

УДК 519.6:533.7

## РАЗНОСТНАЯ СХЕМА СИСТЕМЫ МИКРОСКОПИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ КОНДЕНСИРОВАННОЙ СРЕДЫ

ВИХРЕНКО В. С., КУЛАК М. И.

(Минск)

Рассматривается система уравнений, определяющая эволюцию младших кинетических функций условных распределений. Предложена эффективная разностная схема решения этой системы, основанная на интегрировании вдоль фазовых траекторий. Применение схемы иллюстрируется вычислением временной корреляционной функции импульса частицы молекулярного кристалла.

Для конденсированных систем (твердое тело, жидкость, плотный газ) характерны отсутствие удобного малого параметра, сильное межчастичное взаимодействие и необходимость учета одновременного взаимодействия каждой частицы с несколькими другими, что приводит при их статистическом описании к значительным трудностям как в принципиальном, так и в вычислительном аспектах. Одним из перспективных подходов к изучению таких систем является метод частичных функций условных распределений [1]. В рамках этого метода недавно была сформулирована [1]—[3] система микроскопических уравнений, определяющих эволюцию частичных функций динамических переменных во времени. Ниже предлагается разностная схема решения полученной системы уравнений, в которой учитываются отмеченные выше особенности межчастичного взаимодействия в конденсированном состоянии вещества. Ее использование иллюстрируется вычислением временной корреляционной функции импульсов частиц молекулярного кристалла.

Временные корреляционные функции динамических переменных самым непосредственным образом связаны (см. [4]) с кинетическими коэффициентами (диффузии, вязкости, теплопроводности и т. п.) и вместе с тем представляют самостоятельный интерес, описывая корреляции между состояниями равновесной системы в различные моменты времени.

### § 1. Система микроскопических уравнений

Рассмотрим молекулярный кристалл, состоящий из  $N$  частиц и занимающий объем  $V$ . Тогда первое основное  $F_{11}$ -приближение метода условных распределений [1], учитывающее состояния системы, в которых каждая молекулярная ячейка объемом  $v=V/N$  содержит по одной частице, охватывает подавляющее большинство состояний системы. В качестве молекулярной используем ячейку Вигнера — Зейтца (см. [5]).

В каждой молекулярной ячейке определена величина  $\beta_1(i; t) = \beta_1(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i; t)$ , являющаяся функцией положения  $\mathbf{q}_i \in v_i$  и импульса  $\mathbf{p}_i$  точечной частицы, распределенной в ячейке  $v_i$ , и времени  $t$ . Тензорная размерность  $\beta_1$  определяется постановкой задачи и при вычислении временной корреляционной функции импульса  $\beta_1$  является вектором. Система уравнений, определяющая эволюцию набора одночастичных функций  $\beta_1(i; t)$ ,  $i=1, 2, \dots, N$ , строится на основании уравнения Лиувилля системы  $N$  частиц. При этом двухчастичные функции, входящие в упомянутую систему уравнений, представляются в форме группового разложения [2], неприводимой частью которого являются функции  $\beta_2(t; j; t)$ . Групповое разложение строится с учетом известных равновесных функций распределения, и, так как последние включают в себя максвелловские сомножители, целесообразно импульсную зависимость функции  $\beta_2$  представить в виде ряда по тензорным полиномам Эрмита. Ограничиваясь в этом разложении нулевым членом  $\beta_2^{(0)}(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j; t)$ , приходим к следующей замкнутой системе интегродифференциальных уравнений, определяющей эволюцию одночастичных функций [3]:

$$(1) \quad \frac{d\beta_1(i; t)}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{A\theta} \exp\left(-\frac{p_i^2}{2\theta}\right) \sum_{j \neq i} \int_{v_j} \mathcal{G}_{ij}[\beta_2^{(0)}(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j; t) +$$

$$+ \beta_1^{(0)}(\mathbf{q}_j; t) F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}_i/\mathbf{q}_j)] d\mathbf{q}_j,$$

$$(2) \quad \frac{\partial \beta_2^{(0)}(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j; t)}{\partial t} = -\frac{1}{\theta} [\Delta \mathcal{G}_{ij} \beta_1^{(1)}(\mathbf{q}_i; t) F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}_j/\mathbf{q}_i) +$$

$$+ \Delta \mathcal{G}_{ji} \beta_1^{(1)}(\mathbf{q}_j; t) F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}_i/\mathbf{q}_j)],$$

$$\mathcal{G}_{ij} = -\partial \Phi_{ij} / \partial \mathbf{q}_i, \quad \Delta \mathcal{G}_{ij} = \mathcal{G}_{ij} - \mathcal{F}_{ij},$$

$$(3) \quad \mathcal{F}_{ij}(\mathbf{q}_i) = \int_{v_j} \mathcal{G}_{ij} F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}_j/\mathbf{q}_i) d\mathbf{q}_j,$$

$$(4) \quad \beta_1^{(0)}(\mathbf{q}_i; t) = \int_{\Omega_p} \beta_1(i; t) d\mathbf{p}_i, \quad \beta_1^{(1)}(\mathbf{q}_i; t) = \int_{\Omega_p} \mathbf{p}_i \beta_1(i; t) d\mathbf{p}_i,$$

$$i, j=1, 2, \dots, N, \quad i \neq j.$$

Здесь  $F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}_i/\mathbf{q}_j)$  — дваждыусловная равновесная бинарная функция распределения [1],  $\Phi_{ij}$  — потенциал парного межчастичного взаимодействия,  $\theta$  — температура,  $A$  — нормировочная постоянная максвелловского распре-

деления. Все соотношения записаны в безразмерной форме (см. [1, гл. VIII]).

Отличительной особенностью системы (1) является то, что оператор

$$(5) \quad \frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{p}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_i} + \mathcal{F}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i},$$

$$\mathcal{F}_i = \sum_{j \neq i}^N \mathcal{F}_{ij},$$

определяет движение  $i$ -й частицы в поле сил  $\mathcal{F}_i$ , действующих со стороны ее равновесного окружения (см. (3)). Влияние отклонения окружения частицы от равновесного состояния выражается правой частью (1).

Весьма важной является проблема формулировки начальных условий системы уравнений (1), (2). Если положить

$$(6) \quad \beta_1(1; 0) = \mathbf{p}_1 F_{11}(1), \quad \beta_i(i; 0) = 0, \quad i=2, 3, \dots, N,$$

$$\beta_2^{(0)}(i, j; 0) = 0, \quad i, j=1, 2, \dots, N, \quad i \neq j,$$

то, согласно [3], автокорреляционная функция импульса частицы определяется решением системы (1):

$$(7) \quad C_p(t) = \langle \mathbf{p}_1(0) \cdot \mathbf{p}_1(t) \rangle = \int \int_{\mathbf{q}_p, \mathbf{v}_1} \mathbf{p}_1 \cdot \beta_1(1; t) d\mathbf{q}_1 d\mathbf{p}_1.$$

Угловые скобки означают усреднение по равновесному ансамблю. Согласно принятым начальным условиям, возмущение, локализованное сначала в пределах одной ячейки, последовательно распространяется на ее окружение. Сформулированная система уравнений, определяющая эволюцию функций  $\beta_i$ , имеет достаточно сложную структуру и с необходимостью требует использования численных методов для своего исследования.

## § 2. Разностная схема

Уравнения системы (1) по своему характеру являются уравнениями переноса в фазовом пространстве (координаты  $\mathbf{q}$  и импульса  $\mathbf{p}$ ) частицы с переменными коэффициентами и интегральными членами. Одна из наиболее существенных с вычислительной точки зрения особенностей рассматриваемой системы уравнений состоит в необходимости учета быстро изменяющихся с расстоянием сил межчастичного взаимодействия, значительно более интенсивных, чем, например, вязкие напряжения или силы, обусловленные градиентами плотности в уравнениях гидродинамики. Именно эта особенность, с точки зрения обеспечения устойчивости численного решения задачи, накладывает большие ограничения на выбор шагов сетки в фазовом пространстве и по времени и приводит к неприменимости ряда известных схем первого и квазивторого порядков точности. В связи с этим разработана разностная схема, использующая интегрирование уравнений характеристик и допускающая реализацию на ЭВМ сред-

ней мощности типа ЕС-1020. Проиллюстрируем примененные схемы на примере одномерного кристалла, когда фазовое пространство частицы является двумерным.

Выделение в левую часть (1) взаимодействия рассматриваемой частицы с равновесным окружением, помимо своего физического содержания, имеет важное значение и с вычислительной точки зрения. Коэффициенты  $p_i$  и  $\mathcal{F}_i$  оператора (5) явно от времени не зависят, и это позволяет с достаточно высокой степенью точности проинтегрировать уравнения характеристик этого оператора до интегрирования самой системы интегродифференциальных уравнений. Именно это обстоятельство позволяет построить эффективную разностную аппроксимацию системы уравнений (1)–(5) при начальных условиях (6).

Область определения функции  $\beta_i(i; t)$  — прямоугольник на фазовой плоскости  $D_i = \{-v/2 \leq q_i \leq v/2, -4\theta^{-1/2} \leq p_i \leq 4\theta^{-1/2}\}$ . Ограничение области определения функции в импульсном пространстве оправдывается тем, что интеграл от максвелловского распределения по рассматриваемой области отличается от полной его нормировки на величину порядка  $10^{-4}$ . С физической точки зрения наиболее интересным отрезком времени является  $0 \leq t \leq \tau$ , где  $\tau = \sigma(m/\epsilon)^{1/2}$  — характерный параметр обезразмеривания, составляющий  $1.16 \cdot 10^{-12}$  с для аргона и  $2.88 \cdot 10^{-12}$  с для криптона ( $\sigma$  и  $\epsilon$  — параметры потенциала,  $m$  — масса частицы).

Введем в области  $D_i$  равномерную сетку  $\omega_{q_i p_i} = \omega_{q_i} \times \omega_{p_i} = \{(q_i = h_q l_i, p_i = h_p m_i) \in D_i, l_i = 1, 2, \dots, L, m_i = 1, 2, \dots, M\}$  с шагами  $h_q = v/(L-1)$ ,  $h_p = 8\theta^{1/2}/(M-1)$ . По временной переменной введем сетку  $\omega_t = \{t_n = h_t n, n = 0, 1, \dots\}$ ,  $h_t$  — шаг сетки. Сеточные функции  $\beta_{i, m_i}^n$  определены на  $\omega_{q_i p_i} \times \omega_t$  и аппроксимируют искомые функции  $\beta_i(i; t)$ . К узлам сетки  $\omega_{q_i}$  относятся сеточные функции  $\mathcal{F}_{i, l_i}^{(q)}$  и  $\mathcal{F}_{i, l_i}$ , аппроксимирующие средние силы  $\mathcal{F}_q(q_i)$  и  $\mathcal{F}_i(q_i)$ , а к узлам сетки  $\omega_{q_i} \times \omega_{p_i}$  — сеточные аппроксимации  $G_{i, l_i, j}$ ,  $\Delta G_{i, l_i, j}$  и  $F_{i, l_i, j}$  точечной силы, флуктуации точечной силы и дваждыусловной равновесной функции соответственно. Двухчастичные возмущения, определяемые уравнениями (2), аппроксимируются сеточными функциями  $\beta_{i, l_i, j}^n$  на сетке  $\omega_{q_i} \times \omega_{p_i} \times \omega_t$ .

Разностная схема, аппроксимирующая систему уравнений (1)–(5), имеет вид

$$(II) \quad \begin{aligned} \beta_{i, m_i}^{n+1} = & \beta_{i, m_i}^n + (\delta q_{i, m_i} \Lambda_q + \delta p_{i, m_i} \Lambda_p) \beta_{i, m_i}^n + \frac{1}{2} [(\delta q_{i, m_i})^2 \Lambda_{qq} + \\ & + 2\delta q_{i, m_i} \delta p_{i, m_i} \Lambda_{qp} + (\delta p_{i, m_i})^2 \Lambda_{pp}] \beta_{i, m_i}^n + \\ & + \frac{1}{2} B_{i, m_i}^n h_t^2 + \frac{P_{m_i}}{\theta} \sum_{j=i+1}^L \sum_{l_j=1}^L G_{i, l_j} [\beta_{i, l_j}^n F_{i, l_j}^n + \beta_{i, l_j}^n] h_t, \end{aligned}$$

$$(III) \quad \beta_{i, l_j}^{n+1} = \beta_{i, l_j}^n - \frac{1}{\theta} [\Delta \mathcal{G}_{i, l_j} F_{i, l_j} \beta_{i, l_j}^n + \Delta G_{i, l_j} F_{i, l_j} \beta_{i, l_j}^n] h_t,$$

$$(10) \quad \beta_{l_i}^n = \sum_{m_i=1}^M \beta_{l_i, m_i}^n, \quad \tilde{\beta}_{l_i}^n = \sum_{m_i=1}^M p_{m_i} \beta_{l_i, m_i}^n,$$

$$(11) \quad q_{l_i} = \left( l_i - \frac{L+1}{2} \right) h_q, \quad p_{m_i} = \left( m_i - \frac{M+1}{2} \right) h_p.$$

Операторы центральных разностных производных выбраны в виде

$$\Lambda_q \beta_{l_i m}^n = \frac{4}{3} \frac{\beta_{l_{i+1}, m}^n - \beta_{l_{i-1}, m}^n}{2h_q} - \frac{1}{3} \frac{\beta_{l_{i+2}, m}^n - \beta_{l_{i-2}, m}^n}{4h_q},$$

$$(12) \quad \Lambda_{qq} \beta_{l_i m}^n = [\beta_{l_{i+1}, m}^n - 2\beta_{l_i m}^n + \beta_{l_{i-1}, m}^n] h_q^{-2},$$

$$\Lambda_{qp} \beta_{l_i m}^n = \frac{\beta_{l_{i+1}, m+1}^n + \beta_{l_{i-1}, m-1}^n - \beta_{l_{i+1}, m-1}^n - \beta_{l_{i-1}, m+1}^n}{4h_p h_q}.$$

Аналогично определяются операторы  $\Lambda_p$  и  $\Lambda_{pp}$  дифференцирования по импульсам.

Отметим, что условия устойчивости разностной схемы при разумных затратах машинного времени не позволили выбрать шаг сетки в фазовом пространстве достаточно малым, чтобы при вычислении первых производных можно было ограничиться разностными аппроксимациями второго порядка точности. Принятые здесь аппроксимации четвертого порядка обеспечивали на характерном для задачи классе равновесных функций точность порядка  $10^{-2}$ .

Сдвиги вдоль фазовых траекторий, определяемых оператором (5), вычислялись в узлах сетки  $\omega_{qp}$  согласно соотношениям (см. [6])

$$(13) \quad \delta q_{lm} = -p_m h_l + \frac{1}{2} \mathcal{F}_l h_l^2, \quad \delta p_{lm} = -\mathcal{F}_l h_l + \frac{1}{2} (\Lambda_q \mathcal{F}_l) p_m h_l^2.$$

Сеточная функция  $B_{l_i, m_i}^n$ , входящая в член второго порядка по  $h_l$ , обусловленный правой частью (1), может быть легко получена из системы уравнений (1)–(5) и здесь не приводится ввиду ее громоздкости.

Граничные условия строились следующим образом. Сетки  $\omega_q$  и  $\omega_p$  расширялись на два узла как в положительном направлении  $q$  и  $p$ , так и в их отрицательном направлении, и в дополнительных узлах построенной таким образом сетки  $\bar{\omega}_{qp}$  значения сеточных функций  $\beta_{qp}^n$  полагались равными нулю на любом временном шаге, а значения этих функций в узлах основной сетки  $\omega_{qp}$  вычислялись согласно алгоритму (8)–(13).

Построенная таким образом схема численного интегрирования задачи включает все члены второго порядка по  $h_l$  и частично — благодаря квадратичным по  $\delta q$  и  $\delta p$  слагаемым — члены третьего и четвертого порядков. Присутствие этих членов практически не влияет на точность решения задачи, несколько улучшает устойчивость, но главная причина их включения — простота полученного алгоритма и экономичность схемы.

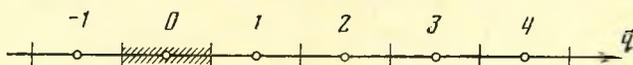
Чтобы получить оценку допустимого шага по времени, была рассмотрена устойчивость схемы (8) без двух последних слагаемых. Рассмотрение

проводилось методом гармоник с замороженными коэффициентами [7], [8]. Численный анализ показал, что, например, при  $\nu=1$  и  $\theta=1$  схема устойчива при  $h_i \leq 0.0032\tau$ , тогда как схема, включающая только члены первого и второго порядка по  $h_i$  (одношаговая схема Лакса — Вендроффа [7]), устойчива лишь при  $h_i \leq 0.0008\tau$ . Предложенный способ частичного учета членов более высокого порядка малости, чем  $h_i^2$ , позволяет не только эффективно организовать счет, но и несколько увеличить шаг по времени.

Численное решение системы сеточных уравнений (8)–(13) показало, что интегральные члены в правой части (1) не нарушают устойчивости схемы и точность при  $h_i=0.001\tau$  оказывается достаточной для получения решения на отрезке времени  $0 \leq t \leq \tau$ . Вместе с тем оказалось, что член  $B_{l_i, m_i}^n h_i^2/2$  практически на точность и устойчивость решения задачи не влияет, и поэтому все приведенные ниже результаты получены по схеме, в которой этот член отсутствует. Однако ограничение только линейными по  $h_i$  или по  $\delta q$  и  $\delta p$  членами приводит к неустойчивому решению по истечении времени  $\sim (0.05 \div 0.10)\tau$ .

### § 3. Анализ численного решения

Возмущение, первоначально заданное согласно (6) в одной из ячеек системы, с течением времени распространяется на близлежащие ячейки. Для описания решения в различных ячейках используем их нумерацию согласно фиг. 1: ( $i=-1, 0, \dots, 4$ ),  $q_i=0$  в центре ячейки  $v_i$ .



Фиг. 1

Пусть в начальный момент времени возмущение задано в ячейке  $i=0$ . Учитывая вид начальных условий (6), свойства симметрии уравнения Лиувилля и производя инверсию пространства ( $q \rightarrow -q$ ,  $p \rightarrow -p$ ), находим

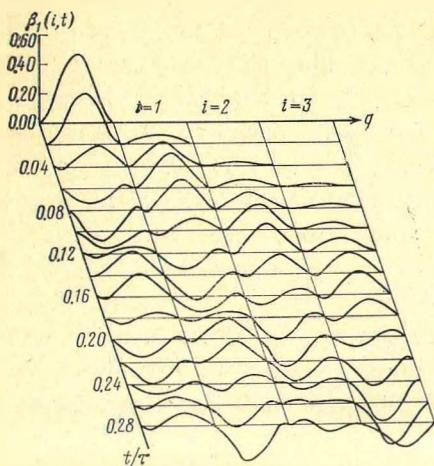
$$(14) \quad \beta_{l_0, m_0}^n = -\beta_{L+1-l_0, M+1-m_0}^n, \quad \beta_{l_0}^n = -\beta_{L+1-l_0}^n, \quad \tilde{\beta}_{l_0}^n = -\tilde{\beta}_{L+1-l_0}^n;$$

$$(15) \quad \beta_{l_{-i}, m_{-i}}^n = -\beta_{l_i, m_i}^n, \quad \beta_{l_{-i}}^n = -\beta_{l_i}^n,$$

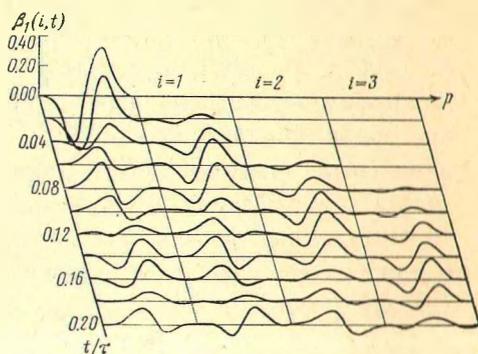
$$\tilde{\beta}_{l_{-i}}^n = \tilde{\beta}_{l_i}^n, \quad l_i = L+1-l_{-i}, \quad m_i = M+1-m_{-i}.$$

Это позволяет ограничиться нахождением сеточных функций  $\beta_{l_i, m_i}^n$  для  $i \geq 0$ . Вычисления выполнены при  $L=21$  и  $M=33$ , что соответствует  $h_q = 0.05\nu$  и  $h_p = 0.25\theta^{1/2}$ . Термодинамические параметры приняты равными  $\theta=1$  и  $\nu=1$ , а для описания межчастичного взаимодействия выбран потенциал Леннарда — Джонса (6, 12).

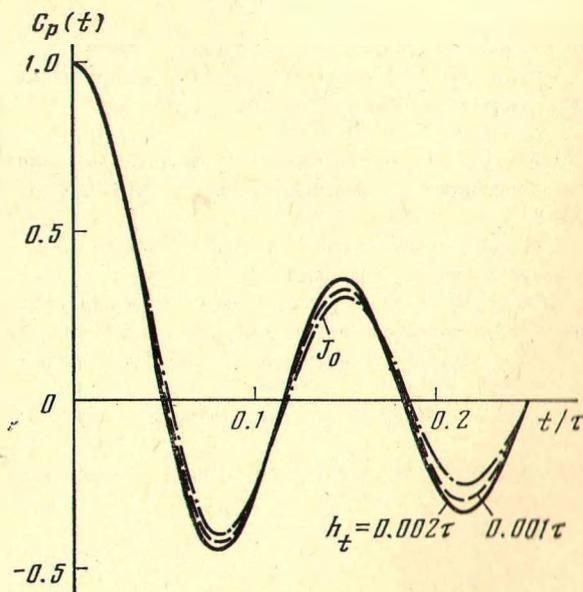
Количество ячеек, которое необходимо учитывать (помимо возбужденной в начальный момент), зависит от длительности промежутка времени, на котором необходимо получить решение. Так, при  $l_{\max}=4$  можно полу-



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

чить решение для  $0 \leq t \leq 0.3\tau$ . Фиг. 2 характеризует зависимость функций  $\beta_1^{n, m_i}$  от координаты и времени при фиксированном значении импульса  $p=1$  ( $m=21$ ) для  $i_{\max}=3$ . График хорошо иллюстрирует распространение возмущения вдоль кристалла и затухание возмущения в центральной ячейке. Вместе с тем начиная с  $t \approx 0.22\tau$  вследствие влияния обрыва цепочки уравнений по  $i$  функция в ячейке  $i=3$  начинает искусственно сильно возбуждаться, а возмущение в ячейке  $i=2$  гасится отраженной от границы волной. В дальнейшем влияние границы распространяется и на центральную ячейку. Эволюция зависимости функций  $\beta_i$  от импульса при  $q_i=0, 2$  ( $l_i=15$ ) приведена на фиг. 3.

Чтобы получить некоторое представление о точности численного решения, варьировался шаг по времени. На фиг. 4 показаны результаты решения задачи при  $h_i=0.002\tau$  и  $0.001\tau$ . Заметим, что разность решений при  $h_i=0.0005\tau$  и  $0.001\tau$  составляет примерно треть разности решений при  $h_i=0.001\tau$  и  $0.002\tau$ , и поэтому решение, соответствующее  $h_i=0.0005\tau$ , на график не нанесено. Там же построена функция Бесселя  $J_0$ , параметры которой подобраны по известному значению второй производной  $\dot{C}_2(t)$  в начальный момент времени. Связь решения с  $J_0$  и некоторые другие результаты вычислений обсуждаются в [3].

Полученные результаты свидетельствуют о том, что предположения, положенные в основу вывода системы микроскопических уравнений (1)–(5), не вносят грубых искажений в поведение системы. Предложенная разностная схема обеспечивает устойчивое решение системы интегродифференциальных уравнений.

#### Литература

1. Ротт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем. М.: Наука, 1979.
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. Кулак М. И., Вихренко В. С. Исследование временных корреляционных функций с помощью кинетического уравнения.— Изв. АН БССР. Сер. физ.-матем. наук, 1980, № 6, с. 90–95.
4. Зубарев Д. Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971.
5. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1974.
6. Вихренко В. С., Кулак М. И. Разностная схема второго порядка точности в задаче определения динамического поведения условных частичных функций распределения.— В кн. Теор. и прикл. механ. Минск: Вышэйшая школа, 1978, с. 69–78.
7. Рихтмайер Р. Д., Морган К. Н. Разностные методы решения краевых задач. М.: Мир, 1972.
8. Самарский А. А., Попов Ю. П. Разностные схемы газовой динамики. М.: Наука, 1975.

Поступила в редакцию 20.V.1980