Доклады Академии наук БССР
1958. Том II, № 2

Л. А. РОТТ

КИНЕТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ В СТАТИСТИКЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

(Представлено академиком АН БССР М. А. Ельяшевичем)

В работе [1] были введены функции распределения, пригодные для изучения конденсированных систем в состоянии статистического равновесия. В отличие от известных в литературе частичных функций распределения, дающих вероятности конфигураций различных групп молекул и относящихся непосредственно к конфигурационному пространству всей системы [2], новые функции учитывают условные вероятности: определенная конфигурация произвольной группы молекул в одной ячейке сопровождается определенным набором конфигураций в других ячейках.

Представляет интерес распространить указанные функции распределения на случай неравновесного состояния с целью изучения релаксационных процессов.

Рассмотрим однокомпонентную гомогенную систему из N частиц. Весь объем системы V разделим на N равных ячеек. Тогда кинетические функции распределения определим следующим образом: выражение

$$F_{sk}(t, q^1, p^1, \ldots, q^s, p^s)\, dq^1 dp^1 \ldots dq^s dp^s$$

дает вероятность того, что в момент времени t динамические состояния произвольной группы s молекул находятся соответственно в бесконечно малых фазовых объемах $dq^1dp^1, \ldots, dq^sdp^s$ и при этом точки конфигурационного пространства $q^1, \ldots, q^s$ находятся в одной из ячеек v, а остальные $N-s$ молекул распределены так, что в любой другой ячейке можно встретить не больше k частиц. Бесконечно малый элемент фазового объема $dq^i dp^i = \prod\limits_{1 \leqslant \alpha \leqslant 3} (dq^{i\alpha} dp^{i\alpha})$, импульс частицы p произвольный ($q^{i\alpha}, p^{i\alpha}$—координаты произвольной частицы в отличие от q_i^α, p_i^α— координат фиксированной частицы), $v = \dfrac{V}{N}$.

Зависимость от времени функции распределения динамических состояний всей системы $D(t, q_1, p_1 \ldots q_N, p_N)$ передается уравнением

$$\frac{\partial D}{\partial t} = [H_N; D], \quad [H_N; D] = \sum_{\alpha,\, i} \left\{ \frac{\partial H_N}{\partial q_i^\alpha} \frac{\partial D}{\partial p_i^\alpha} - \frac{\partial H_N}{\partial p_i^\alpha} \frac{\partial D}{\partial q_i^\alpha} \right\}, \tag{1}$$

где правая часть представляет скобки Пуассона,

$$H_N = \sum_{1 \leqslant i \leqslant N} T(p_i) + \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} \Phi(|q_i - q_j|). \tag{2}$$

Найдем определяющее уравнение для функции F_{11}. Уравнение (1) проинтегрируем по переменным $q_2, p_2, \ldots, q_N, p_N$ так, чтобы в каждой ячейке объема V нельзя было одновременно встретить две или больше молекул. Согласно определению,

$$F_{11}(t, q^1, p^1) = N! \int\limits_{v_2} dq_2 \int\limits_{v_3} dq_3 \ldots \int\limits_{v_N} dq_N \int\limits_{\Omega_p} D\, dp_2 \ldots dp_N, \tag{3}$$

где Ω_p — пространство импульсов.

Используя само определение скобок Пуассона, можно записать

$$\int\limits_{\Omega_p} [T(p_i);\ D]\, dp_i = 0; \quad \int\limits_{v_i} \int\limits_{v_j} [\Phi(|q_i - q_j|); D]\, dq_i\, dq_j = 0. \tag{4}$$

С учетом условия (4) получим

$$\frac{1}{N!} \frac{\partial F_{11}(t, q^1, p^1)}{\partial t} = \frac{1}{N!} [H_1;\ F_{11}] + \tag{5}$$

$$+ \sum_{j=2}^{N} \int\limits_{v_2} dq_2 \ldots \int\limits_{v_N} dq_N \int\limits_{\Omega_p} [\Phi(|q_1 - q_j|); D]\, dp_2 \ldots dp_N.$$

Рассмотрим отдельный интеграл в уравнении (5):

$$\int\limits_{v_2} dq_2 \ldots \int\limits_{v_N} dq_N \int\limits_{\Omega_p} [\Phi(|q_1 - q_2|);\ D]\, dp_2 \ldots dp_N =$$

$$= \frac{1}{N!} \int\limits_{v_2} \int\limits_{\Omega_p} [\Phi(|q^1 - q^2|);\ F_{11}^{(1)}(t, q^1, p^1, q^2, p^2)]\, dq^2 dp^2.$$

$F_{sk}^{(n)}(t, q^1, p^1, \ldots, q^{n+s}, p^{n+s})\, dq^1 dp^1 \ldots dq^{n+s} dp^{n+s}$ (в частности, $F_{11}^{(1)} dq^1 \ldots dp^2$) означает вероятность того, что в момент времени t динамические состояния $n+s$ произвольных молекул находятся в фазовых объемах $dq^1 dp^1, \ldots, dq^{n+s} dp^{n+s}$ и при этом $q^1, \ldots, q^n$ находятся в избранной ячейке v_1, а $q^{n+1}, \ldots, q^{n+s}$ относятся к произвольной ячейке v_i, распределение остальных частиц учитывается так же, как и функцией F_{sk}. Функции $F_{sk}^{(n)}$ можно аппроксимировать через F_{sk}. Например,

$$F_{11}^{(1)} = F_{11}(t, q^1, p^1)\, F_{11}(t, q^2, p^2)\, g(|q^1 - q^2|),$$

$g(|q^1 - q^2|) = 0$ при $|q^1 - q^2| \leqslant a = \text{const}$ (учет непроницаемости молекул),

$$\lim g(|q^1 - q^2|) = 0,$$
$$|q^1 - q^2| \to \infty.$$

Окончательно в результате интегрирования (1) получаем

$$\frac{\partial F_{11}}{\partial t} = [H_1;\ F_{11}] + \int\limits_{V - v_1} \int\limits_{\Omega_p} [\Phi(|q^1 - q^2|);\ F_{11}^{(1)}]\, dq^2 dp^2. \tag{6}$$

Аналогичным образом можно найти определяющие уравнения для других функций распределения. Для двойной функции F_{22} уравнение имеет следующий вид:

$$\frac{\partial F_{22}(t, q^1, p^1, q^2, p^2)}{\partial t} = [H_2;\ F_{22}] +$$

$$+\int\limits_{V-v_1}\int\limits_{\Omega_p} [\Phi(|q^1-q^3|);\quad F_{12}^{(2)}(t,q^1,p^1,\ldots,q^3,p^3)]\,dq^3dp^3+$$

$$+\int\limits_{V-v_1}\int\limits_{V-v_1}\int\limits_{\Omega_p}[\Phi(|q^1-q^3|);\quad F_{22}^{(2)}(t,q^1,p^1,\ldots,q^4,p^4)]\,dq^3dp^3\,dq^4dp^4. \tag{7}$$

Полученное уравнение допускает выделение малого параметра, что существенно для развития приближенных методов решения. Пусть v_0 — некоторый фиксированный объем ($v_0 < v$, для наглядности допустим, что $v = v_0$ соответствует случаю плотной упаковки частиц). Тогда можно записать

$$\int\limits_{V-v_1}\int\limits_{V-v_1}[\Phi_{13};\quad F_{22}^{(2)}]\,dq^3dq^4=(v-v_0)\int\limits_{V-v_1}[\Phi_{13};\overline{F}_{22}^{(2)}]\,dq^3.$$

$\overline{F}_{22}^{(2)}$ означает усреднение функции распределения $F_{22}^{(2)}$ по координате q^4 в объеме $v_i - v_0$. С учетом произведенных усреднений уравнение (7) можно записать следующим образом:

$$\frac{\partial F_{22}}{\partial t}=[H_2;\ F_{22}]+\int\limits_{V-v_1}\int\limits_{\Omega_p}[\Phi_{13};\quad F_{12}^{(2)}]\,dq^3dp^3+$$

$$+(v-v_0)\int\limits_{V-v_1}\int\limits_{\Omega_p}[\Phi_{13};\overline{F}_{22}^{(2)}]\,dq^3dp^3dp^4. \tag{8}$$

Используя приведенный метод, можно также получить определяющие уравнения для соответствующих квантовых функций распределения, что будет рассмотрено отдельно.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. А. Ротт, ЖФХ, **31**, вып. 7, 1957. [2] Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, Гостехиздат, 1946.