ВЕСЦІ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСКАЙ ССР № 3, 1971
СЕРЫЯ ФІЗІКА-МАТЭМАТЫЧНЫХ НАВУК

УДК 532.7

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

К ИССЛЕДОВАНИЮ ВРЕМЕННОЙ ЗАВИСИМОСТИ КИНЕТИЧЕСКОЙ ФУНКЦИИ $F_{1k}(\mathrm{q}, \mathrm{p}, t)$

Принципиальным достижением современной статистической теории является установление общего подхода к изучению кинетических явлений, который основан на использовании временных корреляционных функций [1—5]. Однако большие трудности, стоящие на пути вычисления интегралов по времени от корреляционных функций, вынуждают прибегать к косвенным методам, использующим привходящие допущения (см., например, [6, 7]).

В [8—11] был предложен и разработан метод вычисления упомянутых интегралов от временных корреляционных функций с использованием средних времен релаксации. Метод обладает рядом достоинств. Так, времена релаксации, используемые здесь, не являются параметрами теории, а вычисляются статистически. Имеется также возможность усовершенствования метода, связанная с определением отклонения временного поведения функции распределения от экспоненциальной зависимости.

С этой целью рассмотрим решение уравнения для частичной корреляционной функции $F_{1k}(\mathrm{q}, \mathrm{p}, t)$:

$$\frac{\partial F_{1k}}{\partial t} + [H_1, F_{1k}] = \sum_{i=2}^{N} \int_{v_i} \int_{\Omega_p} \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \mathrm{q}} \cdot \frac{\partial \tilde{F}_{1k}^{(1)}}{\partial \mathrm{p}}\, d\mathrm{q}^2 d\mathrm{p}^2, \tag{1}$$

$$\tilde{F}_{1k}^{(1)}(1,\ 2) = F_{1k}^{(1)}(1,\ 2) + \sum_{s=2}^{k} \int_{v_i} \ldots \int\int_{v_i} \ldots \int_{\Omega_p} F_{1k}^{(s)}(1,\ 2,\ \ldots,\ s+1)\, d\mathrm{q}^3 \times d\mathrm{p}^3 \ldots d\mathrm{q}^{s+1} d\mathrm{p}^{s+1},$$

$$F_{1k}^{(s)}(1,\ 2,\ \ldots,\ s+1) = F_{1k}^{(s)}(\mathrm{q},\ \mathrm{p},\ \mathrm{q}^2,\ \mathrm{p}^2,\ \ldots,\ \mathrm{q}^{s+1},\ \mathrm{p}^{s+1}, t).$$

Используем, как и в [10, 11], представление двухчастичной функции в форме

$$\tilde{F}_{1k}^{(1)}(\mathrm{q},\ \mathrm{p},\ \mathrm{q}^2,\ \mathrm{p}^2,\ t) = \frac{1}{v} \varphi_k(\mathrm{q}^2 - \mathrm{q},\ t)\, F_{1k}(\mathrm{q},\ \mathrm{p},\ \mathrm{p}^2,\ t). \tag{2}$$

В дальнейшем индекс k у функции φ опустим.

Тогда в результате интегрирования по p^2 имеем

$$\int_{\Omega_p} F_{1k}(\mathrm{q},\ \mathrm{p},\ \mathrm{p}^2,\ t)\, d\mathrm{p}^2 = F_{1k}(\mathrm{q},\ \mathrm{p},\ t). \tag{3}$$

Выделим более сильную максвелловскую зависимость от импульсов в функции F_{1k}:

$$F_{1k}(\mathrm{q},\ \mathrm{p},\ t) = F'_{1k}(\mathrm{q},\ \mathrm{p},\ t)\, \exp\left\{-\frac{p^2}{2mk_B T}\right\}. \tag{4}$$

На основании (1) для функции $F'_{1k}(\mathbf{q},\ \mathbf{p},\ t)$ получим уравнение (в предположении слабой зависимости F'_{1k} от импульсов)

$$\frac{\partial F'_{1k}}{\partial t}+\frac{\mathbf{p}}{m}\cdot\frac{\partial F'_{1k}}{\partial \mathbf{q}}=-\left\{\frac{1}{v}\int\limits_{V-v_1}\frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \mathbf{q}}\,\varphi\,(\mathbf{q}^2-\mathbf{q},\ t)\,d\mathbf{q}^2\right\}\cdot\frac{\mathbf{p}}{mk_{\mathrm{B}}T}F'_{1k}. \quad (5)$$

Для коэффициентов разложения функции

$$F'_{1k}(\mathbf{q},\ \mathbf{p},\ t)=\sum_b a_b\,(\bar{p},\ t)\,e^{i\,\mathbf{b}\cdot\mathbf{q}} \quad (6)$$

получим дифференциальные уравнения

$$\frac{da_b}{dt}=-\left\{i\,\frac{\mathbf{b}\cdot\mathbf{p}}{m}+\frac{\mathbf{p}}{mk_{\mathrm{B}}T}\cdot\int\limits_{V-v_1}\frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \mathbf{q}}\,\varphi d\mathbf{q}^2\right\}a_b. \quad (7)$$

В силу сказанного выше о функции F'_{1k} коэффициенты a_b определяются некоторым средним значением импульса $\bar{p}$. Для любого коэффициента ряда получим решение в виде

$$a_b\,(\bar{p},\ t)=A_k\exp\left\{-\frac{t}{\tau_q}-i\,\frac{\mathbf{b}\cdot\mathbf{p}}{m}\,t\right\}. \quad (8)$$

Здесь время релаксации координат $\tau_q=\dfrac{mk_{\mathrm{B}}T}{\langle\,|\mathbf{F}|\,\rangle\ \langle\,|\,\mathbf{p}\,|\,\rangle}$, m — масса молекулы, скобки $\langle\ \ldots\ \rangle$ означают статистическое усреднение, $\mathbf{F}$ — сила взаимодействия пары молекул.

Выражение для функции $F'_{1k}(\mathbf{q},\ \mathbf{p},\ t)$ тогда представляется в форме

$$F'_{1k}(\mathbf{q},\ \mathbf{p},\ t)=A_0e^{-t/\tau_q}\left\{1+\sum_{b\neq 0}\frac{A_b}{A_0}\sin\left(\frac{\mathbf{b}\cdot\mathbf{p}}{m}\,t+\delta_b\right)\right\}. \quad (9)$$

Пространственная координата $\mathbf{q}$ содержится в δ_b.

По физическому смыслу вектор b описывает микроскопическую пространственную неоднородность среды. Исходя из этого, можно предположить, что для жидкости превалирующим членом вслед за экспоненциальным $(A_0\exp\{-t/\tau_q\})$ будет член, соответствующий $b\sim 1/r_0$ (r_0 — радиус молекулярной ячейки). Взяв среднее значение импульса по максвелловскому распределению, находим полупериод осцилляций F'_{1k} в процессе установления равновесия:

$$\frac{T}{2}=\frac{\pi}{\mathbf{b}\cdot\mathbf{p}/m}\simeq\frac{\pi r_0}{p/m}\sim\tau_q. \quad (10)$$

Следовательно, период осцилляций близок ко времени релаксации τ_q, которое, как было отмечено в [8], совпадает с тепловыми оценками $\left(\tau_q\sim\dfrac{r_0}{\bar{p}/m}\right)$. Это и приводит к заметной осциллирующей зависимости функции распределения от времени. Вместе с тем можно полагать (учитывая требование $A_b\leqslant A_0$), что эти осцилляции не приведут к значительному различию площадей под кривыми (9) и $A_0\exp\{-t/\tau_q\}$, так что среднее время релаксации (в смысле [8, 10]) и τ_q будут близки.

Исследование временных корреляционных функций методами молекулярной динамики [12] приводит к аналогичным выводам о характере осцилляций.

Литература

1. Боголюбов Н. Н. Записки кафедри матем. фiз. Ин-ту будiвельноï механiки АН УССР, **4**, 5, 1939 (см. также Боголюбов Н. Н. Избранные труды, т. 2. Киев, 1970).
2. Kirkwood J. G. J. Chem. Phys., **14**, 180, 1946.
3. Кубо Р. Сб. «Термодинамика необратимых процессов». М., 1962.
4. Mc Lennan J. A. Adv. in Chem. Phys., **5**, 281, 1963.
5. Зубарев Д. Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М., 1971.
6. Singwi H. S. Sjölander A. Phys. Rev., **167**, 152, 1968.
7. Martin C. P., Yip S. Phys. Rev., **170**, 151, 1968; Forster D., Martin C. P., Yip S. Phys. Rev., **170**, 155, 1968; **170**, 160, 1968.
8. Ротт Л. А. Укр. физ. ж., **12**, 19, 1967.
9. Ротт Л. А., Немцов В. Б., Вихренко В. С. Сб. «Тепло- и массоперенос», т. 7. Минск, 1968.
10. Вихренко В. С., Ротт Л. А., Немцов В. Б. Опт. и спектр., **28**, 266, 1970.
11. Брук-Левинсон Э. Т., Вихренко В. С., Немцов В. Б., Ротт Л. А. Известия вузов, Физика, № 2, 1970.
12. Harp G. D., Berne B. J. J. Chem. Phys., **49**, № 3, 1968.

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

Поступило в редакцию 16.X 1970