N d\vec{\alpha}_2 \dots d\vec{\alpha}_N ds_2 \dots ds_N, \quad (2)$$

проинтегрируем уравнение (1) по переменным  $\mathbf{q}_2, \mathbf{p}_2, \vec{\alpha}_2, \mathbf{s}_2, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_N, \vec{\alpha}_N, \mathbf{s}_N$  так, чтобы в каждой молекулярной ячейке нельзя было одновременно встретить две или больше молекул. Применяя обычные преобразования (2), получим уравнение для кинетической функции  $F_{11}$

$$\frac{\partial F_{11}}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial F_{11}}{\partial \mathbf{q}} + \vec{\alpha} \frac{\partial F_{11}}{\partial \vec{\alpha}} = - \iiint \iiint F \frac{\partial F_{11}^{(1)}}{\partial \mathbf{p}} d\mathbf{p}' d\vec{\alpha}' ds' d\mathbf{q}' - \iiint \iiint \mathbf{M} \frac{\partial F_{11}^{(1)}}{\partial \mathbf{s}} d\mathbf{p}' d\vec{\alpha}' ds' d\mathbf{q}' \quad (\mathbf{q}' \subset V - v_1), \quad (3)$$

где  $\mathbf{F}(\mathbf{r}, \vec{\alpha}, \vec{\alpha}')$  и  $\mathbf{M}(\mathbf{r}, \vec{\alpha}, \vec{\alpha}')$  относятся к молекуле в состоянии  $(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \vec{\alpha}, \mathbf{s})$ ;  $\vec{\alpha} \frac{\partial}{\partial \vec{\alpha}} = \sum_i \alpha_i \frac{\partial}{\partial \alpha_i}$ ,  $\mathbf{r} = \mathbf{q}' - \mathbf{q}$ .

Для сплошных сред с вращательными степенями свободы частиц и асимметричным тензором напряжений особое значение имеет уравнение момента импульса (кинетического момента).

Для вывода закона сохранения момента импульса используем ранее развитую методику (см., напр., (3)). Среднее значение некоторой функции динамических переменных и времени  $\varphi(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \vec{\alpha}, \mathbf{s}, t)$  определяется равенством

$$\langle \varphi \rangle = \frac{1}{n} \int \varphi F_{11} dg, \quad (4)$$

где  $n(\mathbf{q}, t) = \int F_{11} dg$  — плотность числа частиц,  $dg = dpdad\mathbf{s}$ . Плотность вещества  $\rho = mn$ . Отметим, что здесь и ниже в определении средних значений имеется в виду также усреднение по координате  $\mathbf{q}$  в пределах ячейки.

Умножая уравнение (3) на  $\varphi$  и интегрируя по  $dg$ , получим уравнение переноса величины  $\varphi$

$$\frac{\partial}{\partial t} (n \langle \varphi \rangle) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \left( \frac{n}{m} \langle \varphi \mathbf{p} \rangle \right) = K\varphi, \quad (5)$$

причем

$$K\varphi = \int \left( \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{q}} + \vec{\alpha} \frac{\partial \varphi}{\partial \vec{\alpha}} \right) F_{11} dg + \iiint \left( \mathbf{F} \frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{p}} + \mathbf{M} \frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{s}} \right) F_{11}^{(1)} dg dg' d\mathbf{q}' \quad (dg' = d\mathbf{p}' d\vec{\alpha}' ds').$$

Подставим в уравнение (5)

$$\varphi = s_i - l_i + e_{ijk} q_j (p_k - m u_k),$$

где  $l = \frac{1}{n} \int s F_{11} dg$  — среднее значение собственного момента импульса молекулы,  $e_{ijk}$  — тензор Леви—Чивита,  $\mathbf{u}(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{\rho} \int \mathbf{p} F_{11} dg$  — средняя ско-

рость частиц (макроскопическая скорость течения). Обозначим через  $\mathbf{b} = \mathbf{s} - 1$  относительный момент импульса молекулы.

Продельвая несложные преобразования, найдем, что

$$\begin{aligned} \rho \frac{dL_i}{dt} + \rho e_{ijk} q_j \frac{du_k}{dt} + \frac{\partial}{\partial q_k} \rho \left\langle b_i \left( \frac{p_k}{m} - u_k \right) \right\rangle - \\ - \frac{\partial}{\partial q_k} (e_{ijm} q_j \Pi_{mk}^{\text{кин}}) = \iiint e_{ijk} q_j F_k F_{11}^{(1)} dg dg' dq' + \\ + \iiint M_i F_{11}^{(1)} dg dg' dq'. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь  $L_i = \frac{l_i}{m}$  — массовая плотность внутреннего момента импульса среды, связанного с вращением ее частиц;

$$\Pi_{ik}^{\text{кин}} = -\rho \left\langle \left( \frac{p_i}{m} - u_i \right) \left( \frac{p_k}{m} - u_k \right) \right\rangle$$

есть кинетическая часть тензора напряжений, определяемая трансляционным тепловым движением молекул.

Для дальнейшего преобразования интегралов в (6) совершим, следуя Грину (4), переход к новым переменным  $\mathbf{r} = \mathbf{q}' - \mathbf{q}$ ,  $\mathbf{R} = \frac{1}{2}(\mathbf{q} + \mathbf{q}')$  и представим функцию  $F_{11}^{(1)}$  в виде  $F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = F_{11}^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ . Подставляя в интеграл

$$\int_{v_1} \int_{V-v_1} e_{ijk} q_j F_k F_{11}^{(1)} dq' dq \quad (7)$$

(интегрирование по  $d\mathbf{g}$  и  $d\mathbf{g}'$  подразумевается и для простоты в явном виде не записывается) разложение функции  $F_{11}$  в ряд Тейлора по переменной  $\mathbf{R} = \mathbf{q} + \frac{1}{2}\mathbf{r}$  в окрестности точки  $\mathbf{R} = \mathbf{q}$

$$F_{11}^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = F_{11}^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{q}) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left( \frac{1}{2} \mathbf{r} \nabla_{\mathbf{R}} \right)^n F_{11}^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{q}),$$

приведем (7) к виду

$$\begin{aligned} \int_{v_1} \int_{V-v_1} e_{ijk} q_j F_k F_{11}^{(1)} dr d\mathbf{R} = \int_{v_1} \int_{V-v_1} e_{ijk} q_j F_k F_{11}^{(1)} dr dq + \\ + \int_{v_1} \nabla_{\mathbf{R}} e_{ijk} q_j \left[ \int_{V-v_1} \frac{1}{2} \mathbf{r} F_k \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left( \frac{1}{2} \mathbf{r} \nabla_{\mathbf{R}} \right)^{n-1} F_{11}^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{q}) dr \right] d\mathbf{R}. \end{aligned}$$

Последний интеграл по переменной  $\mathbf{R}$  преобразуем по формуле Гаусса — Остроградского и положим затем  $\mathbf{R} = \mathbf{q}$ . Тогда исходный интеграл (7) можно представить в форме

$$\rho \int_{v_1} e_{ijk} q_j f_k dq + \int_{\sigma} e_{ijk} q_j \Pi_{km} n_m d\sigma,$$

где  $\sigma$  — поверхность, ограничивающая объем  $v_1$ ,  $n$  — единичный вектор нормали к этой поверхности,

$$f_k = \frac{1}{\rho} \int_{V-v_1} \iiint F_k F_{11}^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{q}) dr dg dg'$$

плотность массовой силы,

$$\Pi_{km}^{\text{пот}} = \frac{1}{2} \int \int_{V-v_1} F_k x_m \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left( \frac{1}{2} r \nabla_R \right)^{n-1} F_{11}^{(1)}(r, \mathbf{q}) dr dg dg'$$

потенциальная часть тензора напряжений.

В случае слабой неоднородности можно в сумме ограничиться первым членом. Тогда для центральных сил межмолекулярного взаимодействия с потенциалом  $\Phi(r)$  приходим к известному выражению для тензора напряжений <sup>(3)</sup>

$$\Pi_{ik} = -\rho \langle v_i v_k \rangle + \frac{1}{2} \int_{V-v_1} \frac{\Phi'(r)}{r} x_i x_k F_{11}^{(1)} dr.$$

Второй интеграл в (6) преобразуется аналогичным образом.

С учетом закона сохранения импульса <sup>(3)</sup> и приведенных преобразований интегралов получим уравнение сохранения внутреннего момента импульса среды

$$\rho \frac{dL_i}{dt} = e_{inm} \Pi_{mn} + \rho N_i + \frac{\partial P_{ik}}{\partial q_k}, \quad (8)$$

где

$$\begin{aligned} P_{ik} &= -\rho \left\langle \frac{b_i v_k}{m} \right\rangle + \frac{1}{2} \iiint M_i x_k \times \\ &\times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left( \frac{1}{2} r \nabla_R \right)^{n-1} F_{11}^{(1)} dg dg' dr, \\ N_i &= \frac{1}{\rho} \iiint M_i F_{11}^{(1)} dg dg' dr, \quad \mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{m} - \mathbf{u}. \end{aligned}$$

Сопоставление с феноменологическим уравнением для кинетического момента <sup>(5)</sup>, формально имеющим вид (8), показывает, что  $N_i$  — плотность массового момента,  $P_{ik}$  — тензор моментных напряжений (тензор поверхностных моментов).

Заметим, что иным более сложным путем статистическое обоснование уравнения для кинетического момента на основе известных одноиндексных коррелятивных функций (безусловные вероятности) проводится в работе <sup>(6)</sup>.

Здесь дополнительно можно подчеркнуть, что в силу корреляции между переменными  $\mathbf{q}$  и  $\vec{a}$  система, вообще говоря, не обладает центром симметрии, т. е.  $F_{11}^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{q}) \neq F_{11}^{(1)}(-\mathbf{r}, \mathbf{q})$ , и поэтому отличны от нуля величины  $f_i$  и  $N_i$ .

Благодаря отмеченным свойствам функции  $F_{11}^{(1)}$  и нецентральности сил взаимодействия молекул, тензор напряжений в общем случае асимметричен. Характерно, что напряженное состояние описывается не только тензором напряжений, но и тензором поверхностных моментов.

Белорусский технологический институт  
им. С. М. Кирова

Поступило 22.IV 1968

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. А. Ротт, ЖФХ, 31, в. 7, 1957; ФТТ, 4, 578, 1962. <sup>2</sup> Л. А. Ротт, ДАН БССР, 2, 58, 1958. <sup>3</sup> В. С. Вихренко, В. Б. Немцов, Л. А. Ротт, ДАН БССР, 12, № 4, 1968. <sup>4</sup> Н. Green, Molecular theory of fluids, Amsterdam, 1952. <sup>5</sup> Э. Л. Аэро, А. Н. Булыгин, Е. В. Кувшинский, ПММ, 29, в. 2, 1965. <sup>6</sup> J. S. Dahler, J. Chem. Phys., 30, № 6, 1959.