

Э. Т. БРУК-ЛЕВИНСОН, Л. А. РОТТ

КОРРЕЛЯТИВНЫЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СМЕШАННОГО ТИПА

Имеется широкий класс физических систем, описание которых может быть эффективно осуществлено с помощью коррелятивных функций смешанного типа. К таким системам можно отнести бинарную смесь с сильно различающимися по массам и взаимодействию молекулами, в которой легкие частицы образуют разреженную подсистему, а тяжелый компонент следует рассматривать как конденсированную среду (растворы внедрения).

Координаты легких частиц обозначим через q_1, \dots, q_n , а тяжелых — Q_1, \dots, Q_N . Конфигурационная часть гиббсовой функции распределения D_{n+N} будет удовлетворять уравнениям вида

$$\nabla_{q_1} D_{n+N} + \frac{1}{\theta} \left\{ \nabla_{q_1} \left[\sum_{\beta=2}^n \Phi_{q_1 q_\beta}(q_1, q_\beta) + \sum_{\beta=1}^N \Phi_{q_1 Q_\beta}(q_1, Q_\beta) \right] \right\} D_{n+N} = 0. \quad (1)$$

Здесь Φ — парные потенциалы взаимодействия соответствующих сортов молекул, $n + N$ — общее число частиц системы, $\theta = kT$.

Разобьем весь объем системы V на N равных ячеек объемом $v = V/N$ и введем функции распределения $F_{m(k)}^{(s)}(q^1, \dots, q^m, Q^1, \dots, Q^s)^*$, определяющие плотность вероятности того, что m легких частиц находятся около координат $q^1, q^2, \dots, q^m \in V$, s произвольных тяжелых частиц находятся в избранном молекулярном объеме v_1 около точек Q^1, Q^2, \dots, Q^s при условии, что в остальных ячейках v_i будет не более k тяжелых частиц в каждой, а $n - m$ легких частиц распределены по всему объему системы. В качестве примера приведем определение функции $F_{m(1)}^{(1)}$:

$$F_{m(1)}^{(1)} = \frac{n!N!}{(n-m)!} \int_V dq_{m+1} \dots \int_V dq_n \int_{v_2} dQ_2 \dots \int_{v_N} D_{n+N} dQ_N. \quad (2)$$

Необходимо введение и более сложных функций $F_{m(k)}^{(sp\dots r)}$, определяющих плотность вероятности того, что в избранных молекулярных ячейках v_1, v_2, \dots, v_r находится по s, p, \dots, r молекул конденсированной подсистемы около соответствующих точек (прочие индексы имеют тот же смысл, что и у функции $F_{m(k)}^{(s)}$).

Приведенные функции являются, таким образом, распределениями смешанного типа, так как синтезируют метод коррелятивных функций безусловных вероятностей [1] и метод условных распределений [2].

* q_i, Q_i означают координаты фиксированных частиц; q^i, Q^i — координаты произвольных частиц.

Исходя из определения новых коррелятивных функций, интегрированием (1) получим определяющие их интегро-дифференциальные уравнения. Приведем уравнения для двух младших функций $F_{(1)}^{(1)}$ и $F_{1(1)}$:

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{q}^1} F_{(1)}^{(1)}(\mathbf{Q}^1) + \frac{1}{\theta} \int_V \nabla_{\mathbf{q}^1} \Phi_{qQ}(\mathbf{q}^1, \mathbf{Q}^1) F_{1(1)}^{(1)}(\mathbf{q}^1, \mathbf{Q}^1) d\mathbf{q}^1 + \\ + \frac{1}{\theta} \int_{V \rightarrow 2_1} \nabla_{\mathbf{q}^1} \Phi_{QQ}(\mathbf{Q}^1, \mathbf{Q}^2) F_{(1)}^{(1)}(\mathbf{Q}^1, \mathbf{Q}^2) d\mathbf{Q}^2 = 0, \quad (3) \\ \nabla_{\mathbf{q}^1} F_{1(1)}(\mathbf{q}^1) + \frac{1}{\theta} \int_V \nabla_{\mathbf{q}^1} \Phi_{qq}(\mathbf{q}^1, \mathbf{q}^2) F_{2(1)}(\mathbf{q}^1, \mathbf{q}^2) d\mathbf{q}^2 + \\ + \frac{1}{\theta} \int_V \nabla_{\mathbf{q}^1} \Phi_{qQ}(\mathbf{q}^1, \mathbf{Q}^1) F_{1(1)}^{(1)}(\mathbf{q}^1, \mathbf{Q}^1) d\mathbf{Q}^1 = 0. \end{aligned}$$

Как и во всех статистических схемах, кардинальным является вопрос о замыкании бесконечной цепочки зацепляющихся уравнений. Укажем, как такое замыкание может быть произведено в основном для конденсированной системы приближений, когда в каждой молекулярной ячейке находится по одной тяжелой частице (F_{11} — приближение метода условных распределений).

Оправданным является предположение, что легкие частицы слабо влияют на распределение тяжелых частиц, и, напротив, распределение первых определяется главным образом их корреляцией с молекулами растворителя, а не между собой. Это дает возможность использовать соотношения

$$\begin{aligned} F_{2(1)}^{(1)}(\mathbf{q}^1, \mathbf{q}^2, \mathbf{Q}^1) = F_{1(1)}^{(1)}(\mathbf{q}^1, \mathbf{Q}^1) F_{1(1)}^{(1)}(\mathbf{q}^2, \mathbf{Q}^1), \\ F_{1(1)}^{(1)}(\mathbf{q}^1, \mathbf{Q}^1, \mathbf{Q}^2) = F_{1(1)}(\mathbf{q}^1) F_{(1)}^{(1)}(\mathbf{Q}^1, \mathbf{Q}^2). \end{aligned} \quad (4)$$

Учитывая также, что $F_{3(1)} \ll F_{2(1)}^{(1)}$, получим замкнутую систему уравнений для унарных и бинарных функций $F_{(1)}^{(1)}(\mathbf{Q}^1)$, $F_{1(1)}(\mathbf{q}^1)$, $F_{2(1)}(\mathbf{q}^1, \mathbf{q}^2)$, $F_{(1)}^{(1)}(\mathbf{Q}^1, \mathbf{Q}^2)$, $F_{1(1)}^{(1)}(\mathbf{q}^1, \mathbf{Q}^1)$. Разработанный ранее способ решения замкнутой системы уравнений с помощью потенциалов средних сил в методе условных распределений [3] находит свое применение и в данном случае.

Литература

1. Боголюбов Н. Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М., 1946; Избранные труды, т. 2. Киев. 1970.
2. Ротт Л. А. ЖФХ, 31, 1468, 1957; 32, 1425, 1958.
3. Бокун Г. С., Вихренко В. С., Наркевич И. И., Ротт Л. А. ДАН СССР, 212, № 6, 1973.

Институт тепло- и массообмена АН БССР,
Белорусский технологический институт
им С. М. Кирова

Поступило в редакцию
2.XI 1973