

УДК 531.19

Э. С. БРОДТ, В. С. ВИХРЕНКО

О ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ ПРИБЛИЖЕНИЯХ В МЕТОДЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ УСЛОВНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ

(Представлено академиком АН БССР Р. И. Солоухиным)

Для построения теории неравновесных процессов широко применяются кинетические функции распределения. В рамках метода условных распределений для кинетических функций сформулированы определяющие интегродифференциальные уравнения и приведены примеры их использования при изучении диффузии, теплопроводности, вязкоупругих свойств молекулярных систем [1]. Существенным моментом вывода этих определяющих уравнений является то, что в пределах каждого F_{sp} -приближения эволюция системы рассматривается только в области Ω_{sp} фазового пространства, соответствующего этому приближению. Вместе с тем ясно, что фазовые траектории системы будут пересекать границы выделенной области и в более полной постановке задачи (чему посвящена настоящая работа) следует учитывать потоки плотности вероятности через границы областей Ω_{sp} . Практическая необходимость такого обобщения выявляется, например, при рассмотрении диффузионных процессов в твердых телах [2].

При развитии схемы последовательных приближений в равновесной теории учет старших приближений достигается непосредственным суммированием вкладов от соответствующих состояний системы. В неравновесном случае взаимосвязь между различными приближениями оказывается более сложной и полезно получить явные соотношения, описывающие ее. Непосредственными проявлениями такой взаимосвязи выступают потоки плотности вероятности через границы, разделяющие области фазового пространства, относящиеся к различным приближениям.

Определим F_{sp} -приближение, как учитывающее такие состояния системы, когда в любой ее ячейке может находиться одновременно не более p частиц. Первый индекс s ограничивает область Ω_{sp} «снизу» и означает, что существует хотя бы одна ячейка, в которой находится не менее s частиц ($s \leq p$). Тогда в объеме Ω_N фазового пространства системы N частиц справедливы следующие соотношения:

$$\Omega_{sr} + \Omega_{r+1,p} = \Omega_{sp}, \quad (1)$$

$$\Omega_{11} + \Omega_{22} + \dots + \Omega_{NN} = \Omega_{1N} \equiv \Omega_N. \quad (2)$$

Разложение (2) по состояниям Ω_{ss} может рассматриваться как разложение по неприводимым представлениям.

Соответственно функция распределения D_N всей системы может быть представлена суммой ступенчатых функций. Например,

$$D_N = D_{1s} + D_{s+1,N}, \quad (3)$$

причем

$$D_{1s} = \begin{cases} D_N & \text{в области } \Omega_{1s}, \\ 0 & \text{вне этой области;} \end{cases} \quad (4)$$

$$D_{s+1,N} = \begin{cases} D_N & \text{в области } \Omega_{s+1,N}, \\ 0 & \text{вне этой области.} \end{cases} \quad (5)$$

Подчеркнем, что множества Ω_{sp} рассматриваются открытыми, поэтому соотношения (1) и (2) выполняются с точностью до множеств меры 0, представляющих границы соответствующих областей.

Границы являются гиперповерхностями в конфигурационной части фазового пространства, состоящими из участков, имеющих различную размерность. Максимальная размерность участков равна $3N-1$, когда лишь одна из частиц системы находится на границе своей ячейки и переход ее в другую ячейку приводит к переходу изображающей систему точки в область, не соответствующую рассматриваемому приближению. Состояния системы, когда более чем одна частица находится на границах своих ячеек, причем переход любой из них в соседнюю ячейку выводит систему из рассматриваемого приближения, соответствуют участкам гиперповерхности более низкой размерности. Таким образом, с точностью до множеств меры 0 гиперповерхности, разделяющие области различных не пересекающихся между собой приближений, можно рассматривать как имеющие размерность $3N-1$. Обозначим $(3N-1)$ -мерную гиперповерхность между областями Ω_{sr} и $\Omega_{r+1,p}$ через ω_r и введем на ней вектор n нормали, внешней по отношению к области Ω_{sr} ($s < r, p > r$).

На гиперповерхности ω_r функцию распределения D_N представим аналогично (3) в форме суммы

$$D_N = D_{1r} + D_{r+1,N}, \quad (3a)$$

но слагаемые определим иначе:

$$D_{1r} = \begin{cases} D_N & \text{при } \mathbf{p} \cdot \mathbf{n}_r \geq 0, \\ 0 & \text{при } \mathbf{p} \cdot \mathbf{n}_r < 0; \end{cases} \quad (6)$$

$$D_{r+1,N} = \begin{cases} 0 & \text{при } \mathbf{p} \cdot \mathbf{n}_r \geq 0, \\ D_N & \text{при } \mathbf{p} \cdot \mathbf{n}_r < 0. \end{cases} \quad (7)$$

Здесь $\mathbf{p} = \{p^1, p^2, \dots, p^N\}$ — вектор импульса всей системы, заданный $3N$ проекциями импульсов частиц на оси координат.

В области Ω_{1r} эволюция функции D_{1r} , естественно, определяется обычным уравнением Лиувилля:

$$\frac{\partial D_{1r}}{\partial t} + iL_N D_{1r} = 0, \quad (8)$$

а плотность потока вероятности через границу области ω_r

$$J_D = \frac{1}{m} \mathbf{p} \cdot \mathbf{n}_r D_N = \frac{1}{m} \mathbf{p} \cdot \mathbf{n}_r (D_{1r} + D_{r+1,N}). \quad (9)$$

Поскольку остальные участки поверхности имеют более низкую размерность и являются множествами меры 0 по сравнению с ω_r , поток плотности вероятности всецело определяется интегралом от (9) по множеству полной меры ω_r [3].

Интегрирование уравнения (8) с учетом (9) по переменным $N-k$ частиц позволяет сформулировать уравнения для k -частичных кинетических функций условных распределений в F_{1r} -приближении. При рассмот-

рении F_{sr} -приближения для функции D_{sr} записывается уравнение, аналогичное (6), и учитываются потоки плотности вероятности на «нижней» ω_{s-1} и «верхней» ω_r границах области.

Продемонстрируем получение определяющих уравнений в F_{01} -приближении (известное понятие F_{11} -приближения соответствует случаю, когда число частиц равно числу ячеек метода, а понятие F_{01} -приближения — случаю, когда число ячеек превышает число частиц). Для одночастичной функции распределения $F_{11}(\mathbf{q}^1, \mathbf{p}^1, t)$ получим уравнение

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{11}}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}^1}{m} \cdot \frac{\partial F_{11}}{\partial \mathbf{q}^1} = & \int_{v_1} \int_{\Omega_p} \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \mathbf{q}^1} \cdot \frac{\partial F_{11}^{(1)}}{\partial \mathbf{p}^1} d\mathbf{q}^2 d\mathbf{p}^2 - \\ - \sum_{k=2}^N \int_{\omega_{k1}} \int_{\Omega_p} \frac{\mathbf{p}^{1k}}{m} \cdot \mathbf{n}_{k1} & \left[\int_{v_j} \int_{\Omega} F_{11}^{(11)}(\mathbf{q}^1, \mathbf{p}^1, \mathbf{q}^{1k}, \mathbf{p}^{1k}, \mathbf{q}^j, \mathbf{p}^j, t) d\mathbf{q}^j d\mathbf{p}^j - \right. \\ - 2 \int_{v_k} \int_{\Omega_p} F_{21}^{(10)}(\mathbf{q}^1, \mathbf{p}^1, \mathbf{q}^{1k}, \mathbf{p}^{1k}, \mathbf{q}^{2k}, \mathbf{p}^{2k}, t) & \left. d\mathbf{q}^{2k} d\mathbf{p}^{2k} \right] d\mathbf{q}^{1k} d\mathbf{p}^{1k}. \quad (10) \end{aligned}$$

Здесь Ω_p — пространство импульсов, Φ_{12} — парный потенциал межчастичного взаимодействия, ω_{k1} — поверхность ячейки v_k , \mathbf{n}_{k1} — вектор внешней нормали к этой поверхности.

Первая часть потока через границу ω_{h1} , определяемая функцией $F_{11}^{(11)}$, соответствует уменьшению вероятности F_{01} -состояний за счет потока плотности вероятности из области Ω_{01} . Вторая часть описывает обратный процесс. Появляющаяся при этом функция $F_{21}^{(10)}$ относится по существу к следующему F_{02} -приближению, но поскольку она описывает состояния, близкие к границе ω_1 , для нее необходимо ввести специальное обозначение, когда индекс, определяющий состояние избранной ячейки, превосходит индекс распределения частиц по остальным ячейкам системы. Величина $F_{21}^{(10)}(\mathbf{q}^1, \mathbf{p}^1, \mathbf{q}^{1h}, \mathbf{p}^{1h}, \mathbf{q}^{2h}, \mathbf{p}^{2h}, t)$ определяет плотность вероятности того, что в момент времени t в ячейке v_1 находится частица в точке \mathbf{q}^1 с импульсом \mathbf{p}^1 , в ячейке v_h — две частицы в точках \mathbf{q}^{1h} и \mathbf{q}^{2h} с импульсами \mathbf{p}^{1h} и \mathbf{p}^{2h} , в некоторой третьей ячейке частицы отсутствуют, а в остальных ячейках частицы распределены не более чем по одной в каждой ячейке. По смыслу суммирования в (10) пустая ячейка является ближайшим соседом объема v_h и отделена от него участком поверхности ω_{h1} , по которому ведется интегрирование. Поэтому в процессе интегрирования по ω_{h1} индекс (0) поочередно относится к каждой ячейке, являющейся ближайшим соседом v_h . Если в качестве такой ячейки выступает v_1 , функция $F_{21}^{(10)}$ зануляется.

Подчеркнем, что вследствие одночастичного характера оператора потока плотности вероятности (см. (9)) и сделанного замечания о гиперповерхности ω_r , как множество полной меры, в (10) отсутствуют слагаемые, описывающие одновременный переход двух или большего числа частиц через поверхности их ячеек. Такие переходы осуществляются через участки гиперповерхности более низкой по сравнению с $(3N-1)$ размерностью, так что поток вероятности через них равен нулю. Процессы появления двух и большего числа пустых ячеек, таким образом, всецело описываются в рамках старших приближений (F_{22} , F_{33} и т. д.).

Уравнение (10) определяет поведение функции $F_{11}(\mathbf{q}^1, \mathbf{p}^1, t)$ во внутренних точках объема v_1 . На границах объема удобно определить эту функцию по аналогии с (6):

$$F_{11}(\mathbf{q}^1, \mathbf{p}^1, t) = \begin{cases} F_{11}(\mathbf{q}^1, \mathbf{p}^1, t) & \text{при } \mathbf{p}^1 \cdot \mathbf{n}_{11} \geq 0, \\ 0 & \text{при } \mathbf{p}^1 \cdot \mathbf{n}_{11} < 0. \end{cases} \quad (11)$$

Плотность потока вероятности через границы ячейки v_1 определяется выражением

$$J_{v_1} = \frac{\mathbf{p}^1 \cdot \mathbf{n}_{11}}{m} \left[F_{11}(\mathbf{q}^1, \mathbf{p}^1, t) - \sum_{k \neq 1} \int_{v_k} \int_{\Omega_p} F_{21}^{(0)}(\mathbf{q}^1, \mathbf{p}^1, \mathbf{q}^{2k}, \mathbf{p}^{2k}, t) d\mathbf{q}^{2k} d\mathbf{p}^{2k} \right], \quad (12)$$

суммирование выполняется по ближайшим соседям ячейки v_1 , имеющим с ней общие поверхности.

Интегрируя (10) по импульсам и координатам частицы в первой ячейке и учитывая (11) и (12), найдем для вероятности $b_1(t)$ заполнения ячейки (определяемой интегрированием одночастичной функции по объему ячейки и по импульсу) уравнение

$$\begin{aligned} \frac{db_1(t)}{dt} + \frac{1}{m} \int_{\omega_{11}} \int_{\Omega_p} \mathbf{p}^1 \cdot \mathbf{n}_{11} F_{11}^{(0)}(\mathbf{q}^1, \mathbf{p}^1, t) d\mathbf{q}^1 d\mathbf{p}^1 + \\ + \frac{1}{m} \int_{\omega_{11}} \int_{\Omega_p} \mathbf{p}^j \cdot \mathbf{n}_{11} F_{11}^{(0)}(\mathbf{q}^j, \mathbf{p}^j, t) d\mathbf{q}^j d\mathbf{p}^j = 0, \end{aligned} \quad (13)$$

которое было принято в работе [2] в качестве исходного. Здесь опущены слагаемые, описывающие связь между F_{01} - и F_{22} -приближениями.

В F_{11} -приближении уравнение для унарной функции имеет вид (10), но вследствие условия нормировки первый интеграл в квадратных скобках правой части определяет бинарную функцию $F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}^1, \mathbf{p}^1, \mathbf{q}^{1k}, \mathbf{p}^{1k}, t)$.

Поток вероятности через границу области Ω_{11} является экстенсивной величиной и пропорционален полной поверхности всех ячеек системы ($N\omega_{11}$, где ω_{11} — поверхность одной ячейки). Плотность потока через поверхность ограничивается энергетическим множителем $\exp(-U/k_B T)$, который на границе области является малой величиной, но с увеличением размера системы поток вероятности становится значительным, что приводит к малой вероятности реализации F_{01} - и F_{11} -приближений в макроскопических объемах. Однако концентрация ячеек, заполненных более чем одной частицей, мала, и это обуславливает применимость F_{11} -приближения при расчете многих характеристик физических объектов. Поточковые члены приобретают существенное значение при рассмотрении таких явлений, как диффузия, термодиффузия и т. п.

Авторы выражают благодарность профессору Л. А. Ротту за интерес к работе и обсуждение результатов.

Summary

Integrodifferential equations for the kinetic functions are formulated within the framework of the statistical method of conditional distributions. These equations take into account the density probability flows in the phase space of a system through the boundaries of the volume which correspond to various approximations of the method. The density probability flows through the boundaries of the cells are determined. The results are applied to description of diffusion in solids.

Литература

1. Ротт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем.— М.: Наука, 1979.— 280 с.
2. Вихренко В. С.— ДАН БССР, 1985, т. 29, № 3, с. 219—222.
3. Шиллов Г. Е., Гуревич Б. Л. Интеграл, мера и производная.— М.: Наука, 1964.— 212 с.