

УДК 533.7

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПЛОТНОГО ГАЗА В ПРИБЛИЖЕНИИ ТРОЙНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

БАИМБЕТОВ Ф. Б., ШАЛТЫКОВ Н. Б.

Проблема получения кинетических уравнений для одночастичных функций распределения является центральной проблемой в кинетической теории газов, плазмы и конденсированных сред. В основе этих уравнений лежит цепочка уравнений Боголюбова — Борна — Грина — Кирквуда — Ивона для последовательности функций распределения F_1, F_2, F_3 и т. д. Основная идея работ, использующих цепочку уравнений, состоит в том, что вся информация, из которой могут быть получены наблюдаемые величины, содержится в функциях распределения F_1 и F_2 .

В [1], исходя из предположения о полном ослаблении начальных корреляций и путем разложения функций распределения ($F_s, s \geq 2$) по степеням плотности, получено кинетическое уравнение для F_1 , которое при определенных условиях переходит в уравнение Больцмана. Увеличение плотности среды приводит к необходимости учета столкновений трех, четырех и большего числа частиц [2], а также эффектов, связанных с запаздыванием как во времени, так и в пространстве [3].

В [1–3] учет столкновений проводится в рамках парной аддитивности межчастичного взаимодействия с помощью высших корреляционных функций. Однако в плотных средах условия парной аддитивности не выполняются, необходимо учитывать эффекты неаддитивности потенциала межчастичного взаимодействия. В [4–5] в простейшем случае сферически-симметричных атомов для трехчастичного потенциала найдено выражение

$$\Phi_{123} = v_3 (r_{12} r_{13} r_{23})^{-3} (1 + 3 \cos \vartheta_{12} \cos \vartheta_{13} \cos \vartheta_{23})$$

где r_{ij} — расстояние между i -м и j -м атомами, ϑ_{ij} — внутренние углы треугольника, составленного атомами, v_3 — постоянная трехчастичного взаимодействия. Анализ вклада трехчастичного потенциала в термодинамические параметры среды и вириальные коэффициенты, найденного как приближенным [5, 6], так и численными [7, 8] методами, показывает, что трехчастичные эффекты играют существенную роль при определении макроскопических характеристик плотной среды.

Таким образом, исследование процессов в плотных средах в приближении трехчастичных взаимодействий представляет интерес не только с точки зрения развития теории, но и практических приложений.

1. Кинетические уравнения плотных сред в приближении тройных взаимодействий. Обобщим развитый в [1] метод при наличии в гамильтониане системы потенциала тройных взаимодействий

$$H_N = \sum_{1 \leq i < N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{1 \leq i < j < N} \Phi_{ij} + \sum_{1 \leq i < j < k < N} \Phi_{ijk} \quad (1.1)$$

где Φ_{ij} — потенциальная энергия парного взаимодействия, Φ_{ijk} — потенциальная энергия тройного взаимодействия.

Из уравнения Лиувилля нетрудно получить цепочку уравнений для s -частичных функций распределения F_s , аналогичную цепочке Боголюбова — Борна — Грина — Кирквуда — Ивона, которая после перехода к термодинамическому пределу ($N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, \lim_{N, V \rightarrow \infty} N/V = n = \text{const}$) имеет вид

$$\frac{\partial F_s}{\partial t} = \sum_{1 \leq i < s} \left[\frac{p_i^2}{2m}; F_s \right] + \sum_{1 \leq i < j < s} [\Phi_{ij}; F_s] +$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{1 \leq i < j < k \leq s} [\Phi_{ijk}; F_s] + n \sum_{1 \leq i < s} \int [\Phi_{i, s+1}; F_{s+1}] dx_{s+1} + \\
& + \sum_{1 \leq i < j \leq s} n \int [\Phi_{ij, s+1}; F_{s+1}] dx_{s+1} + \frac{n^2}{2} \sum_{1 \leq i < s} \int [\Phi_{i, s+1, s+2}; F_{s+2}] dx_{s+1} dx_{s+2}
\end{aligned} \tag{1.2}$$

Из цепочки (1.2) для функций F_1 и F_2 имеем

$$\frac{\partial F_1}{\partial t} = \left[\frac{p_1^2}{2m}; F_1 \right] + n \int [\Phi_{12}; F_2] dx_2 + \frac{n^2}{2} \int [\Phi_{123}; F_3] dx_2 dx_3 \tag{1.3}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial F_2}{\partial t} = & \left[\frac{p_1^2 + p_2^2}{2m}; F_2 \right] + [\Phi_{12}; F_2] + n \int [\Phi_{13} + \Phi_{23}; F_3] dx_3 + \\
& + n \int [\Phi_{123}; F_3] dx_3 + \frac{n^2}{2} \int [\Phi_{134} + \Phi_{234}; F_4] dx_3 dx_4
\end{aligned} \tag{1.4}$$

Для получения кинетического уравнения для одночастичной функции распределения F_1 уравнение (1.3) запишем с точностью до членов, пропорциональных квадрату плотности

$$\begin{aligned}
\frac{\partial F_1}{\partial t} = & \left[\frac{p_1^2}{2m}; F_1 \right] + n \int [\Phi_{12}; F_2^{(0)}] dx_2 + \\
& + n^2 \int [\Phi_{12}; F_2^{(1)}] dx_2 + \frac{n^2}{2} \int [\Phi_{123}; F_3^{(0)}] dx_2 dx_3
\end{aligned} \tag{1.5}$$

где $F_2^{(0)}$, $F_3^{(0)}$ — нулевые приближения по плотности двухчастичной и трехчастичной функций распределения, $F_2^{(1)}$ — первое приближение по плотности двухчастичной функции распределения.

Уравнение для $F_2^{(1)}$ имеет вид [1]

$$D_0 F_2^{(1)} = [H_2; F_2^{(1)}] - D_1 F_2^{(0)} + \int [\Phi_{13} + \Phi_{23}; F_3^{(0)}] dx_3 + \int [\Phi_{123}; F_3^{(0)}] dx_3 \tag{1.6}$$

Здесь обозначения те же, что и в [1]. Решение уравнения (1.6) находим в виде [1]

$$F_2^{(1)} = \int_0^{\infty} S_{-\tau}^{(2)}(1, 2) \Psi_2(x_1, x_2; S_{\tau}^{(1)} F_1) d\tau \tag{1.7}$$

$$\begin{aligned}
\Psi_2(x_1, x_2; S_{\tau}^{(1)} F_1) = & \int [\Phi_{13} + \Phi_{23}; F_3^{(0)}] dx_3 + \int [\Phi_{123}; F_3^{(0)}] dx_3 - \\
& - A_1(Q_1^{(2)}, P_1^{(2)}; F_1) F_1(Q_2^{(2)}, P_2^{(2)}) - A_1(Q_2^{(2)}, P_2^{(2)}; F_1) F_1(Q_1^{(2)}, P_1^{(2)})
\end{aligned} \tag{1.8}$$

Подставив выражение для $F_2^{(1)}$ в уравнение (1.5) и имея в виду выражение для $F_s^{(0)}$, получим

$$F_s^{(0)} = \prod_{i=1}^s F_1(Q_i^{(s)}, P_i^{(s)})$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial F_1}{\partial t} = & - \frac{p_1}{m} \frac{\partial F_1}{\partial r_1} + I_1 + I_2 + n^2 \int dx_2 \left[\Phi_{12}; \int_0^{\infty} d\tau S_{-\tau}^{(2)}(1, 2) \int dx_3 \left[\Phi_{123}; \right. \right. \\
& \left. \left. \prod_{i=1}^3 F_1(Q_i^{(3)}, P_i^{(3)}) \right] \right] + \frac{n^2}{2} \int dx_2 dx_3 \left[\Phi_{123}; \prod_{i=1}^3 F_1(Q_i^{(3)}, P_i^{(3)}) \right]
\end{aligned} \tag{1.9}$$

где I_1 — интеграл столкновений Больцмана в форме Боголюбова, I_2 — интеграл столкновений Чо — Уленбека. Последние два члена, связанные с потенциалом тройного взаимодействия, того же порядка, что и интеграл столкновений Чо — Уленбека.

С помощью оператора смещения координат импульсов частиц уравнение (1.9) перепишем в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_1}{\partial t} = & -\frac{\mathbf{p}_1}{m} \frac{\partial F_1}{\partial \mathbf{r}_1} + n \int \Theta_{12} S_{-\infty}^{(2)}(1, 2) F_1 F_1 dx_2 + \\ & + n^2 \int dx_2 \Theta_{12} \int_0^{\infty} d\tau \int dx_3 S_{-\tau}^{(2)}(1, 2) \{ (\Theta_{13} + \Theta_{23} + \Theta_{123}) S_{-\infty}^{(3)}(1, 2, 3) - \\ & - S_{-\infty}^{(2)}(1, 2) (\Theta_{13} S_{-\infty}^{(2)}(1, 3) + \Theta_{23} S_{-\infty}^{(2)}(2, 3)) \} F_1 F_1 F_1 + \\ & + \frac{n^2}{2} \int dx_2 dx_3 \Theta_{123} S_{-\infty}^{(3)}(1, 2, 3) F_1 F_1 F_1 \end{aligned} \quad (1.10)$$

$$\Theta_{ij} = \frac{\partial \Phi_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j} \right), \quad \Theta_{123} = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial \Phi_{123}}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i}$$

2. Результаты статистической теории равновесного состояния плотного газа. Рассмотрим равновесное состояние плотной среды в приближении тройных взаимодействий. Цепочку уравнений для функций распределения координат частиц $f_1(\mathbf{r}_1)$, $f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, $f_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$... можно получить из уравнений (1.2) или непосредственно из распределения Гиббса. В отсутствие внешнего поля первые три уравнения имеют вид

$$\frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}_1} + \frac{n}{kT} \int \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} f_2 d\mathbf{r}_2 + \frac{n^2}{kT} \int \frac{\partial \Phi_{123}}{\partial \mathbf{r}_1} f_3 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 = 0 \quad (2.1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_2}{\partial \mathbf{r}_1} + \frac{1}{kT} \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} f_2 + \frac{n}{kT} \int \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} (\Phi_{13} + \Phi_{123}) f_3 d\mathbf{r}_3 + \frac{n^2}{kT} \int \frac{\partial \Phi_{134}}{\partial \mathbf{r}_1} f_4 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 = 0 \\ \frac{\partial f_3}{\partial \mathbf{r}_1} + \frac{1}{kT} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} (\Phi_{12} + \Phi_{13} + \Phi_{23} + \Phi_{123}) f_3 + \frac{n}{kT} \int \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} (\Phi_{14} + \Phi_{124} + \Phi_{134}) f_4 d\mathbf{r}_4 + \\ + \frac{n^2}{kT} \int \frac{\partial \Phi_{145}}{\partial \mathbf{r}_1} f_5 d\mathbf{r}_4 d\mathbf{r}_5 = 0 \end{aligned} \quad (2.2)$$

Из уравнения (2.1) при условии $f_2 = f_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ и $f_3 = f_3(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|, |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|, |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|)$ следует

$$f_1(|\mathbf{r}_1|) = 1, \quad \frac{1}{V} \int f_1 d\mathbf{r}_1 = 1$$

Сохранив в правой части уравнения (2.3) члены, отличные от нуля при одновременном сближении трех частиц, и решив его, получим для f_3 следующее выражение:

$$f_3 = C \exp \left\{ -\frac{\Phi_{12} + \Phi_{13} + \Phi_{23} + \Phi_{123}}{kT} \right\} = C \exp \left\{ -\frac{\Phi}{kT} \right\} \quad (2.4)$$

Постоянную C определим из условия нормировки

$$\frac{1}{V^3} \int f_3 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 = 1, \quad C = \left(\frac{1}{V^3} \int \exp \left\{ -\frac{\Phi}{kT} \right\} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \right)^{-1}$$

Подставив выражение (2.4) в правую часть уравнения (2.2) и решив

его, для f_2 получим

$$f_2 = \exp \left\{ -\frac{\Phi_{12}}{kT} \right\} \left\{ 1 + n \int [f_{13}f_{23} + (f_{13}+1)(f_{23}+1)g_{123}] d\mathbf{r}_3 \right\} \quad (2.5)$$

$$f_{ij} = \exp \left(-\frac{\Phi_{ij}}{kT} \right) - 1, \quad g_{123} = \exp \left(-\frac{\Phi_{123}}{kT} \right) - 1$$

где f_{ij} и g_{123} — майеровские функции для парных и тройных корреляций.

Воспользовавшись определением внутренней энергии и найденными выражениями для функций f_2 и f_3 , имеем

$$U = \frac{3}{2} nkT + \frac{n^2}{2} \int \Phi_{12} \exp \left(-\frac{\Phi_{12}}{kT} \right) \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{V} +$$

$$+ \frac{n^3}{2} \int \Phi_{12} \exp \left(-\frac{\Phi_{12}}{kT} \right) f_{13}f_{23} \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3}{V} + \quad (2.6)$$

$$+ \frac{n^3}{6} \int \left[\Phi_{12}g_{123} \exp \left\{ -\frac{\Phi_{12} + \Phi_{13} + \Phi_{23}}{kT} \right\} \Phi_{123} \exp \left(-\frac{\Phi}{kT} \right) \right] \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3}{V}$$

Выражение (2.6) при отсутствии потенциала тройных взаимодействий совпадает с выражением, полученным в [3] при помощи парной корреляционной функции с учетом тройных столкновений.

Выражение для давления (уравнение состояния) можно получить, воспользовавшись методом, описанным в [1–2]

$$p = nkT(1 - B_2 - B_3) \quad (2.7)$$

$$B_2 = \frac{n}{2} \int f_{12} d\mathbf{r}_2; \quad B_3 = \frac{n^2}{3} \int f_{12}f_{13}f_{23} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 +$$

$$+ \frac{n^2}{2} \int \exp \left\{ -\frac{\Phi_{12} + \Phi_{13} + \Phi_{23}}{kT} \right\} g_{123} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3$$

Отметим, что полученное вириальное разложение для давления полностью согласуется с результатами [1, 2, 5].

Зная выражения для плотности энергии и давления, можно вычислить энтропию газа [3]

$$S = S_{id} + \frac{kn^2}{2} \int \left[\frac{\Phi_{12}}{kT} \exp \left(-\frac{\Phi_{12}}{kT} \right) + f_{12} \right] \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{V} +$$

$$+ \frac{kn^3}{2} \int \frac{\Phi_{12}}{kT} \left[\exp \left(-\frac{\Phi_{12}}{kT} \right) f_{13}f_{23} + g_{123} \exp \left(-\frac{\Phi_{12} + \Phi_{13} + \Phi_{23}}{kT} \right) \right] \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3}{V} + \quad (2.8)$$

$$+ \frac{kn^3}{6} \int \left[\frac{\Phi_{123}}{kT} \exp \left(-\frac{\Phi}{kT} \right) + f_{12}f_{13}f_{23} + \frac{3}{2} g_{123} \exp \left(-\frac{\Phi}{kT} \right) \right] \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3}{V}$$

где S_{id} — плотность энтропии идеального газа, второй и третий члены соответствуют приближению парных корреляций, четвертый обусловлен эффективным вкладом тройных взаимодействий в парную корреляционную функцию, а последние члены характеризуют вклад тройных взаимодействий в энтропию плотного газа.

Покажем теперь, что выражение (2.8) можно получить и другим способом. Определим энтропию плотного газа через функции распределения

как

$$S = -kn \int F_1 \ln F_1 \frac{dx_1}{V} - \frac{kn^2}{2} \int F_2 (\ln F_2 - \ln F_1 F_1) \frac{dx_1 dx_2}{V} - \frac{kn^3}{6} \int F_3 (\ln F_3 - \ln F_1 F_1 F_1 - 3 \ln F_2 + 3 \ln F_1 F_1) \frac{dx_1 dx_2 dx_3}{V} \quad (2.9)$$

где первый член представляет собой больцмановскую энтропию системы, второй и третий интегралы — энтропию в пересчете на пары [3] и тройки [9] взаимодействующих частиц соответственно.

Нетрудно показать, что подстановка в выражение (2.9) функций распределения f_2 и f_3 , найденных выше, приводит к результатам, совпадающим с (2.8), полученным с помощью термодинамических соотношений.

Таким образом, выражение (2.9) является определением энтропии системы с тройными взаимодействиями. Это выражение, очевидно, можно обобщить и на случай неравновесного состояния системы.

В заключение отметим, что учет потенциала тройных взаимодействий позволяет корректно построить кинетическую теорию плотной среды и приводит к появлению в кинетических уравнениях членов такого же порядка, что и интеграл столкновений Чо — Уленбека, и наряду со вкладом, обусловленным тройными столкновениями парнокоррелированных частиц, вносит значительный вклад в термодинамические характеристики среды.

Тот факт, что вычисление физических величин (например, энтропии) с помощью термодинамических соотношений и укороченных функций распределения приводит к одному и тому же результату, говорит о целесообразности введения в физическую картину взаимодействия неаддитивных добавок к межчастичному потенциалу.

Полное согласие результатов, полученных в данной работе, с результатами других авторов, использовавших комбинаторные методы, позволяет говорить о предпочтительности кинетического подхода ввиду его простоты и универсальности при исследовании как равновесных, так и неравновесных процессов в плотных газах. На основе полученных выше кинетических уравнений можно, например, построить гидродинамику систем с тройными взаимодействиями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боголюбов Н. Н. Проблемы динамической теории в статистической физике.— В кн.: Избр. тр. в 3 томах. Т. 2. Киев: Наук. думка, 1970, с. 99—196.
2. Чо С., Уленбек Дж. Кинетическая теория явлений в плотных газах.— В кн.: Лекции по статистической механике. М.: Мир, 1965, с. 189—280.
3. Климонтович Ю. Л. Кинетическая теория неидеального газа и неидеальной плазмы. М.: Наука, 1975. 352 с.
4. Axilrod B. M., Teller E. Interaction of the van der Waals type between three atoms.— J. Chem. Phys., 1943, v. 11, № 6, p. 299—300.
5. Kihara T. Intermolecular forces and equation of state of gases.— In: Advan. Chem. Phys., V. 1, N. Y.: Intersci publ. ltd., 1958, p. 267—307.
6. Rushbrooke G. S., Silbert M. On triplet potentials in the theory of classical fluids.— Molec. Phys., 1967, v. 12, № 6, p. 505—511.
7. Barker J. A., Henderson D., Smith W. R. Pair and triplet interactions in argon.— Molec. Phys., 1969, v. 17, № 6, p. 579—592.
8. Цыкало А. Л., Концов М. М., Лось Б. И. Вклад неаддитивных взаимодействий в третий вириальный коэффициент газа.— Collect. Czech. Chem. Commun., 1976, v. 41, № 8, p. 2143—2150.
9. Ваимбетов Ф. Б., Шалтыков Н. Б. К статистической теории равновесного состояния плотного газа.— В кн.: Тепломассоперенос в жидкостях и газах. Алма-Ата, 1982, с. 86—90.

Алма-Ата

Поступила в редакцию
23.XI.1982