

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]

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}^1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}^1} \right) F_{11}(1, t) - \sum_{j=1}^N \iint_{v_j \Omega_p} \frac{\partial \Phi_{1j}}{\partial \mathbf{q}^1} \cdot \frac{\partial F_{11}^{(1)}(1, j, t)}{\partial \mathbf{p}^1} d\mathbf{q}^j d\mathbf{p}^j = 0, \quad (1)$$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}^1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}^1} + \frac{\mathbf{p}^j}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}^j} - \frac{\partial \Phi_{1j}}{\partial \mathbf{q}^1} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}^1} - \right. \\ & \left. - \frac{\partial \Phi_{1j}}{\partial \mathbf{q}^j} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}^j} \right) F_{11}^{(1)}(1, j, t) - \sum_{k=1, j}^N \iint_{v_k \Omega_p} \left(\frac{\partial \Phi_{1k}}{\partial \mathbf{q}^1} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}^1} + \right. \\ & \left. + \frac{\partial \Phi_{jk}}{\partial \mathbf{q}^j} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}^j} \right) F_{11}^{(11)}(1, j, k, t) d\mathbf{q}^k d\mathbf{p}^k = 0. \quad (2) \end{aligned}$$

Здесь $\mathbf{q}^1, \dots, \mathbf{q}^k$ и $\mathbf{p}^1, \dots, \mathbf{p}^k$ — 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 $\mathbf{q}^1 \in v_1$, $\mathbf{p}^1 \in \Omega_p$ 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

$$\int_{v_i} \int_{\Omega_p} F_{11}(1, t) dq^1 dp^1 = 1, \quad \int_{v_j} \int_{\Omega_p} F_{11}^{(1)}(1, j, t) dq^j dp^j = F_{11}(1, t) \text{ и т. д.} \quad (3)$$

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

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

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

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

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

$$\tau = \sigma \sqrt{m/\varepsilon}. \quad (6)$$

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

$$\left(\frac{\partial}{\partial t^*} + p^{1*} \cdot \frac{\partial}{\partial q^{1*}}\right) F_{11}^* - \sum_{j=1}^N \int_{v_j} \int_{\Omega_p} \frac{\partial \Phi_{1j}^*}{\partial q^{1*}} \cdot \frac{\partial F_{11}^{(1)*}}{\partial p^{1*}} dq^j dp^j = 0, \quad (7)$$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial}{\partial t^*} + p^{1*} \cdot \frac{\partial}{\partial q^{1*}} + p^{j*} \cdot \frac{\partial}{\partial q^{j*}} - \right. \\ & \left. - \frac{\partial \Phi_{1j}^*}{\partial q^{1*}} \cdot \frac{\partial}{\partial p^{1*}} - \frac{\partial \Phi_{jk}^*}{\partial q^{j*}} \cdot \frac{\partial}{\partial p^{j*}}\right) F_{11}^{(1)*} - \\ & - \sum_{k=1, j}^N \int_{v_k} \int_{\Omega_p} \left(\frac{\partial \Phi_{1k}^*}{\partial q^{1*}} \cdot \frac{\partial}{\partial p^{1*}} + \frac{\partial \Phi_{jk}^*}{\partial q^{j*}} \cdot \frac{\partial}{\partial p^{j*}}\right) F_{11}^{(1)*} dq^{k*} dp^{k*} = 0. \quad (8) \end{aligned}$$

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 $F_{11}^{(1)}(1, j, t)^*$:

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{p}^1 \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}^1} + \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_{1j} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}^1} \right] \ln F_{11}(1, t) + \\ + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}^1} \cdot \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_{1j} = 0, \quad (9)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{p}^1 \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}^1} + \left(-\frac{\partial \Phi_{1j}}{\partial \mathbf{q}^1} + \sum_{k \neq 1, j}^N \mathbf{F}_{1k}^{(j)} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}^1} + \right. \\ \left. + \mathbf{p}^j \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}^j} + \left(-\frac{\partial \Phi_{1j}}{\partial \mathbf{q}^j} + \sum_{k \neq 1, j}^N \mathbf{F}_{jk}^{(1)} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}^j} \right] \ln F_{11}^{(1)}(1, j, t) + \\ + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}^1} \cdot \sum_{k \neq 1, j}^N \mathbf{F}_{1k}^{(j)} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \cdot \sum_{k \neq 1, j}^N \mathbf{F}_{jk}^{(1)} = 0. \quad (10)$$

Здесь использованы обозначения

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

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

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

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

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

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 $\mathbf{q}^1 \in v_1$, 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

$$\begin{aligned} F_{1k}^{(j)}(q^1, p^1, t/q^j, p^j) &= F_{1h}(q^1, p^1, t), \\ F_{jk}^{(1)}(q^j, p^j, t/q^1, p^1) &= F_{jh}(q^j, p^j, t). \end{aligned} \quad (15)$$

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

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

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

В (16) координаты $Q^1 = Q^1(q^1, p^1, t)$ и импульсы $P^1 = P^1(q^1, p^1, t)$ являются сдвинутыми к начальному моменту значениями q^1 и p^1 вдоль фазовых траекторий, определяемых оператором, стоящим в квадратных скобках уравнения (9). Аналогично и в (17) $Q^1 = Q^1(q^1, p^1, q^j, p^j, t)$, ..., $P^j = P^j(q^1, p^1, q^j, p^j, t)$, 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 интегродифференциальных 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 $F_{1j}(1, 0)$, а затем, согласно (16), (17), значения функций распределения через малый промежуток времени Δt :

$$\begin{aligned} F_{11}(q^1, p^1, \Delta t) &= F_{11} \left(q^1 - p^1 \Delta t, p^1 - \sum_{j=1}^N F_{1j} \Delta t, 0 \right) \times \\ &\times \exp \left\{ - \frac{\partial}{\partial p^1} \cdot \sum_{j=1}^N F_{1j}(q^1, p^1, 0) \Delta t \right\}, \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned}
 & F_{11}^{(1)}(q^1, p^1, q^j, p^j, \Delta t) = \\
 & = F_{11}^{(1)} \left((q^1 - p^1 \Delta t, p^1 - \left(-\frac{\partial \Phi_{1j}}{\partial q^1} + \sum_{k=1, j}^N F_{1k} \right) \Delta t, q^j - p^j \Delta t, \right. \\
 & \quad \left. p^j - \left(-\frac{\partial \Phi_{1j}}{\partial q^j} + \sum_{k=1, j}^N F_{jk} \right) \Delta t, 0 \right) \exp \left\{ - \sum_{k=1, j}^N \left[\frac{\partial}{\partial p^1} \cdot \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. \cdot F_{1k}(q^1, p^1, 0) + \frac{\partial}{\partial p^j} \cdot F_{jk}(q^j, p^j, 0) \right] \Delta t \right\}. \quad (19)
 \end{aligned}$$

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 ($t \rightarrow -t$, $p \rightarrow -p$). 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