

2. Shima S. On the application of variation principle to seepage flow underneath dams.— Proc. Sth. Japan Nat. Congr. Appl. Mech., 1955, Tokyo, 1956.

3. П р у с о в И. А. Термоупругие анизотропные пластинки.— Мн.: Изд-во БГУ, 1978, 200 с.

4. Г а х о в Ф. Д. Краевые задачи.— М.: Наука, 1977, 600 с.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
13.02.80

УДК 531.19

М. И. КУЛАК, В. С. ВИХРЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ ВРЕМЕННЫХ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ С ПОМОЩЬЮ КИНЕТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ

Помимо преодоления трудностей, связанных с выполнением усреднения по равновесному ансамблю, при вычислении временных корреляционных функций возникает необходимость учитывать и динамическое поведение системы. Дополнительные усложнения, появляющиеся в связи с этим, характерны как для неупорядоченных систем (жидкость или плотный газ), так и для кристаллического состояния, в особенности при не очень низких температурах.

В работе [1] предложен метод, основанный на введении частичных функций динамических переменных, дающий удобную основу для исследования временных корреляционных функций. Ниже этот метод применяется для конкретных вычислений и исследования временных корреляционных функций импульса и координат частиц молекулярного кристалла.

Согласно [1, 2], уравнение для одночастичной функции $\beta_1(\mathbf{q}_k, \mathbf{p}_k; t) = \beta_1(k; t)$ динамических переменных $\mathbf{q}_k, \mathbf{p}_k$ (k определяет номер частицы) имеет вид

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{p}_k \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_k} + \mathcal{F}_k \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_k} \right) \beta_1(k; t) = \frac{\mathbf{p}_k}{A\theta} \exp\left(-\frac{p_k^2}{2\theta}\right) \cdot \\ \cdot \sum_{j \neq k}^N \int_{v_j} \int_{\Omega_p} G_{kj} \beta_1(j; t) F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}_k/\mathbf{q}_j) d\mathbf{q}_j d\mathbf{p}_j - \\ - \sum_{j \neq k}^N \int_{v_j} \int_{\Omega_p} G_{kj} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_k} \beta_2(k, j; t) d\mathbf{q}_j d\mathbf{p}_j. \quad (1)$$

Здесь $G_{kj} = -\frac{\partial \Phi(|\mathbf{q}_k - \mathbf{q}_j|)}{\partial \mathbf{q}_k}$ — точечная сила, действующая со стороны частицы j на частицу k ; $\mathcal{F}_k(\mathbf{q}_k)$ — средняя сила, действующая на частицу k со стороны ее равновесного окружения:

$$\mathcal{F}_k(\mathbf{q}_k) = \sum_{j \neq k}^N \mathcal{F}_{kj}(\mathbf{q}_k) = \theta \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_k} \ln F_{11}(\mathbf{q}_k), \\ \mathcal{F}_{kj}(\mathbf{q}_k) = \int_{v_j} G_{kj} F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}_j/\mathbf{q}_k) d\mathbf{q}_j; \quad (2)$$

$F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}_j/\mathbf{q}_k)$ — дважды условная равновесная функция условных распределений [3]; A — нормировочная постоянная максвелловского распределения; $v_j = V/N$ — молекулярный объем, V и N — объем и число частиц системы.

В отличие от работы [1], в которой для замыкания цепочки уравнений

для функций β_k полагалось $\beta_2(k, j; t) = 0$, будем искать эту функцию в виде

$$\beta_2(k, j; t) = A^{-2} \exp [-(p_k^2 + p_j^2)/2 \theta] \beta_2^{(0)}(q_k, q_j; t). \quad (3)$$

Интегрируя второе уравнение цепочки по пространству импульсов обеих частиц, запишем

$$\iint_{\Omega_p} \left(\frac{\partial}{\partial t} + p_k \cdot \frac{\partial}{\partial q_k} + p_j \cdot \frac{\partial}{\partial q_j} \right) \times \\ \times [\beta_2(k, j; t) + F_{11}^{(1)}(k/j) \beta_1(j; t) + F_{11}^{(1)}(j/k) \beta_1(k; t)] dp_k dp_j = 0. \quad (4)$$

Используя здесь (3), а также соотношение

$$\int_{\Omega_p} \left(\frac{\partial}{\partial t} + p_k \cdot \frac{\partial}{\partial q_k} \right) \beta_1(k; t) dp_k = 0, \quad (5)$$

следующее из (1) после интегрирования его по пространству импульсов, получим

$$\frac{\partial \beta_2^{(0)}(q_k, q_j; t)}{\partial t} + \frac{\partial F_{11}^{(1)}(q_k/q_j)}{\partial q_j} \cdot \hat{\beta}_1^{(1)}(q_j; t) + \\ + \frac{\partial F_{11}^{(1)}(q_j/q_k)}{\partial q_k} \cdot \hat{\beta}_1^{(1)}(q_k; t) = 0, \quad (6)$$

$$\hat{\beta}_1^{(1)}(q_k; t) = \int_{\Omega_p} p_k \beta_1(k; t) dp_k. \quad (7)$$

Отметим, что в силу (4) условия нормировки двухчастичной функции (см. [2]) выполняются автоматически. Этот факт выгодно отличает аппроксимацию (3) от использованной ранее в [1].

Используя далее явный вид бинарной равновесной функции распределения, полученной с помощью аппроксимации потенциалов средних сил [3], находим

$$\frac{\partial F_{11}^{(1)}(q_j/q_k)}{\partial q_k} = \frac{1}{\theta} \Delta G_{kj} F_{11}^{(1)}(q_j/q_k), \\ \Delta G_{kj} = G_{kj} - \mathcal{F}_{kj}. \quad (8)$$

Окончательно уравнение для $\beta_2^{(0)}(q_k, q_j; t)$ приобретает вид

$$\frac{\partial \beta_2^{(0)}(k, j; t)}{\partial t} = -\frac{1}{\theta} \times \\ \times [\Delta G_{kj} \cdot \hat{\beta}_1^{(1)}(k; t) F_{11}^{(1)}(q_j/q_k) + \Delta G_{jk} \cdot \hat{\beta}_1^{(1)}(j; t) F_{11}^{(1)}(q_k/q_j)] \quad (9)$$

и может быть формально проинтегрировано. Использование его решения в (1) приводит к следующей замкнутой системе интегро-дифференциальных уравнений для одночастичных функций:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + p_k \cdot \frac{\partial}{\partial q_k} + \mathcal{F}_k \cdot \frac{\partial}{\partial p_k} \right) \beta_1(k; t) = \frac{p_k}{A\theta} \exp \left(-\frac{p_k^2}{2\theta} \right) \cdot \\ \cdot \left[-\frac{1}{\theta} \sum_{j \neq k}^N \langle \Delta G_{kj} \Delta G_{kj} \rangle_k \cdot A^{(1)}(q_k, t) + \right.$$

$$+ \sum_{j \neq k}^N \int_{v_j} \mathbf{G}_{kj} [\beta_1^{(0)}(\mathbf{q}_j; t) - \Delta G_{jk} \cdot \hat{\mathbf{A}}_1^{(1)}(\mathbf{q}_j, t)] F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}_k/\mathbf{q}_j) d\mathbf{q}_j, \quad (10)$$

$$k = 1, 2, \dots, N.$$

Здесь вектор

$$\beta_1^{(0)}(\mathbf{q}_j; t) = \int_{\Omega_p} \beta_1(\mathbf{q}_j, \mathbf{p}_j; t) d\mathbf{p}_j,$$

тензор второго ранга

$$\langle \Delta G_{kj} \Delta G_{kj} \rangle_k = \int_{v_j} \Delta G_{kj} \Delta G_{kj} F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}_j/\mathbf{q}_k) d\mathbf{q}_j, \quad (11)$$

а тензор $\hat{\mathbf{A}}_1^{(1)}$ равен интегралу по времени от одночастичной функции $\hat{\beta}_1^{(1)}$, определенной соотношением (7):

$$\hat{\mathbf{A}}_1^{(1)}(\mathbf{q}_k; t) = \int_0^t \hat{\beta}_1^{(1)}(\mathbf{q}_k; t') dt'. \quad (12)$$

Для определения автокорреляционной функции импульса некоторой частицы, а также временных корреляционных функций импульсов различных частиц начальные условия системы уравнений (10), согласно [1], следует выбрать в виде

$$\beta_1(1; 0) = \mathbf{p}_1 F_{11}(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1),$$

$$\beta_1(k; 0) = 0 \text{ при } k = 2, 3, \dots, N. \quad (13)$$

Тогда

$$\hat{\mathbf{C}}^{(p)}(t) = \langle \mathbf{p}_1(0) \mathbf{p}_1(t) \rangle = \int_{v_1} \int_{\Omega_p} \mathbf{p}_1 \beta_1(1; t) d\mathbf{q}_1 d\mathbf{p}_1,$$

$$\hat{\mathbf{C}}_k^{(p)}(t) = \langle \mathbf{p}_{k+1}(0) \mathbf{p}_1(t) \rangle = \int_{v_{k+1}} \int_{\Omega_p} \mathbf{p}_{k+1} \beta_1(k+1; t) d\mathbf{q}_{k+1} d\mathbf{p}_{k+1},$$

$$\hat{\mathbf{C}}_k^{(qp)}(t) = \langle \mathbf{q}_{k+1}(0) \mathbf{p}_1(t) \rangle = \int_{v_{k+1}} \int_{\Omega_p} \mathbf{q}_{k+1} \beta_1(k+1; t) d\mathbf{q}_{k+1} d\mathbf{p}_{k+1}. \quad (14)$$

При начальных условиях

$$\beta_1(1; 0) = \mathbf{q}_1 F_{11}(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1),$$

$$\beta_1(k; 0) = 0 \text{ при } k = 2, 3, \dots, N \quad (15)$$

решение системы уравнений (10) позволяет определить временные корреляционные функции координат

$$\hat{\mathbf{C}}_k^{(q)}(t) = \langle \mathbf{q}_{k+1}(0) \mathbf{q}_1(t) \rangle = \int_{v_{k+1}} \int_{\Omega_p} \mathbf{q}_{k+1} \beta_1(k+1; t) d\mathbf{q}_{k+1} d\mathbf{p}_{k+1},$$

$$\hat{\mathbf{C}}_k^{(pq)}(t) = \langle \mathbf{p}_{k+1}(0) \mathbf{q}_1(t) \rangle = \int_{v_{k+1}} \int_{\Omega_p} \mathbf{p}_{k+1} \beta_1(k+1; t) d\mathbf{q}_{k+1} d\mathbf{p}_{k+1}. \quad (16)$$

Угловые скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение по равновесному распределению.

Отметим, что использование системы уравнений (10) обеспечивает правильные значения вторых производных по времени корреляционных функций (14) и (16) в начальный момент. Так, согласно определению временной корреляционной функции, вторая производная по времени равна [4]

$$\frac{d^2 \hat{\mathbf{C}}^{(p)}(t)}{dt^2} \Big|_{t=0} = \langle \mathbf{p}_1(0) \ddot{\mathbf{p}}_1(0) \rangle = -\theta \left\langle \sum_{j=2}^N \frac{\partial^2 \Phi_{1j}}{\partial \mathbf{q}_1 \partial \mathbf{q}_1} \right\rangle, \quad (17)$$

а после использования соотношения Цванцига [5] (т. е. после интегрирования в (17) по частям)

$$\frac{d^2 \hat{\mathbf{C}}^{(p)}(t)}{dt^2} \Big|_{t=0} = - \left\langle \sum_{j=2}^N G_{1j} \sum_{k=2}^N G_{1k} \right\rangle. \quad (18)$$

Для выполнения усреднения в (18) используем аппроксимацию равновесной теории [3]

$$\begin{aligned} \langle G_{1j} G_{1k} \rangle &= \int_{v_1} \int_{v_j} \int_{v_k} G_{1j} G_{1k} F_{11}^{(11)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_j, \mathbf{q}_k) d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_j d\mathbf{q}_k = \\ &= \int_{v_1} \int_{v_j} G_{1j} F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_j) \left[\int_{v_k} G_{1k} F_{11}^{(11)}(\mathbf{q}_k/\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_j) d\mathbf{q}_k \right] d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_j \cong \\ &\cong \int_{v_1} \int_{v_j} G_{1j} \mathcal{F}_{1k} F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_j) d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_j = \langle \mathcal{F}_{1j} \mathcal{F}_{1k} \rangle. \end{aligned} \quad (19)$$

С использованием (19) соотношение (18) приобретает вид

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \hat{\mathbf{C}}^{(p)}}{dt^2} \Big|_{t=0} &= - \left[\left\langle \sum_{j=2}^N G_{1j} G_{1j} \right\rangle + \sum_{\substack{j,k=2 \\ j \neq k}}^N \langle \mathcal{F}_{1j} \mathcal{F}_{1k} \rangle \right] = \\ &= - \left[\sum_{j=2}^N \langle \Delta G_{1j} \Delta G_{1j} \rangle + \langle \mathcal{F}_1 \mathcal{F}_1 \rangle \right]. \end{aligned} \quad (20)$$

С другой стороны, пользуясь определением автокорреляционной функции импульса частицы через решение системы уравнений (10), имеем

$$\frac{d^2 \hat{\mathbf{C}}^{(p)}}{dt^2} \Big|_{t=0} = \left\langle \mathbf{p}_1(0) \frac{\partial^2 \hat{\mathbf{p}}_1(1; t)}{\partial t^2} \right\rangle \Big|_{t=0}. \quad (21)$$

В соответствии с (10), (13)

$$\begin{aligned} \dot{\hat{\mathbf{p}}}_1(1; 0) &= \frac{\partial \hat{\mathbf{p}}_1(1; t)}{\partial t} \Big|_{t=0} = \\ &= - \left(\mathbf{p}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_1} + \mathcal{F}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} \right) \mathbf{p}_1 F_{11}(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1) = - \mathcal{F}_1 F_{11}(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1), \end{aligned} \quad (22)$$

$$\dot{\hat{\mathbf{p}}}_1(k; 0) = 0 \text{ при } k \geq 2; \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \ddot{\hat{\mathbf{p}}}_1(1; 0) &= - \left(\mathbf{p}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_1} + \mathcal{F}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} \right) \dot{\hat{\mathbf{p}}}_1(1; 0) + \frac{\mathbf{p}_1}{A\theta} \exp \left(-\frac{p_1^2}{2\theta} \right) \times \\ &\times \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{j \neq 1}^N \langle \Delta G_{1j} \Delta G_{1j} \rangle \cdot \hat{\mathbf{p}}_1^{(1)}(1; 0) + \right. \\ &\left. + \sum_{j \neq k}^N \int_{v_j} G_{1j} [\hat{\mathbf{p}}_1^{(0)}(\mathbf{q}_j; 0) - \Delta G_{jk} \cdot \hat{\mathbf{p}}_1^{(1)}(\mathbf{q}_j; 0)] F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}_1/\mathbf{q}_j) d\mathbf{q}_j \right\}. \end{aligned} \quad (24)$$

Подставляя (22) и (23) в (24), находим

$$\begin{aligned} \ddot{\beta}_1(1; 0) &= p_1 \cdot \frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial q_1} F_{11}(q_1, p_1) - \\ &- \frac{1}{\theta} p_1 \cdot \left\langle \sum_{j=2}^N \Delta G_{1j} \Delta G_{1j} \right\rangle F_{11}(q_1, p_1), \end{aligned} \quad (25)$$

так что (21) после подстановки (25) и интегрирования по частям в первом слагаемом принимает значение, в точности соответствующее (20).

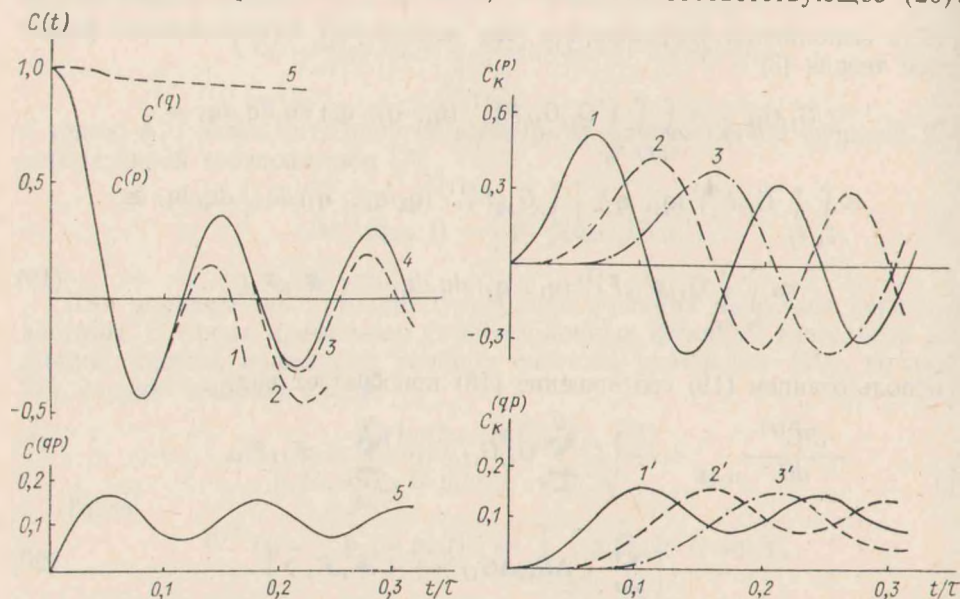


Рис. 1. Корреляционные функции импульсов и координат одной частицы при $\theta = \epsilon/k_B$ и $v = \sigma$: 1 — $n=1$; 2 — 2; 3 — 3; 4 — 4; 5, 5' — $n=4$

Рис. 2. Корреляционные функции импульсов и координат разных частиц при $\theta = \epsilon/k_B$ и $v = \sigma$: 1, 1' — $k=1$; 2, 2' — 2; 3, 3' — $k=3$

Конкретные вычисления выполнены на ЭВМ ЕС-1020 для модельной одномерной системы частиц с взаимодействием ближайших соседей, описываемым потенциалом Леннард-Джонса при $\theta = \epsilon/k_B$ и двух различных объемах $v_1 = \sigma$ и $v_2 = 1,12\sigma$ (ϵ и σ — параметры потенциала). Для численного решения задачи использована схема, в основе которой лежит метод интегрирования вдоль фазовых траекторий [6]. Приведенные в настоящей работе результаты получены при интегрировании системы уравнений (10) с временным шагом $\Delta t = 0,002\tau$ (τ — характерный временной параметр; для аргона $\tau = 2,16 \cdot 10^{-12}$ с (см. [7])). Сеточные функции для каждой частицы вычислялись в 693 точка фазового пространства (прямоугольная сетка, содержащая 21 точку по координатам с шагом $h_q = 0,05 v$ и 33 точки по импульсам с шагом $h_p = 0,25\sqrt{\theta}$).

На рис. 1 показано поведение автокорреляционной функции импульса (в единицах $\langle p^2 \rangle$) в зависимости от времени t и от количества n учитываемых пар соседей, расположенных симметрично по отношению к центральной ячейке. Максимальное учтенное в вычислениях количество пар соседей равно четырем. Отличия в поведении $C^{(p)}(t)$ при меньших значениях n связаны с влиянием границ. Для исследования временных корреляционных функций на больших временах необходимо последовательно наращивать количество рассматриваемых частиц.

Временное поведение автокорреляционной функции $C^{(p)}$ описывается зависимостью, близкой к функции Бесселя $J_0(\omega t)$ с определенным, согласно правилу сумм (18), параметром $\omega^2 = -2 \langle G_1^2 \rangle$. Вычисления, согласно гармонической теории $\omega_{\text{гарм}}^2 = -4\Phi''(v)$ (см. [8]), приводят к заниженным значениям этого параметра ($\omega_{\text{гарм}} \simeq 0,9\omega$ при $v = \sigma$ и $\omega_{\text{гарм}} \simeq 0,6\omega$ при $v = 1,12\sigma$), причем отличие от гармонической теории сильно возрастает по мере увеличения объема.

На этом же рисунке приведены автокорреляционная функция координат частицы, которая очень медленно по сравнению с изменением $C^{(p)}$ убывает со временем, и временная корреляционная функция координаты и импульса одной частицы в единицах $\langle q^2 \rangle$ и $\sqrt{\langle q^2 \rangle \langle p^2 \rangle}$ соответственно.

На рис. 2 приведены результаты вычисления временных корреляционных функций импульса $C_k^{(p)}(t)$ и координаты и импульса $C_k^{(qp)}(t)$ при $n = 4$ для различных частиц ($k = 1, 2, 3$) в тех же единицах, что и на рис. 1. Зависимость функций $C_k^{(p)}$ от времени близка к описываемой функциями Бесселя $J_{2k}(\omega t)$.

Отметим, что рассматриваемые функции удовлетворяют соотношениям

$$\begin{aligned} C_k^{(p)}(t) &= C_k^{(qp)}(t), \quad C_k^{(qp)}(t) = \dot{C}_k^{(q)}(t), \\ C_k^{(pq)}(t) &= -C_k^{(qp)}(t), \end{aligned} \quad (26)$$

которые могут быть использованы при анализе точности вычислений. В частности, из приведенных рисунков видно, что экстремумы функций $C_k^{(qp)}(t)$ совпадают с нулями соответствующих функций $C_k^{(p)}(t)$.

Summary

The method developed earlier is applied for calculating the time correlation functions momenta and coordinates of particles of a molecular system. The method ensures correct values of the second derivatives of the correlation functions at the initial time moment. Computer calculations are presented.

Литература

1. Вихренко В. С., Кулак М. И. Метод приведенных динамических функций в теории временных корреляционных функций.—ДАН БССР, 1980, т. 24, № 2, с. 129—132.
2. Вихренко В. С., Кулак М. И. Кинетическое уравнение в статистической теории молекулярного кристалла.—Весті АН БССР. Сер. фіз.-мат. навук, 1978, № 6, с. 70—76.
3. Ротт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем.—М.: Наука, 1979, 280 с.
4. Казанова Г., Леви А. Использование изотопических эффектов в исследовании жидкого аргона.—В сб.: Физика простых жидкостей /Пер. с англ., под ред. А. З. Голика и Л. И. Шиманского. М.: Мир, 1973, ч. II, с. 206—230.
5. Zwanzig R. W., Mountain R. D. High-Frequency Elastic Moduli of Simple Fluids.—J. Chem. Phys., 1965, vol. 43, p. 4464—4471.
6. Вихренко В. С., Кулак М. И. Разностная схема второго порядка точности в задаче определения динамического поведения условных частичных функций распределения.—В сб.: Теорет. и прикл. механика. Мн., 1978, вып. 5, с. 69—78.
7. Вихренко В. С., Кулак М. И., Ротт Л. А. Замкнутая система кинетических уравнений в методе коррелятивных функций условных распределений.—Весті АН БССР. Сер. фіз.-мат. навук, 1977, № 3, с. 97—101.
8. Марадудин А., Монтролл Э., Вейсс Дж. Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении /Пер. с англ., под ред. М. И. Петрашени.—М.: Мир, 1965, 383 с.