

Куни Ф. М. Кинетика нуклеации при произвольных числах Кнудсена. Киев. 1983. 90 с. (Препринт / Ин-т теорет. физики АН УССР; ИТФ-83-81Р). 13. *Неизвестный А. И.* Результаты экспериментального определения коэффициента конденсации воды. Обнинск: ВНИИГМИ, 1976. 51 с. 14. *Русанов А. И., Куни Ф. М.* К теории пародышеобразования на заряженных ядрах. I. Общетермодинамические соотношения.— Коллоид. журн., 1982, т. 44, № 5, с. 934—941. 15. *Тодес О. М.* Кинетика процессов кристаллизации и конденсации.— Пробл. кинетики и катализа, 1949, № 7, с. 91—122. 16. *Туницкий Н. Н.* О конденсации пересыщенных паров.— Журн. физ. химии, 1941, т. 15, вып. 10, с. 1061—1071. 17. *Фукс Н. А.* Испарение и рост капель в газообразной среде. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 91 с. 18. *Gambetta H.* Evaporation of liquids.— Current topics in Material Science, 1980, vol. 5, chap. 4, p. 335—446. 19. *Sharaf M., Dobbins R.* A comparison of measured nucleation rates with the predictions of several theories of homogeneous nucleation.— J. Chem. Phys., 1982, vol. 77, N 3, p. 1517—1526.

Поступила в редколлегию 22.02.84

УДК 531.19

В. С. ВИХРЕНКО, М. И. КУЛАК, кандидаты физ.-мат. наук,
Л. А. РОТТ, д-р физ.-мат. наук, Белорус. технол. ин-т

ОПИСАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ В МЕТОДЕ УСЛОВНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ

Вычислению временных корреляционных функций (ВКФ), описывающих динамические свойства среды, посвящено много исследований [3]. Однако в большинстве работ, за исключением основных на машинном эксперименте, ограничиваются изучением поведения этих функций при малых или больших значениях времен, либо в применении к системам малой плотности. В рамках статистического метода условных распределений [6] была разработана методика вычисления ВКФ на промежуточных временах [2, 5]. Использование основного F_{11} -приближения метода условных распределений позволило получить конкретные численные результаты в области кристаллического состояния вещества [1, 4]. Распространение предложенной методики на жидкости и плотные газы связано с необходимостью использования следующего, F_{12} -приближения. Последнее учитывает такие состояния системы, когда в произвольной ячейке находятся одна или две частицы, либо когда ячейка пустая.

Основные функции распределения (одночастичная F_{12} , двухчастичные F_{22} , $F_{12}^{(1)}$, трехчастичные $F_{12}^{(2)}$, $F_{22}^{(1)}$ и т. д.) данного приближения и определяющие уравнения для них приведены в монографии [6].

Развитый в работах [1, 2, 4, 5] подход основан на том, что N -частичная равновесная функция распределения, с помощью которой производится усреднение функций динамических переменных при вычислении ВКФ, является интегралом оператора Лиувилля. Вследствие этого функцию распределения можно внести под оператор динамического сдвига и, умножив ее на функцию динамических переменных, получить новую N -частичную динамическую функцию $B_N(t)$, эволюция которой будет также определяться

уравнением Лиувилля. Интегрируя $B_N(t)$, можно получить набор приведенных частичных динамических функций, соответствующих возможным схемам заполнения ячеек в F_{12} -приближении.

Определяющие уравнения для новых функций генерируются в результате действия на уравнение Лиувилля операторов Z_{12} , $Z_{12}^{(1)}$, $Z_{22}^{(1)}$ и т. д. [6]; получающаяся при этом цепочка уравнений подобна последовательности выражений для кинетических функций распределения в F_{12} -приближении. Уравнение для одночастичной приведенной динамической функции $d_{12}(1; t)$, сопряженной функции распределения $F_{12}(1; t)$, в безразмерных переменных имеет вид

$$\frac{\partial d_{12}(1; t)}{\partial t} + \mathbf{p}^1 \frac{\partial d_{12}}{\partial \mathbf{q}^1} = - \sum_{i \neq 1} \int_{v_i} \int_{\Omega_p} \mathbf{G}_{12i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}^1} \times \\ \times \left[d_{12}^{(1)}(1, 2i; t) + \int_{v_i} \int_{\Omega_p} d_{12}^{(2)}(1, 2i, 3i; t) d3i \right] d2i. \quad (1)$$

В качестве параметров обезразмеривания в (1) приняты энергетический (константа взаимодействия) ε и характерный молекулярный размер σ — параметры потенциала Леннарда—Джонса, временной параметр $\tau = \sigma \sqrt{m/\varepsilon}$, где m — масса частицы,

Функция бинарного типа $d_{22}(1, 2; t)$ описывает такие состояния системы, когда в первой ячейке находятся две частицы. Определяющее уравнение для нее

$$\frac{\partial d_{22}(1, 2; t)}{\partial t} + \left(\mathbf{p}^1 \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}^1} + \mathbf{p}^2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}^2} + \mathbf{G}_{12} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}^1} + \mathbf{G}_{21} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}^2} \right) d_{22}(1, 2; t) = \\ = - \sum_{i \neq 1} \int_{v_i} \int_{\Omega_p} \mathbf{G}_{13i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}^1} \left[d_{22}^{(1)}(1, 2, 3i; t) + \int_{v_i} \int_{\Omega_p} d_{22}^{(2)}(1, 2, 3i, 4i; t) d4i \right] d3i. \quad (2)$$

Для дальнейших выкладок удобно ввести одночастичную функцию

$$d_1(1; t) = d_{12}(1; t) + \int_{v_1} \int_{\Omega_p} d_{22}(1, 2; t) d2, \quad (3)$$

описывающую такие состояния системы, когда в некоторой ячейке v_1 около точки \mathbf{q}^1 находятся частицы с импульсом \mathbf{p}^1 , при условии, что в этой ячейке может находиться еще одна частица в произвольном месте и с произвольным импульсом, а по остальным ячейкам молекулы распределены не более чем по две в ячейке. Проинтегрировав (2) по фазовым переменным частицы с номером 2 и сложив с (1), получим уравнение для $d_1(1; t)$:

$$\frac{\partial d_1(1; t)}{\partial t} + \mathbf{p}^1 \frac{\partial d_1}{\partial \mathbf{q}^1} = - \sum_{i \neq 1} \int_{v_i} \int_{\Omega_p} \mathbf{G}_{12i} \frac{\partial d_2(1, 2i; t)}{\partial \mathbf{p}^1} d2i - \\ - \int_{v_1} \int_{\Omega_p} \mathbf{G}_{12} \frac{\partial d_{22}(1, 2; t)}{\partial \mathbf{p}^1} d2. \quad (4)$$

В выражение (4) входит и двухчастичная функция

$$d_2(1, 2i; t) = d_{12}^{(1)}(1, 2i; t) + \int_{v_1 \Omega_p} d_{22}^{(1)}(1, 3, 2i; t) d3 + \\ + \int_{v_i \Omega_p} \int_{v_1 \Omega_p} d_{12}^{(2)}(1, 2i, 3i; t) d3i + \int_{v_1 \Omega_p} \int_{v_i \Omega_p} d_{22}^{(2)}(1, 3, 2i, 4i; t) d3d4i, \quad (5)$$

описывающая те состояния системы, когда в некоторой ячейке v_1 около точки q^1 находится частица с импульсом p^1 , в некоторой другой ячейке v_i около точки q^{2i} — частица с импульсом p^{2i} , при условии, что в v_1 , как и в v_i , может быть еще по одной молекуле в произвольном месте с произвольным импульсом, а по остальным $N-2$ ячейкам $N-4$ молекулы распределены не более чем по две в ячейке.

Получим уравнение для $d_2(1, 2i; t)$. С этой целью выпишем определяющие уравнения функций, входящих в (5):

$$\frac{\partial d_{12}^{(1)}(1, 2i; t)}{\partial t} = [H_2; d_{12}^{(1)}(1, 2i; t)] + \sum_{j \neq 1, i}^N \int_{v_j \Omega_p} \int_{v_1 \Omega_p} [(H_3 - H_2); \\ (d_{12}^{(1)}(1, 2i, 3j; t) + \int_{v_j \Omega_p} d_{12}^{(12)}(1, 2i, 3j, 4j; t) d4j)] d3j, \quad (6)$$

$$\frac{\partial d_{12}^{(2)}(1, 2i, 3i; t)}{\partial t} = [H_3; d_{12}^{(2)}] + \sum_{j \neq 1, i}^N \int_{v_j \Omega_p} \int_{v_1 \Omega_p} [(H_4 - H_3); \\ (d_{12}^{(21)}(1, 2i, 3i, 4j; t) + \int_{v_j \Omega_p} d_{12}^{(22)}(1, 2i, 3i, 4j, 5j; t) d5j)] d4j, \quad (7)$$

$$\frac{\partial d_{22}^{(1)}(1, 3, 2i; t)}{\partial t} = [H_3; d_{22}^{(1)}] + \sum_{j \neq 1, i}^N \int_{v_j \Omega_p} \int_{v_1 \Omega_p} [(H_4 - H_3); \\ (d_{22}^{(11)}(1, 3, 2i, 4j; t) + \int_{v_j \Omega_p} d_{22}^{(12)}(1, 3, 2i, 4j, 5j; t) d5j)] d4j, \quad (8)$$

$$\frac{\partial d_{22}^{(2)}(1, 3, 2i, 4i; t)}{\partial t} = [H_4; d_{22}^{(2)}] + \sum_{j \neq 1, i}^N \int_{v_j \Omega_p} \int_{v_1 \Omega_p} [(H_5 - H_4); \\ (d_{22}^{(21)}(1, 3, 2i, 4i, 5j; t) + \int_{v_j \Omega_p} d_{22}^{(22)}(1, 3, 2i, 4i, 5j, 6j; t) d6j)] d5j. \quad (9)$$

Компактность записи уравнений (6) — (9) достигнута в результате использования скобок Пуассона. В частности,

$$[H_2; d_{12}^{(1)}(1, 2i; t)] = \frac{\partial \Phi_{12i}}{\partial q^1} \frac{\partial d_{12}^{(1)}(1, 2i; t)}{\partial p^1} + \\ + \frac{\partial \Phi_{12i}}{\partial q^{2i}} \frac{\partial d_{12}^{(1)}}{\partial p^{2i}} - p^1 \frac{\partial d_{12}^{(1)}}{\partial q^1} - p^{2i} \frac{\partial d_{12}^{(1)}}{\partial q^{2i}}. \quad (10)$$

828507

БІБЛІЯТЭКА
Беларускага дзяржаўнага
тэхналагічнага ўніверсітэта

Гамильтониан H_0 описывает энергию подсистемы S частиц, перенумерованных в виде аргументов функции, стоящей в скобках Пуансона.

Принтегрировав (7), (8) по фазовым переменным частицы 3, а затем (9) — по переменным частиц с номерами 3 и 4 — и сложив их с (6), получим уравнение для $d_2(1, 2i; t)$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial d_2(1, 2i; t)}{\partial t} + \left(p^1 \frac{\partial}{\partial q^1} + p^{2i} \frac{\partial}{\partial q^{2i}} + G_{12i} \frac{\partial}{\partial p^1} + G_{2i1} \frac{\partial}{\partial p^{2i}} \right) d_2(1, 2i; t) = \\ = - \sum_{j \neq 1, 2i}^N \int_{v_j} \int_{\Omega_p} \left(G_{13j} \frac{\partial}{\partial p^1} + G_{2i3j} \frac{\partial}{\partial p^{2i}} \right) d_3(1, 2i, 3j; t) d3i - \\ - \int_{v_i} \int_{\Omega_p} \left(G_{13i} \frac{\partial}{\partial p^1} + G_{2i3i} \frac{\partial}{\partial p^{2i}} \right) d_{12}^{(2)}(1, 2i, 3i; t) d3i - \int_{v_1} \int_{\Omega_p} \left(G_{13} \frac{\partial}{\partial p^1} + \right. \\ \left. + G_{2i3} \frac{\partial}{\partial p^{2i}} \right) \left(d_{22}^{(1)}(1, 3, 2i; t) + \int_{v_1} \int_{\Omega_p} d_{22}^{(2)}(1, 3, 2i, 4i; t) d4i \right) d3, \quad (11) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} d_3(1, 2i, 3j; t) = d_{12}^{(11)}(1, 2i, 3j; t) + \int_{v_j} \int_{\Omega_p} d_{12}^{(12)}(1, 2i, 3j, 4j; t) d4j + \\ + \int_{v_i} \int_{\Omega_p} d_{12}^{(21)}(1, 2i, 4i, 3j; t) d4i + \int_{v_i} \int_{\Omega_p} \int_{v_j} \int_{\Omega_p} d_{12}^{(22)}(1, 2i, 4i, 3j, 5j; t) d5j d4i - \\ + \int_{v_1} \int_{\Omega_p} d_{22}^{(11)}(1, 4, 2i, 3j; t) d4 + \int_{v_1} \int_{\Omega_p} \int_{\Omega_p} \int_{v_j} d_{22}^{(12)}(1, 4, 2i, 3j, 5j; t) d4 d5j + \\ + \int_{v_1} \int_{\Omega_p} \int_{v_i} \int_{\Omega_p} d_{22}^{(2)}(1, 4, 2i, 5i, 3j; t) d4 d5i + \\ + \int_{v_1} \int_{\Omega_p} \int_{v_i} \int_{\Omega_p} \int_{v_j} \int_{\Omega_p} d_{22}^{(22)}(1, 4, 2i, 5i, 3j, 6j; t) d4 d5i d6j. \end{aligned}$$

При разработке процедуры замыкания цепочки уравнений (4) (11), наряду со стремлением провести эту операцию на возможно более «позднем этапе», необходимо обеспечить максимальный учет равновесных корреляций, чтобы реализовать все позитивные качества равновесных функций условных распределений. Указанные цели достигаются при использовании введенного в работе [2] группового разложения, которое в данном случае будет иметь вид

$$d_1(1; t) = \lambda_1(1; t),$$

$$d_2(1, 2i; t) = \tilde{F}_{12}^{(1)}(2i/1) \lambda_1(1; t) + \tilde{F}_{12}^{(1)}(1/2i) \lambda_1(2i; t) + \lambda_2(1, 2i; t),$$

$$d_{12}(1, 2; t) = F_{22}(2/1) \lambda_1(1; t) + F_{22}(1/2) \lambda_1(2; t) + \lambda_2(1, 2; t). \quad (12)$$

Заметим, что разложение (12) содержит дважды условные функции распределения ($\tilde{F}_{12}^{(1)}, F_{22}$) одинаковой «частичности» с исходной приведенной динамической функцией (d_2, d_{22}), что позволяет учитывать равновесные корреляции соответствующих порядков [6, гл. VIII]. Наличие в (12) равновесных функций распределения играет положительную роль еще и в том смысле, что автоматически обеспечивает малую вероятность нахождения двух частиц в одной молекулярной ячейке. К достоинствам излагаемого метода относится простота и естественность распространения разложения на следующие 3-, 4-, ..., n -частичные функции.

Дважды условные равновесные функции определяются по теореме умножения вероятностей:

$$\tilde{F}_{12}^{(1)}(1, 2i) = \tilde{F}_{12}^{(1)}(2i/1) \tilde{F}_{12}(1), \quad F_{22}(1, 2) = F_{22}(2/1) \tilde{F}_{12}(1). \quad (13)$$

Входящие в (13) унарная \tilde{F}_{12} и бинарная $\tilde{F}_{12}^{(1)}$ равновесные функции распределения вычисляются с помощью основных функций F_{12} -приближения:

$$\begin{aligned} \tilde{F}_{12}(1) &= F_{12}(1) + \int \int_{v_1 \Omega_p} F_{22}(1, 2) d2, \quad \tilde{F}_{12}^{(1)}(1, 2i) = F_{12}^{(1)}(1, 2i) + \\ &+ \int \int_{v_1 \Omega_p} F_{22}^{(1)}(1, 3, 2i) d3 + \int \int_{v_i \Omega_p} F_{12}^{(2)}(1, 2i, 3i) d3i + \\ &+ \int \int \int_{v_1 \Omega_p} \int_{v_i \Omega_p} F_{22}^{(2)}(1, 3, 2i, 4i) d3d4i. \end{aligned} \quad (14)$$

Подставив (12) в (4), получим уравнение для одночастичной функции:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{p}^1 \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}^1} + \mathbf{F}_1(\mathbf{q}^1) \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}^1} \right) \lambda_1(1; t) &= \frac{\mathbf{p}^1}{A\theta} \exp\left(-\frac{\mathbf{p}_1^2}{2\theta}\right) \times \\ \times \left[\sum_{i=1}^N \int \int_{v_i \Omega_p} \mathbf{G}_{12i} \lambda_1(2i; t) \tilde{F}_{12}^{(1)}(1/2i) d2i + \int \int_{v_1 \Omega_p} \mathbf{G}_{12} \lambda_1(2; t) F_{22}(1/2) d2 \right] - \\ - \sum_{i=1}^N \int \int_{v_i \Omega_p} \mathbf{G}_{12i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}^1} \lambda_2(1, 2i; t) d2i - \int \int_{v_1 \Omega_p} \mathbf{G}_{12} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}^1} \lambda_2(1, 2; t) d2. \end{aligned} \quad (15)$$

Здесь $\mathbf{F}_1(\mathbf{q}^1)$ — равновесная средняя сила, действующая на первую частицу со стороны окружающих ее частиц с учетом того, что одна из них может находиться в самой первой ячейке:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_1(\mathbf{q}^1) &= \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_{12i}(\mathbf{q}^1) + \mathbf{F}_{12}(\mathbf{q}^1) = \sum_{i=1}^N \int \int_{v_i} \mathbf{G}_{12i} \tilde{F}_{12}^{(1)}(\mathbf{q}^{2i}(\mathbf{q}^1)) d\mathbf{q}^{2i} + \\ &+ \int_{v_1} \mathbf{G}_{12} F_{22}(\mathbf{q}^2/\mathbf{q}^1) d\mathbf{q}^2. \end{aligned} \quad (16)$$

Замыкающие цепочки уравнений для корреляционных добавок основано на разложении старших из них в ряд по тензорным полиномам Эрмита в импульсном пространстве. В работе [5] показано, что в первом приближении рассматриваемой нами теории корреляторов динамических переменных при разложении по полиномам двухчастичных добавок достаточно ограничиться первым членом:

$$\begin{aligned}\lambda_2(1, 2i; t) &= A^{-2} \exp[-(p_1^2 + p_2^2)/(2\theta)] \chi^{(0,0)}(q^1, q^{2i}; t), \\ \lambda_2'(1, 2; t) &= A^{-2} \exp[-(p_1^2 + p_2^2)/(2\theta)] \tilde{\chi}^{(0,0)}(q^1, q^2; t).\end{aligned}\quad (17)$$

Поскольку формально уравнения (2), (11), (15) подобны уравнениям для функций соответствующей «частичности» в F_{11} -приближении метода условных распределений, то не будем повторять подробно описанную в статье [5] процедуру получения уравнений для коэффициентов при нулевом полиноме в разложении двухчастичных корреляционных добавок и запишем уравнения в окончательном виде:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \chi^{(0,0)}(1, 2i; t)}{\partial t} &= -\frac{1}{\sqrt{\theta}} \left[\Delta G_{12i} \hat{\zeta}^{(1)}(1, t) \tilde{F}_{12}^{(1)}(q^{2i}/q^1) + \right. \\ &\quad \left. + \Delta G_{2i1} \hat{\zeta}^{(1)}(2i; t) \tilde{F}_{12}^{(1)}(q^1/q^{2i}) \right],\end{aligned}\quad (18)$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial \tilde{\chi}^{(0,0)}(1, 2; t)}{\partial t} &= -\frac{1}{\sqrt{\theta}} \left[\Delta G_{12} \hat{\zeta}^{(1)}(1; t) F_{22}(q^2/q^1) + \right. \\ &\quad \left. + \Delta G_{21} \hat{\zeta}^{(1)}(2; t) F_{22}(q^1/q^2) \right],\end{aligned}\quad (19)$$

$$\hat{\zeta}^{(1)}(q^i; t) = \int_{\Omega_p} \frac{p^1}{\sqrt{\theta}} \lambda_1(1; t) dp^1; \quad (20)$$

$$\Delta G_{12i} = G_{12i} - F_{12i}, \quad \Delta G_{12} = G_{12} - F_{12}. \quad (21)$$

Проинтегрировав (18), (19) по времени и подставив результат с учетом (17) в (15), получим замкнутую систему уравнений для функций $\lambda_1(1; t)$ (отметим, что в качестве первой взята произвольная частица):

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial}{\partial t} + p^1 \frac{\partial}{\partial q^1} + F(q^1) \frac{\partial}{\partial p^1} \right) \lambda_1(1; t) &= \frac{p^1}{A\theta} \exp\left(-\frac{p_1^2}{2\theta}\right) \times \\ &\times \left[-\frac{1}{\sqrt{\theta}} \left[\sum_{i=1}^N \langle \Delta G_{12i} \Delta G_{12i} \rangle_{(1)} + \langle \Delta G_{12} \Delta G_{12} \rangle \right] \hat{A}_1^{(1)}(q^1; t) + \right. \\ &+ \sum_{i=1}^N \int_{\Omega_i} G_{12i} \left[\zeta^{(0)}(q^{2i}; t) - \frac{1}{\sqrt{\theta}} \Delta G_{2i1} \hat{A}_1^{(1)}(q^{2i}; t) \right] \tilde{F}_{12}^{(1)}(q^1/q^{2i}) dq^{2i} + \\ &\left. + \int_{\Omega_1} G_{12} \left[\zeta^{(0)}(q^2; t) - \frac{1}{\sqrt{\theta}} \Delta G_{21} \hat{A}_1^{(1)}(q^2; t) \right] F_{22}(q^1/q^2) dq^2 \right].\end{aligned}\quad (22)$$

Эти векторы

$$\xi^{(i)}(\mathbf{q}^{2i}; t) = \int_{\Omega_p} \lambda_1(\mathbf{q}^{2i}, \mathbf{p}^{2i}; t) d\mathbf{p}^{2i}, \quad \zeta^{(0)}(\mathbf{q}^2; t) = \int_{\Omega_p} \lambda_1(\mathbf{q}^2, \mathbf{p}^2; t) d\mathbf{p}^2, \quad (23)$$

и тензоры второго ранга

$$\langle \Delta \mathbf{G}_{12i} \Delta \mathbf{G}_{12i} \rangle_{(1)} = \int_{v_i} \Delta \mathbf{G}_{12i} \Delta \mathbf{G}_{12i} \tilde{F}_{12}^{(1)}(\mathbf{q}^i/\mathbf{q}^{2i}) d\mathbf{q}^{2i},$$

$$\langle \Delta \mathbf{G}_{12} \Delta \mathbf{G}_{12} \rangle_{(1)} = \int_{v_1} \Delta \mathbf{G}_{12} \Delta \mathbf{G}_{12} F_{22}(\mathbf{q}^1/\mathbf{q}^2) d\mathbf{q}^2, \quad (24)$$

$$\hat{A}_1^{(1)}(\mathbf{q}^1; t) = \int_0^t \hat{\zeta}^{(1)}(\mathbf{q}^1; t') dt'. \quad (25)$$

При определении автокорреляционной функции импульса в рамках рассматриваемого приближения начальные условия системы (22) — (25) необходимо выбирать в виде

$$\lambda_1(1; 0) = \frac{\mathbf{p}^1}{V\theta} \tilde{F}_{12}(1), \quad \lambda_1(2; 0) = 0, \quad \lambda_1(i; 0) = 0 \quad \text{при } i = 2, 3, \dots, N. \quad (26)$$

Поведение частиц с номерами 1 и 2 при двухчастичном заполнении первой ячейки описывается одинаковыми уравнениями (22), но — в силу начальных условий (26) — функции $\lambda_1(1; t)$ и $\lambda_1(2; t)$ будут различаться. В остальных ячейках при двухчастичном заполнении частицы пары неразличимы между собой и поэтому их движение описывается одной и той же функцией $\lambda_1(i; t)$.

Автокорреляционная функция импульсов вычисляется с помощью решения (22) следующим образом:

$$\frac{1}{\theta} \langle \mathbf{p}^1(0) \mathbf{p}^1(t) \rangle = \frac{1}{V\theta} \int_{v_1} \int_{\Omega_p} \mathbf{p}^1 \lambda_1(1; t) d\mathbf{l}. \quad (27)$$

Помимо этого, можно вычислить ВКФ импульсов различных частиц системы:

$$\frac{1}{\theta} \langle \mathbf{p}^i(0) \mathbf{p}^i(t) \rangle = \frac{1}{V\theta} \int_{v_i} \int_{\Omega_p} \mathbf{p}^i \lambda_1(i; t) d\mathbf{l}. \quad (28)$$

Интегрирование системы (22) в области жидкости или плотного газа не может быть основано на разложении искомых функций по полиномам в координатном пространстве, как для кристаллического состояния в первом F_{11} -приближении [4]. Однако в силу практически однородного равновесного распределения частиц по ячейке можно положить, что равновесная средняя сила, действу-

ющая на частицу, равна нулю, а квадрат флуктуации силы не зависит от положения частицы:

$$F_i(q^i) = 0, \quad \sum_{i=1}^N \langle \Delta G_{12i} \Delta G_{12i} \rangle_{(1)} + \langle \Delta G_{12} \Delta G_{12} \rangle_{(1)} = g \hat{E}, \quad (29)$$

где \hat{E} — единичный тензор. Упрощение остальных слагаемых правой части (22) в духе принятого предположения, но уже во втором F_{12} -приближении метода условных распределений, дает возможность непосредственно вычислять ВКФ импульсов частиц конденсированной системы в различных агрегатных состояниях.

1. Вихренко В. С., Кулак М. И. Динамическое поведение частиц молекулярного кристалла вблизи примеси и вакансии.— Докл. АН БССР, 1983, т. 27, № 11, с. 991—994. 2. Вихренко В. С., Кулак М. И. Метод приведенных динамических функций в теории временных корреляционных функций.— Докл. АН БССР, 1980, т. 24, № 2, с. 129—132. 3. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1978. 400 с. 4. Кулак М. И., Вихренко В. С. Временные корреляционные функции импульсов частиц молекулярного кристалла.— Изв. АН БССР. Сер. физ.-мат. наук, 1982, № 5, с. 91—97. 5. Кулак М. И., Вихренко В. С. Исследование временных корреляционных функций с помощью кинетического уравнения.— Изв. АН БССР. Сер. физ.-мат. наук, 1980, № 6, с. 90—95. 6. Ротт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем. М.: Наука, 1979. 280 с.

Поступила в редколлегию 28.11.83

УДК 536.758

С. И. КЛИНЦЕВИЧ, асп., И. И. НАРКЕВИЧ, канд. физ.-мат. наук,
Белорус. технол. ин-т

СТРУКТУРА ПЕРЕХОДНОГО СЛОЯ, ТЕНЗОР ДАВЛЕНИЯ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ В СИСТЕМЕ СО СФЕРИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ РАЗДЕЛА ФАЗ

При исследовании гетерогенных систем используются два подхода — термодинамический [10] и статистический [7], основанный на методе коррелятивных функций ББГКИ [2] и методе условных распределений [9]. В силу трудностей, возникающих при статистическом описании структуры и свойств переходного слоя в гетерогенных системах, широкое распространение получил так называемый квазитермодинамический подход, лежащий в основе феноменологической теории Ландау [4, 8].

Практически все сведения, которые имелись до последнего времени о влиянии кривизны разделяющей поверхности на фазовые переходы и структуру переходного слоя, обязаны термодинамическому подходу (метод Гиббса и метод слоя конечной толщины [10]). В недавно опубликованных работах [1, 3] предпринята попытка использовать квазитермодинамический подход [1] и статистическую теорию неоднородных систем [3] для изучения структуры переходного слоя в гетерогенных системах со сферической поверхностью раздела фаз. В работе [3] получены профили плот-