

УДК 531.19

В. С. ВИХРЕНКО, М. И. КУЛАК

МЕТОД ПРИВЕДЕННЫХ ДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ В ТЕОРИИ ВРЕМЕННЫХ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ

(Представлено академиком АН БССР Ф. И. Федоровым)

Успехи современной теории необратимых процессов во многом связаны с возможностью представления кинетических коэффициентов через временные корреляционные функции вида

$$C(t) = \langle A(0)B(t) \rangle = \int_{\Omega_{\Gamma}} A(0)B(t)\mathcal{D}_N^{(0)}d\Gamma. \quad (1)$$

Здесь A и B — функции динамических переменных системы N частиц (их координат q^k и импульсов p^k), тензорная размерность которых может быть произвольной; $\mathcal{D}_N^{(0)}$ — равновесная функция распределения; интегрирование ведется по фазовому пространству Ω_{Γ} системы.

Свойства функции $C(t)$ могут быть исследованы либо по ее временному поведению (t -метод), либо по особенностям ее лапласовского преобразования (ε -метод) (1). Здесь воспользуемся t -методом, основы которого восходят к работам (2). Используем оператор Лиувилля iL_N системы, определяющий зависимость от времени функций динамических переменных

$$B(t) = \exp(-iL_N t) B(0). \quad (2)$$

Учитывая, что равновесная функция распределения является интегралом движения и коммутирует с оператором $\exp(-iL_N t)$, перепишем (1) в виде

$$\begin{aligned} C(t) &= \int_{\Omega_{\Gamma}} A(0)e^{-iL_N t} [B(0)\mathcal{D}_N^{(0)}(0)]d\Gamma = \\ &= \int_{\Omega_{\Gamma}} A(0)\mathcal{B}_N(t)d\Gamma. \end{aligned} \quad (3)$$

Введенная функция $\mathcal{B}_N(t)$ подчиняется уравнению Лиувилля

$$\frac{\partial \mathcal{B}_N(t)}{\partial t} + iL_N \mathcal{B}_N(t) = 0 \quad (4)$$

при начальном условии

$$\mathcal{B}_N(0) = B\mathcal{D}_N^{(0)}. \quad (5)$$

Подчеркнем, что \mathcal{B}_N не является ни функцией распределения, ни ее возмущением, хотя и подчиняется, как и \mathcal{D}_N , уравнению Лиувилля. В частности, \mathcal{B}_N , как правило, не является скалярной функцией. Тем не менее определенные аналогии в поведении функции \mathcal{B}_N и возмущения равновесной функции распределения $\delta\mathcal{D}_N$ провести можно.

Соотношения (3)—(5) в точной постановке предполагают решение проблемы N тел. Однако эквивалентность уравнения (4) и уравнения, определяющего поведение функции распределения \mathcal{D}_N , позволяет использовать здесь хорошо разработанные приближенные методы частичных функций распределения.

Дальнейшее рассмотрение выполним в F_{11} -приближении метода условных распределений (3) и введем приведенные s -частичные функции динамических переменных

$$b(\{s\}, t) = \int_{v_{l_{s+1}}} dq^{l_{s+1}} \dots \int_{v_{l_N}} dq^{l_N} \int_{\Omega_p} \dots \int \mathcal{D}_N(t) dp^{l_{s+1}} \dots dp^{l_N}. \quad (6)$$

Здесь $v_{l_k} = V/N$ — молекулярный объем; $q^{l_k} \in v_{l_k}$; Ω_p — пространство интегрирования по импульсам; в каждой молекулярной ячейке находится по одной частице.

Для функций $b(\{s\}, t)$ можно сформулировать бесконечную цепочку интегродифференциальных уравнений, аналогичную цепочке уравнений (3) для функций распределения $F_{11}^{s-1}(\{s\}, t)$:

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial t} + \sum_{k=1}^s \left(\frac{p^{l_k}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial q^{l_k}} - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^s \frac{\partial \Phi_{l_k l_j}}{\partial q^{l_k}} \cdot \frac{\partial}{\partial p^{l_k}} \right) \right\} b(\{s\}, t) = \\ = \sum_{k=1}^s \sum_{j=s+1}^N \int_{v_{l_j}} \int_{\Omega_p} \frac{\partial \Phi_{l_k l_j}}{\partial q^{l_k}} \cdot \frac{\partial}{\partial p^{l_k}} b(\{s, l_j\}, t) dq^{l_j} dp^{l_j}, \quad (7)$$

Φ — парный потенциал межчастичного взаимодействия. Функции b имеют ту же тензорную размерность, что и \mathcal{D}_N . В дальнейшем удобно аналогично (4) преобразовать (7) к безразмерному виду.

Решение цепочки интегродифференциальных уравнений (7) следует искать при начальных условиях, следующих из (5). Этот момент выгодно отличает динамические функции b от кинетических функций распределения F_{11}^{s-1} , для которых формулировка начальных условий представляет сложную задачу.

Перейдем далее к новым функциям β , которые введем согласно соотношениям

$$b_1(\{1\}, t) = \beta_1(k; t),$$

$$b_2(\{2\}, t) = F_{11}^{(0)}(k/1) \beta_1(1; t) + F_{11}^{(0)}(1/k) \beta_1(k; t) + \beta_2(1, k; t). \quad (8)$$

Выбранное представление функций b через β аналогично использованному ранее (5) представлению неравновесных добавок частичных функций распределения через f_k . Соответственно и структура систем уравнений, определяющих поведение функций β_k и f_k , одинакова:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL_k^{(0)} \right) \beta_k = \varphi_k(\beta_1, \dots, \beta_{k+1}), \quad (9)$$

где $L_k^{(0)}$ — оператор Лиувилля подсистемы рассматриваемых k частиц, находящихся в поле их равновесного окружения, образованного остальными $N - k$ частицами, а функционал φ_k описывает воздействие на рассматриваемую подсистему, обусловленное отклонением ее окружения от равновесия. Явный вид операторов Лиувилля $iL_k^{(0)}$ и функционалов φ_k для $k = 1, 2$ приведен в работе (5).

Проиллюстрируем предлагаемый здесь метод на примере рассмотрения автокорреляционной функции импульсов молекулярного кристалла. В этом

случае $A(0) = p^1(0) = p^1$, $B(t) = p^1(t)$, $\mathcal{B}_N(0) = p^1 \mathcal{D}_N^{(0)}$. Используя далее (6) и (8), находим

$$\begin{aligned} \beta_1(1; 0) &= p^1 F_{11}^{(0)}(1); \beta_1(k; 0) = 0 \text{ при } k \neq 1; \\ \beta_2(1, k; 0) &= 0; \beta_3(1, k, j; 0) = 0, \dots \end{aligned} \quad (10)$$

Таким образом, начальное состояние системы можно интерпретировать как возмущение одночастичной функции β_1 лишь в одной из ячеек системы при невозмущенных значениях многочастичных функций $\beta_k = 0$ ($k \geq 2$). В результате эволюции, происходящей в соответствии с уравнением Лиувилля всей системы, возмущение будет последовательно распространяться как на другие ячейки системы, так и на многочастичные функции β_k ($k \geq 2$).

При исследовании поведения автокорреляционной функции импульсов на малых временах $t \ll \tau$ (например, $t \sim 0,1 \tau$), где τ — временной масштаб (для аргона $\tau = 2,16 \cdot 10^{-12}$ с), возмущением многочастичных функций можно пренебречь и ограничиться учетом возмущения одночастичных функций β_1 в соседних с первой ячейках. Ввиду симметрии кристаллической решетки возмущения всех 12 ближайших соседей одинаковы и задача сводится к решению системы двух уравнений (9) для $\beta_1(1; t)$ и $\beta_1(2; t)$ при $\beta_2(1, 2; t) = 0$.

Тем не менее, так как фазовое пространство частицы шестимерно, система этих двух уравнений остается все еще сложной и недоступной для решения даже на мощных ЭВМ. Для понижения размерности пространства задания функции β_1 воспользуемся высокой степенью пространственной симметрии гранецентрированного молекулярного кристалла и ограничимся рассмотрением изотропной части функций β_1 . В задаче фигурируют два вектора — \mathbf{q} и \mathbf{p} , и оператор Лиувилля, являясь скалярным оператором, может быть выражен через три скалярных инварианта:

$$\xi = (\mathbf{q} \cdot \mathbf{q})^{1/2}, \quad \zeta = (\mathbf{p} \cdot \mathbf{p})^{1/2}, \quad \eta = \mathbf{q} \cdot \mathbf{p} / \xi \zeta \quad (11)$$

следующим образом:

$$\begin{aligned} iL_1^{(0)} &= \mathbf{p} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} + \mathcal{F}^{(0)} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} = \\ &= \zeta \eta \frac{\partial}{\partial \xi} + c \xi \eta \frac{\partial}{\partial \zeta} + \frac{\zeta^2 + c \xi^2}{\xi \zeta} (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta}. \end{aligned} \quad (12)$$

Равновесная сила, действующая на первую частицу, ввиду принятой сферической симметрии представляется в виде $\mathcal{F}^{(0)} = -c(\xi) \mathbf{q}$.

Векторы β_1 в свою очередь также представляются функциями скалярных инвариантов $\beta_p(\xi, \zeta, \eta, t)$ и $\beta_q(\xi, \zeta, \eta, t)$:

$$\beta_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = \beta_p \mathbf{p} + \beta_q \mathbf{q}. \quad (13)$$

Полученная в результате система четырех интегродифференциальных уравнений для функций $\beta_q(1, t)$, $\beta_p(1, t)$, $\beta_q(2, t)$ и $\beta_p(2, t)$ уже может быть решена на ЭВМ средней мощности (типа ЕС-1022) с использованием разностной схемы, предложенной в (6).

Summary

The method of introduction of dynamical particle functions of arbitrary tensorial order is proposed for investigation of the time correlation functions. The procedure of formulating the initial conditions and closing the system of integro-differential equations for these functions is developed. The momentum autocorrelation function of a molecular crystal is considered as an example.

Литература

¹ Ernst M. H., Haines L. K., Dorfman J. R. Rev. Mod. Phys., 1969, v. 41, p. 296—316. ² Cohen E. G. D., Dorfman J. R., Ernst M. H. Phys. Lett., 1964, v. 12, p. 319—320; Cohen E. G. D., Ernst M. H. Phys. Lett., 1963, v. 5, p. 192—194. ³ Ротт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем, М., Наука, 1979, 280 с. ⁴ Вихренко В. С., Кулак М. И., Ротт Л. А. Весті АН БССР. Сер. фіз.-мат. навук, 1977, № 3, с. 97—101. ⁵ Вихренко В. С., Кулак М. И. Весті АН БССР. Сер. фіз.-мат. навук, 1978, № 6, с. 70—76. ⁶ Вихренко В. С., Кулак М. И. В сб.: Теорет. и прикл. механіка, Мн., Вышэйшая школа, 1978, вып. 5, с. 69—78.

*Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова*

Поступило 22.05.79