ВЕСЦІ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСКАЙ ССР № 3 1977
СЕРЫЯ ФІЗІКА-МАТЭМАТЫЧНЫХ НАВУК

УДК 531.19

В. С. ВИХРЕНКО, М. И. КУЛАК, Л. А. РОТТ

ЗАМКНУТАЯ СИСТЕМА КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ В МЕТОДЕ КОРРЕЛЯТИВНЫХ ФУНКЦИЙ УСЛОВНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ

Замыкание цепочки интегро-дифференциальных уравнений для равновесных коррелятивных функций условных распределений с помощью аппроксимации интегральных выражений — потенциалов средних сил — позволило получить существенные результаты в статистическом описании конденсированных молекулярных систем [1, 2]. Ниже рассматривается один из вариантов обобщения метода потенциалов средних сил на неравновесный случай.

Уравнения для двух младших кинетических функций в первом F_{11}-приближении метода условных распределений имеют вид [2, 3]

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}+\frac{\mathbf{p}^1}{m}\cdot\frac{\partial}{\partial \mathbf{q}^1}\right)F_{11}(1,t)-\sum_{j\neq 1}^{N}\int\limits_{v_j}\int\limits_{\Omega_p}\frac{\partial\Phi_{1j}}{\partial\mathbf{q}^1}\cdot$$

$$\cdot\frac{\partial F_{11}^{(1)}(1,j,t)}{\partial\mathbf{p}^1}d\mathbf{q}^j d\mathbf{p}^j=0, \tag{1}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}+\frac{\mathbf{p}^1}{m}\cdot\frac{\partial}{\partial\mathbf{q}^1}+\frac{\mathbf{p}^j}{m}\cdot\frac{\partial}{\partial\mathbf{q}^j}-\frac{\partial\Phi_{1j}}{\partial\mathbf{q}^1}\cdot\frac{\partial}{\partial\mathbf{p}^1}-\right.$$

$$\left.-\frac{\partial\Phi_{1j}}{\partial\mathbf{q}^j}\cdot\frac{\partial}{\partial\mathbf{p}^j}\right)F_{11}^{(1)}(1,j,t)-\sum_{k\neq 1,j}^{N}\int\limits_{v_k}\int\limits_{\Omega_p}\left(\frac{\partial\Phi_{1k}}{\partial\mathbf{q}^1}\cdot\frac{\partial}{\partial\mathbf{p}^1}+\right.$$

$$\left.+\frac{\partial\Phi_{jk}}{\partial\mathbf{q}^j}\cdot\frac{\partial}{\partial\mathbf{p}^j}\right)F_{11}^{(11)}(1,j,k,t)\,d\mathbf{q}^k d\mathbf{p}^k=0. \tag{2}$$

Здесь $\mathbf{q}^1, \ldots, \mathbf{q}^k$ и $\mathbf{p}^1, \ldots, \mathbf{p}^k$ — соответственно координаты и импульсы произвольных частиц, m — масса частицы, $\Phi_{1j}=\Phi(|\mathbf{q}^1-\mathbf{q}^j|)$ — парный потенциал межмолекулярного взаимодействия, Ω_p — область интегрирования в импульсном пространстве, v_j, $v_k=V/N$, V — объем системы, N — число частиц в системе.

Функция $F_{11}(1,t)=F_{11}(\mathbf{q}^1,\mathbf{p}^1,t)$ определяет плотность вероятности распределения частицы в точке $\mathbf{q}^1\subset v_1$, $\mathbf{p}^1\subset\Omega_p$ в момент времени t. Бинарная функция $F_{11}^{(1)}(1,j,t)=F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}^1,\mathbf{p}^1,\mathbf{q}^j,\mathbf{p}^j,t)$ определяет распределение вероятности двух частиц в двух различных ячейках v_1 и v_j и в импульсном пространстве в момент времени t. Трехчастичная функция $F_{11}^{(11)}(1,j,k,t)=F_{11}^{(11)}(\mathbf{q}^1,\mathbf{p}^1,\mathbf{q}^j,\mathbf{p}^j,\mathbf{q}^k,\mathbf{p}^k,t)$ описывает распределение вероятности уже трех частиц. В F_{11}-приближении на распределение частиц в

конфигурационном пространстве налагается условие: в каждой из молекулярных ячеек системы в любой момент времени должно находиться по одной частице. Условия нормировки функций распределения имеют тогда вид

$$\iint\limits_{v_1\,\Omega_p} F_{11}(1, t)\, d\mathbf{q}^1 d\mathbf{p}^1 = 1, \quad \iint\limits_{v_j\Omega_p} F_{11}^{(1)}(1, j, t)\, d\mathbf{q}^j d\mathbf{p}^j = F_{11}(1, t) \text{ и т. д.} \tag{3}$$

Перейдем далее от (1), (2) к уравнениям в безразмерных переменных. Будем полагать, что парный межчастичный потенциал является двухпараметрическим с энергетическим ε и линейным σ параметрами (например, потенциал Леннард-Джонса). В качестве масштаба времени примем некоторую величину τ. Введем безразмерные величины (их будем отмечать звездочками) согласно соотношениям

$$t = \tau t^*, \quad \mathbf{q} = \sigma \mathbf{q}^*, \quad v = \sigma^3 v^*, \quad \mathbf{p} = \frac{m\sigma}{\tau}\mathbf{p}^*, \quad \Phi = \varepsilon\Phi^*. \tag{4}$$

Функции распределения ввиду (3) не являются безразмерными. Размерность s-частичной функции равна $[ML^2/T]^{-3s}$. Поэтому переход к безразмерным функциям имеет вид

$$F_{11} = \left(\frac{\tau}{m\sigma^2}\right)^3 F_{11}^*, \quad F_{11}^{(1)} = \left(\frac{\tau}{m\sigma^2}\right)^6 F_{11}^{(1)*} \text{ и т. д.} \tag{5}$$

После перехода в (1), (2) к безразмерным переменным все размерные величины группируются в один безразмерный сомножитель $\varepsilon\tau^2/m\sigma^2$. Масштабные параметры ε, σ и m определяются свойствами конкретной рассматриваемой системы, а характерный временной масштаб определим, положив указанный сомножитель равным единице. Отсюда

$$\tau = \sigma\sqrt{m/\varepsilon}. \tag{6}$$

По порядку величины это характерное время равно 10^{-12} с (в частности, для аргона $\tau = 2{,}16 \cdot 10^{-12}$ с).

С учетом (6) уравнения для функций распределения в безразмерных переменных принимают вид

$$\left(\frac{\partial}{\partial t^*} + \mathbf{p}^{1*} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}^{1*}}\right) F_{11}^* - \sum_{j \neq 1}^{N} \iint\limits_{v_j^*\,\Omega_p^*} \frac{\partial \Phi_{1j}^*}{\partial \mathbf{q}^{1*}} \cdot \frac{\partial F_{11}^{(1)*}}{\partial \mathbf{p}^{1*}}\, d\mathbf{q}^{j*} d\mathbf{p}^{j*} = 0, \tag{7}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t^*} + \mathbf{p}^{1*} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}^{1*}} + \mathbf{p}^{j*} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}^{j*}} - \right.$$

$$\left. - \frac{\partial \Phi_{1j}^*}{\partial \mathbf{q}^{1*}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}^{1*}} - \frac{\partial \Phi_{1j}^*}{\partial \mathbf{q}^{j*}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}^{j*}}\right) F_{11}^{(1)*} -$$

$$- \sum_{k \neq 1, j}^{N} \iint\limits_{v_k^*\,\Omega_p^*} \left(\frac{\partial \Phi_{1k}^*}{\partial \mathbf{q}^{1*}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}^{1*}} + \frac{\partial \Phi_{jk}^*}{\partial \mathbf{q}^{j*}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}^{j*}}\right) F_{11}^{(11)*} d\mathbf{q}^{k*} d\mathbf{p}^{k*} = 0. \tag{8}$$

Цепочка (7), (8) интегро-дифференциальных уравнений для кинетических функций распределения имеет одинаковый вид для любой системы, удовлетворяющей принятым выше предположениям о межмолекулярном взаимодействии. Это приводит к закону соответственных состоя-

ний для кинетических коэффициентов, в том числе и при учете их временной и пространственной дисперсии.

Переходя к средним силам, разделим уравнение (7) на $F_{11}(1, t)$, а уравнение (8) на $F_{11}^{(1)}(1, j, t)$ *):

$$\left[\frac{\partial}{\partial t}+\mathbf{p}^1\cdot\frac{\partial}{\partial \mathbf{q}^1}+\sum_{j\neq 1}^{N}\mathbf{F}_{1j}\cdot\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}^1}\right]\ln F_{11}(1, t)+$$

$$+\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}^1}\cdot\sum_{j\neq 1}^{N}\mathbf{F}_{1j}=0, \tag{9}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t}+\mathbf{p}^1\cdot\frac{\partial}{\partial \mathbf{q}^1}+\left(-\frac{\partial\Phi_{1j}}{\partial \mathbf{q}^1}+\sum_{k\neq 1,j}^{N}\mathbf{F}_{1k}^{(j)}\right)\cdot\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}^1}+\right.$$

$$\left.+\mathbf{p}^j\cdot\frac{\partial}{\partial \mathbf{q}^j}+\left(-\frac{\partial\Phi_{1j}}{\partial \mathbf{q}^j}+\sum_{k\neq 1,j}^{N}\mathbf{F}_{jk}^{(1)}\right)\cdot\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}^j}\right]\ln F_{11}^{(1)}(1, j, t)+$$

$$+\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}^1}\cdot\sum_{k\neq 1,j}^{N}\mathbf{F}_{1k}^{(j)}+\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}\cdot\sum_{k\neq 1,j}^{N}\mathbf{F}_{jk}^{(1)}=0. \tag{10}$$

Здесь использованы обозначения

$$\mathbf{F}_{1j}=\mathbf{F}_{1j}(1, t)=-\iint\limits_{v_j\ \Omega_p}\frac{\partial\Phi_{1j}}{\partial \mathbf{q}^1}F_{11}^{(1)}(j, t/1)\,d\mathbf{q}^j d\mathbf{p}^j, \tag{11}$$

$$\mathbf{F}_{1k}^{(j)}=\mathbf{F}_{1k}^{(j)}(1, t/j)=-\iint\limits_{v_k\ \Omega_p}\frac{\partial\Phi_{1k}}{\partial \mathbf{q}^1}F_{11}^{(11)}(k, t/1, j)\,d\mathbf{q}^k d\mathbf{p}^k. \tag{12}$$

Величина $\mathbf{F}_{jk}^{(1)}$ определяется аналогично (12). В записанные выражения входят дважды условные функции, определяемые и интерпретируемые согласно теореме умножения вероятностей:

$$F_{11}^{(1)}(1, j, t)=F_{11}^{(1)}(j, t/1)\,F_{11}(1, t), \tag{13}$$

$$F_{11}^{(11)}(1, j, k, t)=F_{11}^{(11)}(k, t/1, j)\,F_{11}^{(1)}(1, j, t). \tag{14}$$

Согласно (11), $\mathbf{F}_{1j}(\mathbf{q}^1, \mathbf{p}^1, t)$ является средней силой, действующей в момент времени t со стороны частицы, распределенной в ячейке v_j, на частицу, находящуюся в точке $\mathbf{q}^1\subset v_1$, с импульсом $\mathbf{p}^1$. Величина $\mathbf{F}_{1j}^{(k)}(\mathbf{q}^1, \mathbf{p}^1, \mathbf{q}^j, \mathbf{p}^j, t)$ имеет тот же смысл, но при дополнительном условии, что в некоторой третьей ячейке в данный момент t в точке $\mathbf{q}^k$ находится частица с импульсом $\mathbf{p}^k$.

Система уравнений (9), (10) эквивалентна исходной системе (7), (8) и является незамкнутой: в уравнение (10), определяющее двухчастичную функцию, посредством средних сил $\mathbf{F}_{1k}^{(j)}$ и $\mathbf{F}_{jk}^{(1)}$ входит трехчастичная функция распределения. Замыкание системы уравнений (9), (10) может быть

*) Для упрощения обозначений звездочки при безразмерных величинах в дальнейшем опускаем.

достигнуто аппроксимацией интегральных выражений, аналогичной примененной в работах [1, 2] для равновесного случая

$$\mathbf{F}_{1k}^{(j)}(\mathbf{q}^1, \mathbf{p}^1, t/\mathbf{q}^j, \mathbf{p}^j) = \mathbf{F}_{1k}(\mathbf{q}^1, \mathbf{p}^1, t),$$
$$\mathbf{F}_{jk}^{(1)}(\mathbf{q}^j, \mathbf{p}^j, t/\mathbf{q}^1, \mathbf{p}^1) = \mathbf{F}_{jk}(\mathbf{q}^j, \mathbf{p}^j, t). \tag{15}$$

Эта аппроксимация соответствует предположению, что средняя сила, действующая в момент времени t на частицу, фиксированную в первой ячейке, со стороны частицы, распределенной во второй ячейке, слабо зависит от того, будет ли в некоторой третьей ячейке частица фиксирована или распределена согласно функции распределения в тот же момент времени.

С учетом (15) решение системы уравнений (9), (10) может быть записано в виде

$$F_{11}(\mathbf{q}^1, \mathbf{p}^1, t) = F_{11}(\mathbf{Q}^1, \mathbf{P}^1, 0) \exp\left\{-\int_0^t \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}^1} \cdot \sum_{j\neq 1}^{N} \mathbf{F}_{1j}(\mathbf{q}^1, \mathbf{p}^1, t')\, dt'\right\}, \tag{16}$$

$$F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}^1, \mathbf{p}^1, \mathbf{q}^j, \mathbf{p}^j, t) = F_{11}^{(1)}(\mathbf{Q}^1, \mathbf{P}^1, \mathbf{Q}^j, \mathbf{P}^j, 0) \times$$
$$\times \exp\left\{-\int_0^t \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}^1} \cdot \sum_{k\neq 1,j}^{N} \mathbf{F}_{1k}(\mathbf{q}^1, \mathbf{p}^1, t') + \right.\right.$$
$$\left.\left. + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}^j} \cdot \sum_{k\neq 1,j}^{N} \mathbf{F}_{jk}(\mathbf{q}^j, \mathbf{p}^j, t')\right] dt'\right\}. \tag{17}$$

В (16) координаты $\mathbf{Q}^1 = \mathbf{Q}^1(\mathbf{q}^1, \mathbf{p}^1, t)$ и импульсы $\mathbf{P}^1 = \mathbf{P}^1(\mathbf{q}^1, \mathbf{p}^1, t)$ являются сдвинутыми к начальному моменту значениями $\mathbf{q}^1$ и $\mathbf{p}^1$ вдоль фазовых траекторий, определяемых оператором, стоящим в квадратных скобках уравнения (9). Аналогично и в (17) $\mathbf{Q}^1 = \mathbf{Q}^1(\mathbf{q}^1, \mathbf{p}^1, \mathbf{q}^j, \mathbf{p}^j, t), \ldots,$ $\mathbf{P}^j = \mathbf{P}^j(\mathbf{q}^1, \mathbf{p}^1, \mathbf{q}^j, \mathbf{p}^j, t)$, но сдвиг осуществляется по фазовым траекториям оператора, стоящего в квадратных скобках уравнения (10).

Отметим, что в операторы, определяющие фазовые траектории, входят средние силы, которые являются функциями не только динамических переменных, но и времени. Эти средние силы сами определяются решениями уравнений (9), (10) и поэтому определение фазовых траекторий требует знания функций распределения в произвольный момент времени. Фактически уравнения (9), (10) совместно с определением (11) и аппроксимациями (15) представляют собой сложную систему интегро-дифференциальных уравнений. Последнюю можно решать на ЭВМ, двигаясь малыми шагами по времени. Для этого, задав начальные значения функций $F_{11}(1, 0)$ и $F_{11}^{(1)}(1, j, 0)$, находим в начальный момент времени средние силы $\mathbf{F}_{1j}$ (1, 0), а затем, согласно (16), (17), значения функций распределения через малый промежуток времени Δt:

$$F_{11}(\mathbf{q}^1, \mathbf{p}^1, \Delta t) = F_{11}\left(\mathbf{q}^1 - \mathbf{p}^1 \Delta t,\ \mathbf{p}^1 - \sum_{j\neq 1}^{N} \mathbf{F}_{1j}\Delta t,\ 0\right) \times$$
$$\times \exp\left\{-\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}^1} \cdot \sum_{j\neq 1}^{N} \mathbf{F}_{1j}(\mathbf{q}^1, \mathbf{p}^1, 0)\, \Delta t\right\}, \tag{18}$$

$$F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}^1, \mathbf{p}^1, \mathbf{q}^j, \mathbf{p}^j, \Delta t) =$$

$$= F_{11}^{(1)}\left((\mathbf{q}^1 - \mathbf{p}^1\Delta t,\ \mathbf{p}^1 - \left(-\frac{\partial \Phi_{1j}}{\partial \mathbf{q}^1} + \sum_{k\neq 1,j}^{N} \mathbf{F}_{1k}\right)\Delta t,\quad \mathbf{q}^j - \mathbf{p}^j\Delta t,\right.$$

$$\left.\mathbf{p}^j - \left(-\frac{\partial \Phi_{1j}}{\partial \mathbf{q}^j} + \sum_{k\neq 1,j}^{N} \mathbf{F}_{jk}\right)\Delta t,\ 0\right) \exp\left\{-\sum_{k\neq 1,j}^{N}\left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}^1}\cdot\right.\right.$$

$$\left.\left.\cdot\, \mathbf{F}_{1k}(\mathbf{q}^1, \mathbf{p}^1, 0) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}^j}\cdot \mathbf{F}_{jk}(\mathbf{q}^j, \mathbf{p}^j, 0)\right]\Delta t\right\}. \qquad (19)$$

После этого функции в момент времени Δt рассматриваются в качестве начальных и определяются их значения в момент времени $2\Delta t$. Таким способом может быть найдено значение функций распределения для произвольного момента времени.

Среди решений (18), (19) имеется стационарное, соответствующее найденному ранее равновесному распределению [1, 2]. Однако вопрос о единственности этого стационарного решения остается открытым.

Существенно, что система кинетических уравнений (9), (10) с аппроксимациями (15) не изменяет своего вида при изменении знака времени ($t \to -t$, $\mathbf{p} \to -\mathbf{p}$). Необратимость может быть внесена использованием стохастических начальных условий, как это показано в работах [4, 5].

Результаты решения полученной системы уравнений на ЭВМ и их приложение (в том числе и для анализа проблемы необратимости) будут рассмотрены отдельно.

Литература

1. Бокун Г. С., Вихренко В. С., Наркевич И. И., Ротт Л. А. ДАН СССР, **212**, № 6, 1328, 1973; ЖФХ, **47**, № 9, 2412, 1973; ФТТ, **15**, № 11, 3387, 1973; Изв. вузов, Физика, № 1, 102, 1975.
2. Rott L. A., Vikhrenko V. S. Fortschr. der Physik, **23**, N 3, 133, 1975.
3. Ротт Л. А. ДАН БССР, **2**, № 2, 58, 1958.
4. Гуров К. П. Основания кинетической теории. М., 1966.
5. Климонтович Ю. Л. ЖЭТФ, **60**, № 4, 1352, 1971.

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию 15.IX 1975