Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Р. Л. Стратонович, Цепочка уравнений ББГКИ для бимолекулярных химических реакций, *ТМФ*, 1997, том 111, номер 2, 163–178

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf999>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 52.23.180.231

26 апреля 2023 г., 03:13:52

Р. Л. Стратонович*

ЦЕПОЧКА УРАВНЕНИЙ ББГКИ ДЛЯ БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Динамически обоснованная статистическая теория умеренно плотных газов, развитая Боголюбовым и другими авторами, обобщена на случай бимолекулярных химических реакций в газе. Выведена соответствующая этому случаю цепочка уравнений ББГКИ, и при помощи нее получены кинетические уравнения для одномолекулярных функций распределения в приближении как бимолекулярных, так и тримолекулярных взаимодействий.

1. ВВЕДЕНИЕ

В статье [1] было упомянуто, что для химических реакций можно вывести цепочку уравнений Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона (ББГКИ), а именно цепочку точных уравнений, которым удовлетворяют многочастичные функции распределения молекул. В настоящей статье эта цепочка записывается для случая бимолекулярных реакций, т.е. реакций вида

где $E_1, E_2, \dots$ — химические символы реагирующих веществ. Мы трактуем атомы, которые входят в молекулу, как материальные точки. Следуя работе [2], мы будем интерпретировать реакции (1.1) как реакции обмена субмолекулами

Это значит, что $E_l = E'_l E''_l = E'_j E'_k$, $E_m = E'_m E''_m = E''_j E''_k$, т.е. $E'_l = E'_j$, $E''_l = E'_k$, $E'_m = E''_j$, $E''_m = E''_k$. Здесь и в дальнейшем мы пользуемся обозначениями работы [2].

Для упрощения теории рассматривается не общий случай бимолекулярных реакций, а тот случай, когда продукты каждой реакции определены однозначно и когда каждое вещество может реагировать не более чем с одним веществом. Это ограничение полезно тем, что делает мысленное разбиение каждой молекулы, которая может вступать в реакцию, на субмолекулы однозначным.

Разумеется, в частных случаях одна из четырех субмолекул может не содержать атомов, т.е. отсутствовать. Так, если $E'_k = 0$, то формула (1.2) принимает вид

*Московский государственный университет, Москва, Россия

В подобном вырожденном случае некоторые формулы приводимой ниже теории несколько упрощаются, например, вместо (3.6) в случае (1.3) следует полагать $G_{lm}^{jk} = |\dot{\mathbf{r}}_j| - |\dot{\mathbf{r}}_m|$, т.к. $\dot{\mathbf{r}}_k, \dot{\mathbf{r}}_l$ теряют смысл.

Вывод цепочки уравнений ББГКИ в традиционном случае отсутствия химических реакций изложен, например, в [3–4]. При этом в работах [3, 5–7] и других излагается вывод кинетического уравнения из указанной цепочки, а именно уравнения для одночастичной функции распределения с учетом двойных и тройных столкновений.

Задачей настоящей статьи является запись цепочки уравнений ББГКИ в случае возможных бимолекулярных химических реакций в газе умеренной плотности, а также вывод кинетических уравнений, которым удовлетворяют одномолекулярные функции распределения. Это делается ниже в двух различных приближениях по малому параметру $\mu_0 = nr_{\text{int}}^3$ (n – среднее число молекул в единице объема, r_{int} – радиус взаимодействия молекул), а именно в приближении двухмолекулярных взаимодействий, что соответствует учету первого порядка по μ_0 , и в приближении трехмолекулярных взаимодействий, соответствующем учету второго порядка по μ_0 .

При выводе кинетических уравнений мы следуем методу Боголюбова [3], используя предложенные им “граничные” условия, но, разумеется, в варианте возможных химических превращений. Таким образом, результаты данной статьи можно считать обобщением теории Боголюбова на случай бимолекулярных химических реакций.

2. БИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ И СООТВЕТСТВУЮЩАЯ ИМ МАТРИЦА ε_{jk}^{lm}

Пусть имеется L веществ, химические символы которых $E_1, E_2, \dots, E_L$. Предполагается, что они могут вступать только в бимолекулярные реакции вида

причем каждое вещество E_j может реагировать не более чем с одним веществом из $E_1, E_2, \dots, E_L$. Введем матрицу ε_{jk}^{lm} со свойствами $\varepsilon_{jk}^{lm} = \varepsilon_{kj}^{lm} = \varepsilon_{jk}^{ml} = \varepsilon_{lm}^{jk}$ такую, что $\varepsilon_{jk}^{lm} = 1$, если при данных конкретных числах j, k, l, m реакции (2.1) возможны, и $\varepsilon_{jk}^{lm} = 0$ в противном случае. Тогда число n_j молекул E_j в единице объема будет удовлетворять (в простейшем приближении) следующим уравнениям:

$$\dot{n}_j = \sum_k \sum_{lm, l \leq m} \varepsilon_{jk}^{lm} (k_{jk}^{lm} n_l n_m - k_{lm}^{jk} n_j n_k), \quad j = 1, \dots, L, \quad (2.2)$$

где $k_{\alpha\beta}^{\gamma\delta}$ – константа реакции $E_\alpha + E_\beta \leftarrow E_\gamma + E_\delta$. Неравенство $l \leq m$, стоящее при знаке суммы, указывает, что каждую пару значений l и m следует считать только один раз. В дальнейшем сумму по двум индексам (скажем, l и m), в которой каждая пара их значений учитывается только один раз, будем отмечать записью этих индексов в фигурных скобках, например $\sum_{\{lm\}}$.

Упомянутое выше предположение, что каждое вещество E_j может реагировать не более чем с одним из веществ $E_1, \dots, E_L$, в терминах матрицы ε_{jk}^{lm} записывается так:

$$\sum_k \sum_{\{lm\}} \varepsilon_{jk}^{lm} \leq 1. \quad (2.3)$$

Благодаря этому предположению две субмолекулы E'_j и E''_j , на которые мы разделяем каждую молекулу E_j , определяются однозначно. Матрица ε_{jk}^{lm} обладает свойствами

$$(\varepsilon_{jk}^{lm})^2 = \varepsilon_{jk}^{lm}, \quad (2.4)$$

$$\varepsilon_{ij}^{lm} \varepsilon_{ik}^{rs} = (\varepsilon_{ij}^{lm})^2 \delta_{jk} \delta_{lm,rs} = \varepsilon_{ij}^{lm} \delta_{jk} \delta_{lm,rs}, \quad (2.5)$$

где суммирование по i не ведется. В (2.5) обозначено $\delta_{lm,rs} = \max(\delta_{lr} \delta_{ms}, \delta_{ls} \delta_{rm})$. Это значит, что $\delta_{lm,rs} = \delta_{lr} \delta_{ms}$, если пары (lm) , (rs) одинаково упорядочены (т.е. $(l \leq m, r \leq s)$ или $(l \geq m, r \geq s)$) и $\delta_{lm,rs} = \delta_{ls} \delta_{mr}$, если они упорядочены по-разному ($(l \leq m, r \geq s)$ или $(l \geq m, r \leq s)$). При этом имеем $\sum_{\{rs\}} \delta_{lm,rs} A_{rs} = A_{lm}$, где A_{rs} – произвольная симметричная матрица.

Как и в [2], пусть $\mathbf{r}_j$ – радиус-вектор центра масс молекулы E_j , а $\mathbf{r}'_j$, $\mathbf{r}''_j$ – радиусы-векторы центра масс ее субмолекул. Кроме того, обозначаем $\tilde{\mathbf{r}}_j = \mathbf{r}''_j - \mathbf{r}'_j$. Из равенств

$$\mathbf{r}_j = \mu'_j \mathbf{r}'_j + \mu''_j \mathbf{r}''_j, \quad \tilde{\mathbf{r}}_j = \mathbf{r}''_j - \mathbf{r}'_j, \quad (2.6)$$

рассматриваемых как система уравнений относительно $\mathbf{r}'_j$, $\mathbf{r}''_j$, находим

$$\tilde{\mathbf{r}}'_j = \mathbf{r}_j - \mu''_j \tilde{\mathbf{r}}_j, \quad \mathbf{r}''_j = \mathbf{r}_j + \mu'_j \tilde{\mathbf{r}}_j. \quad (2.7)$$

Здесь $\mu'_j = M'_j / (M'_j + M''_j) = M'_j / M_j$, $\mu''_j = M''_j / M_j$, а M'_j , M''_j – массы субмолекул.

Молекула E_j имеет динамические переменные $\mathbf{r}_j$, $\mathbf{P}_j$, $\tilde{\mathbf{r}}_j$, $\tilde{\mathbf{P}}_j$, ξ'_j , ξ''_j , где $\mathbf{P}_j$, $\tilde{\mathbf{P}}_j$ – импульсы, сопряженные с $\mathbf{r}_j$ и $\tilde{\mathbf{r}}_j$, соответственно, ξ'_j – набор внутренних переменных субмолекулы E'_j , ξ''_j – набор внутренних переменных субмолекулы E''_j . Переменные $(\tilde{\mathbf{r}}_j, \tilde{\mathbf{P}}_j, \xi'_j, \xi''_j)$ составляют внутренние переменные молекулы E_j и обозначаются кратко как ξ_j . Поэтому динамические переменные молекулы E_j можно записать так: $x_j = (\mathbf{r}_j, \mathbf{P}_j, \xi_j)$.

Из (2.6), (2.7) видим, что переменные $\mathbf{r}_j$, $\tilde{\mathbf{r}}_j$ эквивалентны переменным $\mathbf{r}'_j$, $\mathbf{r}''_j$. Если имеются две молекулы, скажем E_1 и E_2 , то переменные $\mathbf{r}_1$, $\tilde{\mathbf{r}}_1$, $\mathbf{r}_2$, $\tilde{\mathbf{r}}_2$ эквивалентны переменным $\mathbf{r}'_1$, $\mathbf{r}''_1$, $\mathbf{r}'_2$, $\mathbf{r}''_2$. Можно указать еще один эквивалентный набор переменных: $\mathbf{R}_{12}$, $\mathbf{r}_{21}$, $\tilde{\mathbf{r}}_1$, $\tilde{\mathbf{r}}_2$, где $\mathbf{R}_{12} = (M_1 \mathbf{r}_1 + M_2 \mathbf{r}_2) / (M_1 + M_2)$, $\mathbf{r}_{21} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$, поскольку якобиан преобразования от $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$ к $\mathbf{R}_{12}$, $\mathbf{r}_{21}$ равен единице.

3. СЛУЧАЙ, КОГДА ИМЕЮТСЯ ТОЛЬКО ДВЕ МОЛЕКУЛЫ E_1 , E_2 ИЛИ E_3 , E_4

Начнем с рассмотрения реакций

в предположении, что в объеме V имеется только пара молекул E_1 , E_2 или пара E_3 , E_4 и нет никаких других молекул. В случае (3.1), (3.2) имеем $\varepsilon_{12}^{34} = \varepsilon_{34}^{12} = 1$.

Пусть $w_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{P}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{P}_2, \xi_2) = w_{12}(x_1, x_2)$ – совместная плотность распределения вероятностей молекул E_1 и E_2 . Аналогичным образом плотность вероятности

$w_{34}(x_3, x_4)$ описывает молекулы E_3 и E_4 . Эти плотности удовлетворяют условию нормировки

$$\int w_{12}(x_1, x_2) dx_1 dx_2 + \int w_{34}(x_3, x_4) dx_3 dx_4 = 1.$$

Если бы не было химических превращений, то они удовлетворяли бы уравнениям Лиувилля

$$\dot{w}_{12} = (\hat{L}_1 + \hat{L}_2 + \hat{L}_{12}^{\text{int}})w_{12}, \quad (3.3)$$

$$\dot{w}_{34} = (\hat{L}_3 + \hat{L}_4 + \hat{L}_{34}^{\text{int}})w_{34}, \quad (3.4)$$

где $\hat{L}_j$ – оператор Лиувилля уединенной молекулы E_j , оператор $\hat{L}_{12}^{\text{int}}$ соответствует взаимодействию молекул E_1, E_2 и обусловлен гамильтонианом взаимодействия $U_{12}^{\text{int}}(\mathbf{r}_1, \tilde{\mathbf{r}}_1, \eta'_1, \eta''_1, \mathbf{r}_2, \tilde{\mathbf{r}}_2, \eta'_2, \eta''_2)$. Здесь η'_j (или η''_j) – набор внутренних координат субмолекулы E'_j (или E''_j , соответственно). Координаты $\tilde{\mathbf{r}}_j, \eta'_j, \eta''_j$ и сопряженные с ними импульсы составляют внутренние динамические переменные η_j молекулы E_j .

Будем считать, что превращение пары молекул E_1, E_2 в пару E_3, E_4 и обратно происходит при пересечении изображающей точкой $\zeta(t)$ гиперповерхности S в девятимерном пространстве, по осям которого отложены компоненты векторов $\tilde{\mathbf{r}}_1, \tilde{\mathbf{r}}_2, \tilde{\mathbf{r}}_3$, или (что эквивалентно) векторов $\tilde{\mathbf{r}}_1, \tilde{\mathbf{r}}_2, \mathbf{r}_{21}$, или векторов $\tilde{\mathbf{r}}_3, \tilde{\mathbf{r}}_4, \mathbf{r}_{43}$. Эта гиперповерхность определена уравнением

$$\tilde{r}_1 + \tilde{r}_2 - \tilde{r}_3 - \tilde{r}_4 = 0, \quad (3.5)$$

где $\tilde{r}_j = |\tilde{\mathbf{r}}_j|$. Напомним, что векторы $\tilde{\mathbf{r}}_1, \tilde{\mathbf{r}}_2, \tilde{\mathbf{r}}_3, \tilde{\mathbf{r}}_4$ не являются независимыми, поскольку $\tilde{\mathbf{r}}_1 + \tilde{\mathbf{r}}_4 = \tilde{\mathbf{r}}_3 + \tilde{\mathbf{r}}_2$ (см. рисунок в статье [2]). Удобно ввести функцию

$$G_{34}^{12} = \tilde{r}_1 + \tilde{r}_2 - \tilde{r}_3 - \tilde{r}_4. \quad (3.6)$$

Будем обозначать ее $G_{34}^{12}(\zeta_{12})$, если правая часть равенства (3.6) выражена через $\zeta_{12} = (\tilde{\mathbf{r}}_1, \tilde{\mathbf{r}}_2, \mathbf{r}_{21})$, и $G_{34}^{12}(\zeta_{34})$, если она выражена через $\zeta_{34} = (\tilde{\mathbf{r}}_3, \tilde{\mathbf{r}}_4, \mathbf{r}_{43})$. Естественно считать, что имеются в наличии молекулы E_1, E_2 , когда $G_{34}^{12} < 0$, и молекулы E_3, E_4 , когда $G_{34}^{12} > 0$, т.е. когда $\tilde{\mathbf{r}}_1 + \tilde{\mathbf{r}}_2 > \tilde{\mathbf{r}}_3 + \tilde{\mathbf{r}}_4$. Уравнение (3.5) гиперповерхности S принимает вид $G_{34}^{12} = 0$.

Таким образом, мы допускаем мгновенные превращения (3.1), (3.2) молекул, хотя в действительности превращение $E'_1 E''_1 + E'_2 E''_2$ в $E'_1 E'_2 + E''_1 E''_2$ и обратно происходит постепенно в течение некоторого времени взаимодействия. Предположение о мгновенности превращений вносит определенность и упрощает теорию. Разумеется, можно ввести промежуточные состояния, но тогда переход от E_1, E_2 или от E_3, E_4 к промежуточному состоянию и обратно все равно пришлось бы считать мгновенным.

Когда молекулы E_1, E_2 сближаются и изображающая точка пересекает S , они превращаются в E_3, E_4 , при этом

$$\dot{\zeta}_\alpha n^\alpha > 0. \quad (3.7)$$

Здесь $\zeta = \zeta_{12} = (\tilde{\mathbf{r}}_1, \tilde{\mathbf{r}}_2, \mathbf{r}_{21})$, $\dot{\zeta} = d\zeta/dt$, $\mathbf{r}_{21} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$, $\mathbf{n} = \nabla_\zeta G_{34}^{12}(\zeta)/|\nabla_\zeta G_{34}^{12}(\zeta)|^{-1}$ – единичный вектор, нормальный к S ($n_\alpha n^\alpha = 1$), $\dot{\zeta}_\alpha n^\alpha$ – скалярное произведение указанных векторов; $\nabla_\zeta G_{34}^{12}$ обозначает девятикомпонентный градиент функции $G_{34}^{12}(\zeta)$.

Нетрудно подсчитать вероятность ΔP того, что изображающая точка $\zeta(t)$ подойдет за время Δt к гиперповерхности превращений S со стороны, где $G_{34}^{12} < 0$, т.е. подсчитать вероятность превращения (3.1) за это время:

$$\begin{aligned} \Delta P = \Delta t \int_S dS \int w_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{P}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{P}_2, \xi_2) \eta(\dot{\zeta}_\alpha n^\alpha(\zeta)) \dot{\zeta}_\alpha n^\alpha(\zeta) \times \\ \times d\mathbf{R}_{12} d\mathbf{P}_1 d\tilde{\mathbf{P}}_1 d\mathbf{P}_2 d\tilde{\mathbf{P}}_2 d\xi'_1 d\xi''_1 d\xi'_2 d\xi''_2, \end{aligned} \quad (3.8)$$

здесь $\eta(x) = (1 + \text{sign } x)/2$ — функция Хевисайда. Интегрирование по $\mathbf{R}_{12} = (M_1 \mathbf{r}_1 + M_2 \mathbf{r}_2)/(M_1 + M_2)$ в (3.8) имеется потому, что $d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{R}_{12}$ и, следовательно, $d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\tilde{\mathbf{r}}_1 d\tilde{\mathbf{r}}_2 = d\zeta d\mathbf{R}_{12}$. Множитель $\eta(\dot{\zeta}_\alpha n^\alpha)$ в (3.8) выделяет только те случаи, когда справедливо (3.7), т.е. когда молекулы E_1, E_2 сближаются и превращаются в E_3, E_4 . Векторы $\tilde{\mathbf{r}}_3, \tilde{\mathbf{r}}_4$, входящие в (3.5), (3.6), а поэтому и в правую часть (3.8), предполагаются выраженными через $\zeta = (\tilde{\mathbf{r}}_1, \tilde{\mathbf{r}}_2, \mathbf{r}_{21})$. Так, в силу (2.7) имеем $\tilde{\mathbf{r}}_3 \equiv \mathbf{r}'_3 - \mathbf{r}'_3 = \mathbf{r}'_2 - \mathbf{r}'_1 = \mathbf{r}_{21} - \mu''_2 \tilde{\mathbf{r}}_2 + \mu'_1 \tilde{\mathbf{r}}_1$ и аналогично для $\tilde{\mathbf{r}}_3$. Это дает

$$G_{34}^{12}(\zeta) = r_1 + r_2 - |\mathbf{r}_{21} - \mu''_2 \tilde{\mathbf{r}}_2 + \mu'_1 \tilde{\mathbf{r}}_1| - |\mathbf{r}_{21} + \mu'_2 \tilde{\mathbf{r}}_2 - \mu'_1 \tilde{\mathbf{r}}_1|.$$

Нетрудно также найти, что

$$\dot{\zeta} = (\dot{\tilde{\mathbf{r}}}_1, \dot{\tilde{\mathbf{r}}}_2, \dot{\mathbf{r}}_{21}) = \left(\frac{M_1}{M'_1 M''_1} \tilde{\mathbf{P}}_1, \frac{M_2}{M'_2 M''_2} \tilde{\mathbf{P}}_2, \frac{1}{M_1 M_2} (M_1 \mathbf{P}_2 - M_2 \mathbf{P}_1) \right).$$

Имеющийся в правой части (3.8) интеграл по гиперповерхности S типа $\int f(\zeta) dS$ приведем, используя дельта-функцию, к интегралу по объему $\int \tilde{f}(\zeta) \delta(G_{34}^{12}(\zeta)) d\zeta$. Учитывая свойства дельта-функции, нетрудно понять, что

$$\int \tilde{f}(\zeta) \delta(G_{34}^{12}(\zeta)) d\zeta = \int \frac{\tilde{f}(\zeta)}{|\nabla_\zeta G_{34}^{12}(\zeta)|} dS.$$

Поэтому указанные интегралы, содержащие $f(\zeta)$ и $\tilde{f}(\zeta)$, совпадают, когда $\tilde{f}(\zeta) = f(\zeta) |\nabla_\zeta G_{34}^{12}(\zeta)|$. Учитывая это обстоятельство, можно записать формулу (3.8) в виде

$$\begin{aligned} \Delta P / \Delta t = \int w_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{P}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{P}_2, \xi_2) \delta(G_{34}^{12}(\zeta)) \eta(\dot{\zeta}_\alpha \nabla_\zeta^\alpha G_{34}^{12}) \dot{\zeta}_\alpha \nabla_\zeta^\alpha G_{34}^{12} \times \\ \times d\mathbf{r}_1 d\mathbf{P}_1 d\xi_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{P}_2 d\xi_2. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Допишем теперь в правую часть уравнения (3.3) дополнительный член, учитывающий убыль пар молекул E_1, E_2 благодаря их превращению в E_3, E_4 . Для получения этого члена нужно только снять интегрирование в правой части (3.9) и поставить знак минус. После этого получим

$$\begin{aligned} \dot{w}_{12}(x_1, x_2) = (\hat{L}_1 + \hat{L}_2 + \hat{L}_{12}^{\text{int}}) w_{12} - \delta(G_{34}^{12}(\zeta_{12})) \eta(\dot{\zeta}_{12} \nabla_{12} G_{34}^{12}(\zeta_{12})) \times \\ \times \dot{\zeta}_{12} \nabla_{12} G_{34}^{12}(\zeta_{12}) w_{12}(x_1, x_2). \end{aligned} \quad (3.10)$$

Перейдем к учету появления пар молекул E_3, E_4 вследствие реакции (3.1). Число этих пар совпадает с числом исчезающих пар E_1, E_2 . Значения же динамических переменных x_3, x_4 молекул E_3, E_4 получаются из значения переменных x_1, x_2 молекул E_1, E_2

простой заменой переменных. Обозначим эту замену переменных символом $\widehat{O}_{34}^{12}$. Допи-
сывая в уравнение (3.4) член, описывающий появление E_3 , E_4 , будем иметь

$$\begin{aligned} \dot{w}_{34} = & (\hat{L}_3 + \hat{L}_4 + \hat{L}_{34}^{\text{int}})w_{34} + \\ & + \widehat{O}_{34}^{12} \left[\delta(G_{34}^{12}(\zeta_{12}))\eta(\dot{\zeta}_{12}\nabla_{12}G_{34}^{12}(\zeta_{12}))\dot{\zeta}_{12}\nabla_{12}G_{34}^{12}(\zeta_{12})w_{12} \right]. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Остается дописать в последние два уравнения члены, описывающие появление молекул E_1 , E_2 и убыль молекул E_3 , E_4 в результате реакции (3.2). Эти члены дописываются тем же методом, что и ранее. Разница в том, что теперь индексы 1, 2 меняются на 3, 4 и наоборот. В результате получаем уравнения

$$\dot{w}_{12} = (\hat{L}_1 + \hat{L}_2 + \hat{L}_{12}^{\text{int}})w_{12} - Q_{34}^{12}w_{12} + \widehat{O}_{12}^{34}Q_{12}^{34}w_{34}, \quad (3.12a)$$

$$\dot{w}_{34} = (\hat{L}_3 + \hat{L}_4 + \hat{L}_{34}^{\text{int}})w_{34} + \widehat{O}_{34}^{12}Q_{34}^{12}w_{12} - Q_{12}^{34}w_{34}. \quad (3.12b)$$

Здесь использовано обозначение

$$Q_{jk}^{lm}(\zeta_{lm}) = \delta(G_{jk}^{lm}(\zeta_{lm}))\eta(\dot{\zeta}_{lm}\nabla_{lm}G_{jk}^{lm}(\zeta_{lm}))\dot{\zeta}_{lm}\nabla_{lm}G_{jk}^{lm}(\zeta_{lm}), \quad (3.13)$$

а $-Q_{34}^{12}w_{12}$ и $\widehat{O}_{34}^{12}Q_{34}^{12}w_{34}$ — те самые дополнительные члены, которые уже были выписаны в (3.10), (3.11). Строго говоря, функции w_{12} и w_{34} связаны между собой граничными условиями на разделяющей гиперповерхности S . Однако мы заменяем эти условия расположенными на S положительными и отрицательными источниками, полагая затем условия на границе чуть расширенных областей определения функций w_{12} и w_{34} нулевыми. При этом гиперповерхность S лежит уже не на границе, а внутри этих расширенных областей.

В заключение этого раздела приведем уравнения для плотностей вероятности $w_{j_1 \dots j_s}(x_{j_1}, \dots, x_{j_s})$, описывающих совместное распределение вероятностей для молекул $E_{j_1}, \dots, E_{j_s}$ в том случае, когда в V имеется ровно s молекул $E_1, \dots, E_s$ (или же для тех молекул, в которые молекулы $E_1, \dots, E_s$ превращаются в результате бимолекулярных реакций). Как нетрудно понять из предыдущего, соответствующие уравнения имеют вид

$$\begin{aligned} \dot{w}_{j_1 \dots j_s} = & \sum_{\alpha=1}^s \hat{L}_{j_\alpha} w_{j_1 \dots j_s} + \sum_{\substack{\alpha, \beta=1 \\ \{j_\alpha j_\beta\}}}^s \left\{ \hat{L}_{j_\alpha j_\beta}^{\text{int}} + \right. \\ & \left. + \sum_{\{lm\}} \varepsilon_{j_\alpha j_\beta}^{lm} \left[\widehat{O}_{j_\alpha j_\beta}^{lm} \hat{Q}_{j_\alpha j_\beta}^{lm} \hat{\pi}_{j_\alpha}^l \hat{\pi}_{j_\beta}^m - \hat{Q}_{lm}^{j_\alpha j_\beta} \right] \right\} w_{j_1 \dots j_s}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Здесь $\hat{\pi}_{j_\alpha}^l$ — оператор замены индекса j_α на l , скажем

$$\hat{\pi}_{j_1}^l w_{j_1 j_2 \dots j_s} = w_{l j_2 \dots j_s}, \quad \hat{\pi}_{j_2}^l w_{j_1 j_2 j_3 \dots j_s} = w_{j_1 l j_3 \dots j_s} \quad (3.15)$$

и т. д. В правой части равенства (3.14) $\{j_\alpha j_\beta\}$ под знаком суммы по α и β означает, что суммирование ведется лишь по несовпадающим парам значений j_α и j_β , например

$$\sum_{\substack{\alpha, \beta=1 \\ \{j_\alpha j_\beta\}}}^s a_{j_\alpha j_\beta} b_{j_1 j_2 j_3} = \begin{cases} a_{11} b_{111} & \text{при } j_1 = j_2 = j_3 = 1, \\ (a_{11} + a_{12}) b_{112} & \text{при } j_1 = j_2 = 1, j_3 = 2, \\ (a_{12} + a_{13} + a_{23}) b_{123} & \text{при } j_1 = 1, j_2 = 2, j_3 = 3, \end{cases}$$

здесь $a_{j_1 j_2}$, $b_{j_1 j_2 j_3}$ — некоторые матрицы.

4. ЦЕПОЧКА УРАВНЕНИЙ ДЛЯ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Как известно (см., например, [3, 4]), при отсутствии химических превращений и в предположении только бимолекулярных взаимодействий функции распределения $f_{j_1 \dots j_s} = f_{j_1 \dots j_s}(1, 2, \dots, s)$ удовлетворяют цепочке уравнений БВГКИ. Типовое уравнение этой цепочки имеет вид

$$\begin{aligned} \dot{f}_{j_1 \dots j_s} = & \left(\sum_{\alpha=1}^s \hat{L}_{j_\alpha} + \sum_{\alpha=1}^s \sum_{\beta=\alpha}^s \hat{L}_{j_\alpha j_\beta}^{\text{int}} \right) f_{j_1 \dots j_s} + \\ & + \mu \sum_{\alpha=1}^s \sum_k \int \hat{L}_{j_\alpha k}^{\text{int}} f_{j_1 \dots j_s k} d\mathbf{r}_k d\mathbf{P}_k d\xi_k. \end{aligned} \quad (4.1)$$

Пользуясь теорией, изложенной в предыдущем разделе, нетрудно понять, как по аналогии с (4.1) записать цепочку уравнений, справедливую в случае бимолекулярных реакций. Основное правило получения этих уравнений таково: к каждому члену типа $\hat{L}_{jk}^{\text{int}} f_{jk \dots}$ следует добавить стандартную комбинацию членов

$$\begin{aligned} \hat{\Xi}_{jk} f_{jk \dots} & \equiv \sum_{\{lm\}} \varepsilon_{jk}^{lm} [\hat{O}_{jk}^{lm} Q_{jk}^{lm} \hat{\pi}_j^l \hat{\pi}_k^m - Q_{lm}^{jk}] f_{jk \dots} = \\ & = \sum_{\{lm\}} \varepsilon_{jk}^{lm} [\hat{O}_{jk}^{lm} Q_{jk}^{lm} f_{lm \dots} - Q_{lm}^{jk} f_{jk \dots}]. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Здесь точки при $f_{jk \dots}$ обозначают один и тот же набор индексов. Тем самым используется введенный в разделе 3 критерий превращения молекул. Следуя указанному правилу, выпишем первые уравнения цепочки для случая бимолекулярных реакций:

$$\dot{f}_j = \hat{L}_j f_j + \mu \sum_k \int dx_k \left\{ \hat{L}_{jk}^{\text{int}} f_{jk} + \sum_{\{lm\}} \varepsilon_{jk}^{lm} [\hat{O}_{jk}^{lm} Q_{jk}^{lm} f_{lm} - Q_{lm}^{jk} f_{jk}] \right\}, \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned} \dot{f}_{ij} = & (\hat{L}_i + \hat{L}_j + \hat{L}_{ij}^{\text{int}}) f_{ij} + \sum_{\{lm\}} \varepsilon_{ij}^{lm} [\hat{O}_{ij}^{lm} Q_{ij}^{lm} f_{lm} - Q_{lm}^{ij} f_{ij}] + \\ & + \mu \sum_k \int dx_k \left\{ (\hat{L}_{ik}^{\text{int}} + \hat{L}_{jk}^{\text{int}}) f_{ijk} + \sum_{\{lm\}} \varepsilon_{ik}^{lm} [\hat{O}_{ik}^{lm} Q_{ik}^{lm} f_{lmj} - Q_{lm}^{ik} f_{ijk}] + \right. \\ & \left. + \sum_{\{lm\}} \varepsilon_{jk}^{lm} [\hat{O}_{jk}^{lm} Q_{jk}^{lm} f_{lmi} - Q_{lm}^{jk} f_{ijk}] \right\}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

В приведенных здесь уравнениях функция Q_{jk}^{lm} имеет смысл (3.13), где $G_{jk}^{lm}(\zeta_{lm}) = |\tilde{\mathbf{r}}_l| + |\tilde{\mathbf{r}}_m| - |\tilde{\mathbf{r}}_j(\zeta_{lm})| - |\tilde{\mathbf{r}}_k(\zeta_{lm})|$.

Отметим, что указанные уравнения справедливы, когда трехмолекулярные взаимодействия и взаимодействия более высоких порядков предполагаются отсутствующими. При наличии трехмолекулярных взаимодействий, описываемых гамильтонианом L_{ijk}^{int} , и взаимодействий большего числа молекул в правую часть (4.3) следует дописать выражение

$$+ \frac{1}{2} \mu^2 \sum_{kl} \int dx_k dx_l \hat{L}_{jkl}^{\text{int}} f_{jkl} + \mu^3 \dots, \quad (4.5)$$

а в правую часть уравнения (4.4) – выражение

$$+ \mu^2 \sum_i \int dx_k \hat{L}_{ijk}^{\text{int}} f_{ijk} + \frac{1}{2} \mu^2 \sum_{kl} \int dx_k dx_l [\hat{L}_{ikl}^{\text{int}} f_{ijkl} + \hat{L}_{jkl}^{\text{int}} f_{ijkl}] + \mu^3 \dots \quad (4.6)$$

Здесь точки соответствуют четырехмолекулярным и т. д. взаимодействиям.

В приведенных выше уравнениях μ – формальный малый параметр. Фактическая его величина равна 1, однако множитель μ^m , стоящий перед интегралом, указывает на то, что величина этого члена имеет порядок μ_0^m или даст такой вклад в кинетические уравнения для одномолекулярных функций распределения. Здесь $\mu_0 = nr_{\text{int}}^3$ – фактический малый параметр ($\mu_0 \ll 1$).

Общее уравнение цепочки ББГКИ в случае бимолекулярных реакций таково:

$$\begin{aligned} \dot{f}_{i_1 \dots i_s} = & \left[\hat{L}_{i_1 \dots i_s} + \sum_{\substack{\alpha, \beta=1 \\ \{j_\alpha j_\beta\}}}^s \hat{\Xi}_{j_\alpha j_\beta} \right] f_{i_1 \dots i_s} + \mu \sum_j \int dx_j \left\{ \left[\sum_{\alpha=1}^s \hat{L}_{i_\alpha j}^{\text{int}} + \right. \right. \\ & + \sum_{\alpha=1}^s \sum_{\{lm\}} \varepsilon_{i_\alpha j}^{lm} (\hat{O}_{i_\alpha j}^{lm} Q_{i_\alpha j}^{lm} \hat{\pi}_{i_\alpha}^l \hat{\pi}_j^m - Q_{lm}^{i_\alpha j}) \left. \right] f_{i_1 \dots i_s j} + \\ & + \mu \sum_{\alpha=1}^s \sum_{\beta=\alpha}^s \hat{L}_{i_\alpha i_\beta j}^{\text{int}} f_{i_1 \dots i_s j} \left. \right\} + \\ & + \frac{1}{2} \mu^2 \sum_{\alpha=1}^s \sum_{jk} \int \hat{L}_{i_\alpha j k}^{\text{int}} f_{i_1 \dots i_s j k} dx_j dx_k + \mu^3 \dots \quad (4.7) \end{aligned}$$

Здесь выписаны только члены, соответствующие двойным и тройным взаимодействиям молекул. В (4.7) $\hat{L}_{i_1 \dots i_s}$ – оператор Лиувилля для совокупности молекул $E_1, \dots, E_s$, в частности

$$\begin{aligned} \hat{L}_{ij} &= \hat{L}_i + \hat{L}_j + \hat{L}_{ij}^{\text{int}}, \\ \hat{L}_{ijk} &= \hat{L}_i + \hat{L}_j + \hat{L}_k + \hat{L}_{ij}^{\text{int}} + \hat{L}_{ik}^{\text{int}} + \hat{L}_{jk}^{\text{int}} + \hat{L}_{ijk}^{\text{int}} \end{aligned}$$

и т. п. Предполагается, что эти операторы не зависят от времени, т.е. что система молекул консервативна.

5. ФУНКЦИИ $w_{[i_1 \dots i_s]}$ И $f_{[i_1 \dots i_s]}$, ОПИСЫВАЮЩИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СУБМОЛЕКУЛ, И УРАВНЕНИЯ ДЛЯ НИХ

Пусть $w_{[i_1, \dots, i_s]}$ – плотности вероятности, а $f_{[i_1, \dots, i_s]}$ – функции распределения, описывающие распределение субмолекул $E'_{i_1}, E''_{i_1}, \dots, E'_{i_s}, E''_{i_s}$, входящих в $E_{i_1}, \dots, E_{i_s}$ или во все возможные наборы молекул, получающиеся из $E_{i_1}, \dots, E_{i_s}$ в результате бимолекулярных реакций. В качестве аргументов этих функций могут выступать различные эквивалентные наборы переменных, в том числе и $x_{i_1}, \dots, x_{i_s}$.

Выпишем, как плотности вероятности $w_{[i_1 \dots i_s]}$ выражаются через $w_{i_1 \dots i_s}$:

$$w_{[i]}(x_i) = w_i(x_i), \quad (5.1)$$

$$w_{[ij]}(x_i, x_j) = w_{ij}(x_i, x_j) + \sum_{\{lm\}} \varepsilon_{ij}^{lm} \hat{O}_{ij}^{lm} w_{lm}(x_l, x_m), \quad (5.2)$$

$$\begin{aligned} w_{[ijk]}(x_i, x_j, x_k) = w_{ijk}(x_i, x_j, x_k) + \sum_{\{lm\}} \left[\varepsilon_{ij}^{lm} \hat{O}_{ij}^{lm} w_{lmk}(x_l, x_m, x_k) + \right. \\ \left. + (1 - \delta_{jk}) \varepsilon_{ik}^{lm} \hat{O}_{ik}^{lm} w_{ljk}(x_l, x_j, x_m) + \right. \\ \left. + (1 - \delta_{ij})(1 - \delta_{ik}) \varepsilon_{jk}^{lm} \hat{O}_{jk}^{lm} w_{ilm}(x_i, x_l, x_m) \right], \quad (5.3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} w_{[i_1 \dots i_4]} = \sum_{\beta=2}^4 \left[1 + \sum_{\{lm\}} \varepsilon_{i_1 i_\beta}^{lm} \hat{O}_{i_1 i_\beta}^{lm} \hat{\pi}_{i_1}^l \hat{\pi}_{i_2}^m \right] \times \\ \times \left[1 + (1 - \delta_{i_1 i_\beta, i_\gamma i_\delta}) \sum_{\{rs\}} \varepsilon_{i_\gamma i_\delta}^{rs} \hat{O}_{i_\gamma i_\delta}^{rs} \hat{\pi}_{i_\gamma}^r \hat{\pi}_{i_\delta}^s \right] w_{i_1 \dots i_4}. \quad (5.4) \end{aligned}$$

В (5.4) индексы i_γ, i_δ дополняют i_α, i_β до полного набора индексов i_1, i_2, i_3, i_4 .

Нетрудно понять, что наоборот, зная $w_{[i_1 \dots i_s]}$, легко получить $w_{i_1 \dots i_s}$, в частности

$$w_{ij} = \varphi_{ij}(\zeta_{ij}) w_{[ij]}, \quad (5.5)$$

$$w_{ijk} = \varphi_{ij} \varphi_{ik} \varphi_{jk} w_{[ijk]}. \quad (5.6)$$

Здесь введена функция

$$\varphi_{ij}(\zeta_{ij}) = \prod_{\{lm\}} [1 - \varepsilon_{ij}^{lm} + \varepsilon_{ij}^{lm} \eta_\epsilon(G_{ij}^{lm}(\zeta_{ij}))], \quad (5.7)$$

которая равна единице, если реакция E_i с E_j невозможна или если эта реакция возможна (пусть E_a и E_b — ее продукты), но $G_{ij}^{ab} > 0$. В других случаях эта функция равна нулю. В (5.7) использована функция $\eta_\epsilon(x) = [1 + \text{sign}(x + \epsilon)]/2$, где ϵ — весьма малая положительная величина. Добавка ϵ под знаком sign сделана для того, чтобы задаваемая равенством $G_{ij}^{lm} = 0$ гиперповерхность превращений $E_i + E_j \rightarrow E_l + E_m$ целиком лежала внутри чуть расширенной области присутствия молекул E_i, E_j , определенной равенством $\eta_\epsilon(G_{ij}^{lm}) = 1$. Тогда имеем $\delta(G_{lm}^{ij}) \eta_\epsilon(G_{ij}^{lm}) = \delta(G_{lm}^{ij})$, и, следовательно,

$$Q_{lm}^{ij} \eta_\epsilon(G_{ij}^{lm}) = Q_{lm}^{ij}, \quad \varepsilon_{lm}^{ij} Q_{lm}^{ij} \varphi_{ij} = \varepsilon_{lm}^{ij} Q_{lm}^{ij}. \quad (5.8)$$

Формулы типа (5.1)–(5.6) справедливы и для функций $f_{[i_1 \dots i_s]}$. При этом достаточно лишь поменять w на f .

Плотности вероятности $w_{[i_1, \dots, i_s]}$ удовлетворяют обычному условию нормировки

$$\int w_{[i_1, \dots, i_s]} dx_{i_1} \dots dx_{i_s} = 1.$$

При выборе переменных $x_{i_1}, \dots, x_{i_s}$ в качестве аргументов плотностей вероятности удовлетворяют простым уравнениям Лиувилля

$$\dot{w}_{[i_1 \dots i_s]} = \hat{L}_{i_1 \dots i_s} w_{[i_1 \dots i_s]}. \quad (5.9)$$

В том, что уравнения (5.9) справедливы при $s = 2$ и $s = 3$, легко убедиться, используя уравнения (3.14) (где можно дописать члены трехмолекулярных и других взаимодействий), формулы (5.2), (5.3), а также равенство

$$\hat{L}_{ij} \hat{O}_{ij}^{lm} = \hat{O}_{ij}^{lm} \hat{L}_{lm}. \quad (5.10)$$

Перейдем теперь к формулам для функций распределения:

$$f_{[ij]}(x_i, x_j) = f_{ij}(x_i, x_j) + \sum_{\{lm\}} \varepsilon_{ij}^{lm} \hat{O}_{ij}^{lm} f_{lm}(x_l, x_m), \quad (5.11)$$

$$\begin{aligned} f_{[ijk]}(x_i, x_j, x_k) = f_{ijk}(x_i, x_j, x_k) + \sum_{\{lm\}} \left[\varepsilon_{ij}^{lm} \hat{O}_{ij}^{lm} f_{lmk}(x_l, x_m, x_k) + \right. \\ \left. + (1 - \delta_{jk}) \varepsilon_{ik}^{lm} \hat{O}_{ik}^{lm} f_{ljm}(x_l, x_j, x_m) + \right. \\ \left. + (1 - \delta_{ij})(1 - \delta_{ik}) \varepsilon_{jk}^{lm} \hat{O}_{jk}^{lm} f_{ilm}(x_i, x_l, x_m) \right]. \end{aligned} \quad (5.12)$$

Дифференцируя эти равенства по времени и используя (4.4), (4.6) и соответствующие уравнения для f_{ijk} , находим

$$\begin{aligned} \dot{f}_{[ij]} = \hat{L}_{ij} f_{[ij]} + \mu \sum_k \int dx_k \left\{ (\hat{L}_{ik}^{\text{int}} + \hat{L}_{jk}^{\text{int}}) f_{ijk} + \hat{\Xi}_{ik} f_{ijk} + \hat{\Xi}_{jk} f_{ijk} + \right. \\ \left. + \sum_{\{lm\}} \varepsilon_{ij}^{lm} \hat{Q}_{ij}^{lm} \left[(\hat{L}_{kl}^{\text{int}} + \hat{L}_{km}^{\text{int}}) f_{klm} + \hat{\Xi}_{kl} f_{klm} + \hat{\Xi}_{km} f_{klm} \right] \right\} + \mu^2 \dots, \end{aligned} \quad (5.13)$$

$$\dot{f}_{[ijk]} = \hat{L}_{ijk} f_{[ijk]} + \mu \dots, \quad (5.14)$$

где использовано обозначение (4.2). В правых частях этих уравнений функции $f_{\dots}$ желательно выразить через $f_{[\dots]}$ с помощью формул типа (5.5), (5.6). Более высокой точности, чем в (5.13) и (5.14), нам в дальнейшем не понадобится. Также нам будут не нужны уравнения для других $f_{[\dots]}$.

6. РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ ПЛОТНОСТИ ВЕРОЯТНОСТИ $w_{[i_1 \dots i_s]}$

Решая уравнения (5.9) или (5.13), (5.14), можно в принципе выразить многомолекулярные функции $w_{[i_1 \dots i_s]}$, $f_{[i_1 \dots i_s]}$ через одномолекулярные w_i , f_i . Это делается возможным благодаря использованию “граничных” условий Боголюбова:

$$w_{[i_1 \dots i_s]} \rightarrow w_{i_1} \dots w_{i_s}, \quad (6.1)$$

$$f_{[i_1 \dots i_s]} \rightarrow f_{i_1} \dots f_{i_s}, \quad (6.2)$$

если $|r_{i_\alpha} - r_{i_\beta}| \rightarrow \infty$ при всех $\alpha \neq \beta$, $\alpha \leq s$, $\beta \leq s$.

Если известны начальные плотности вероятности $w_i(x_i, t_0)$, $w_{[i,j]}(x_i, x_j, t_0)$, соответствующие моменту времени t_0 , то плотности вероятности в последующие моменты времени можно получить, решая уравнения (5.9). Эти решения имеют вид

$$w_i(x_i, t) = \hat{S}_{t-t_0}^{(i)} w_i(x_i, t_0), \quad (6.3)$$

$$w_{[ij]}(x_i, x_j, t) = \hat{S}_{t-t_0}^{(ij)} w_{[ij]}(x_i, x_j, t_0), \quad (6.4)$$

здесь $\hat{S}_\tau^{(i)} = \exp(\hat{L}_i \tau)$, $\hat{S}_\tau^{(ij)} = \exp(\hat{L}_{ij} \tau)$ и вообще

$$\hat{S}_\tau^{(i_1 \dots i_s)} = \exp(\hat{L}_{i_1 \dots i_s} \tau). \quad (6.5)$$

Применяя формулу (5.2) к начальной плотности вероятности $w_{[ij]}(x_i, x_j, t_0)$, получаем из (6.4)

$$w_{[ij]}(x_i, x_j, t) = \hat{S}_{t-t_0}^{(ij)} w_{ij}(x_i, x_j, t_0) + \hat{S}_{t-t_0}^{(ij)} \sum_{\{lm\}} \varepsilon_{ij}^{lm} \hat{O}_{ij}^{lm} w_{lm}(x_l, x_m, t_0)$$

или

$$w_{[ij]}(x_i, x_j, t) = \hat{S}_{t-t_0}^{(ij)} w_{ij}(x_i, x_j, t_0) + \sum_{\{lm\}} \varepsilon_{ij}^{lm} \hat{O}_{ij}^{lm} \hat{S}_{t-t_0}^{(lm)} w_{lm}(x_l, x_m, t_0). \quad (6.6)$$

Здесь использовано, что $\hat{S}_{t-t_0}^{(ij)} \hat{O}_{ij}^{lm} = \hat{O}_{ij}^{lm} \hat{S}_{t-t_0}^{(lm)}$ согласно (5.10).

Применим граничные условия (6.1). Это возможно благодаря следующему обстоятельству. Когда допустимы только бимолекулярные реакции, комплекс субмолекул, описываемый переменными x_i, x_j , обязательно разлетается в будущем или в форме молекул E_i, E_j , или в форме молекул E_l, E_m . Аналогично этому в отдаленном прошлом он был в форме еще не сблизившихся молекул E_i, E_j или в форме еще не сблизившихся E_l, E_m . Первый член в правой части (6.6) как раз описывает удаленные друг от друга молекулы E_i, E_j . В самом деле, пусть момент времени t и входящие в (6.6) значения x_i, x_j (т.е. значения переменных $x_i(t') = \hat{S}_{t-t_0}^{(ij)} x_i, x_j(t') = \hat{S}_{t-t_0}^{(ij)} x_j$ в момент $t' = t$) фиксированы и не зависят от t_0 . Выражение $\hat{S}_{t-t_0}^{(ij)} w_{ij}(x_i, x_j, t_0)$ можно трактовать как $w_{ij}(x_i^0(x_i, x_j), x_j^0(x_i, x_j), t_0)$, где $x_i^0(x_i, x_j) = \hat{S}_{t-t_0}^{(ij)} x_i, x_j^0(x_i, x_j) = \hat{S}_{t-t_0}^{(ij)} x_j$ — значения переменных $x_i(t'), x_j(t')$ в момент $t' = t_0$. При безграничном увеличении $-t_0$, т.е. при безграничном уходе начального момента t_0 в прошлое, выполняется условие $|\mathbf{r}_i^0 - \mathbf{r}_j^0| \rightarrow \infty$, где $\mathbf{r}_i^0$ — переменная, входящая в набор переменных x_i^0 , а $\mathbf{r}_j^0$ — переменная, входящая в x_j^0 . Благодаря этому условию и можно использовать (6.1) и получить при достаточно больших $t - t_0$ соотношение

$$w_{ij}(x_i^0, x_j^0, t_0) \approx w_i(x_i^0, t_0) w_j(x_j^0, t_0) \approx \hat{S}_{t-t_0}^{(ij)} w_i(x_i, t_0) w_j(x_j, t_0)$$

и аналогично для $w_{lm}(x_l^0, x_m^0, t_0)$. Поэтому (6.6) дает

$$w_{ij}(x_i, x_j, t) \approx \hat{S}_{t-t_0}^{(ij)} w_i(x_i, t_0) w_j(x_j, t_0) + \sum_{\{lm\}} \varepsilon_{ik}^{lm} \hat{O}_{ik}^{lm} \hat{S}_{t-t_0}^{(lm)} w_l(x_l, t_0) w_m(x_m, t_0).$$

Это равенство тем точнее, чем больше $t - t_0$. Если теперь воспользоваться формулой

$$w_k(x_k, t_0) = \hat{S}_{t_0-t}^{(k)} w_k(x_k, t),$$

эквивалентной (6.3), и перейти к пределу $t - t_0 \rightarrow \infty$, то будем иметь точное равенство

$$w_{[ij]}(x_i, x_j, t) = \hat{S}^{(ij)} w_i(x_i, t) w_j(x_j, t) + \sum_{\{lm\}} \varepsilon_{ik}^{lm} \hat{O}_{ik}^{lm} \hat{S}^{(lm)} w_l(x_l, t) w_m(x_m, t). \quad (6.7)$$

Здесь и в дальнейшем используются обозначения:

$$\begin{aligned}\widehat{\mathcal{S}}^{(ij)} &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \widehat{S}_\tau^{(ij)} \widehat{S}_{-\tau}^{(i)} \widehat{S}_{-\tau}^{(j)}, \\ \widehat{\mathcal{S}}^{(ijk)} &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \widehat{S}_\tau^{(ijk)} \widehat{S}_{-\tau}^{(i)} \widehat{S}_{-\tau}^{(j)} \widehat{S}_{-\tau}^{(k)}.\end{aligned}\quad (6.8)$$

Аналогичным методом при помощи (5.3), (5.9), (6.1), (6.3) нетрудно получить, что

$$w_{[i_1 i_2 i_3]} = \widehat{\mathcal{S}}^{(i_1 i_2 i_3)} w_{i_1} w_{i_2} w_{i_3} + \sum_{\alpha=1, \beta=1}^3 \sum_{\{i_\alpha, i_\beta\}} \varepsilon_{i_\alpha i_\beta}^{rs} O_{i_\alpha i_\beta}^{rs} \mathcal{S}^{(rs i_\gamma)} w_r w_s w_{i_\gamma}, \quad (6.9)$$

здесь i_γ — индекс, дополняющий пару i_α, i_β до набора i_1, i_2, i_3 .

Заметим, что из полученных формул (6.7), (6.9), если использовать (5.5), (5.6), можно найти, как w_{ij} , w_{ijk} выражаются через одномолекулярные плотности вероятности.

7. ВЫВОД КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ ОДНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Выражая функции $f_{\dots}$, входящие в правую часть уравнения (4.3) (куда нужно дописать (4.5)), через $f_{[\dots]}$ по формулам

$$f_{ij} = \varphi_{ij}(\zeta_{ij}) f_{[ij]}, \quad (7.1)$$

$$f_{ijk} = \varphi_{ij} \varphi_{ik} \varphi_{jk} f_{[ijk]} \quad (7.2)$$

типа (5.5), (5.6), будем иметь

$$\begin{aligned}\dot{f}_i &= \hat{L}_i f_i + \mu \sum_j \int dx_j \left[\hat{L}_{ij}^{\text{int}} \varphi_{ij} f_{[ij]} + \sum_{\{lm\}} \varepsilon_{ij}^{lm} (\hat{O}_{ij}^{lm} Q_{ij}^{lm} \varphi_{lm} f_{[lm]} - Q_{lm}^{ij} \varphi_{ij} f_{[ij]}) \right] + \\ &+ \frac{1}{2} \mu^2 \sum_{jk} \int dx_j dx_k \hat{L}_{ijk}^{\text{int}} \varphi_{ij} \varphi_{ik} \varphi_{jk} f_{[ijk]} + \mu^3 \dots\end{aligned}\quad (7.3)$$

Чтобы получить замкнутые кинетические уравнения, которым удовлетворяют одномолекулярные функции распределения, следует многомoleкулярные функции $f_{[ij]}$, $f_{[ijk]}$, входящие в правую часть уравнения (7.3), выразить через одномолекулярные функции распределения. Это можно сделать с помощью других уравнений цепочки в различных приближениях по малому параметру $\mu_0 = nr_{\text{int}}^3$.

В первом приближении — приближении двухмолекулярных взаимодействий — учитываются лишь члены первого порядка по μ в правой части уравнения (7.3). При этом в правой части уравнения

$$\begin{aligned}\dot{f}_{[ij]} &= \hat{L}_{ij} f_{[ij]} + \mu \sum_k \int dx_k \left\{ \left[\hat{L}_{ik}^{\text{int}} + \hat{L}_{jk}^{\text{int}} + \hat{\Xi}_{ik} + \hat{\Xi}_{jk} \right] \varphi_{ij} \varphi_{ik} \varphi_{jk} f_{[ijk]} + \right. \\ &+ \left. \sum_{\{lm\}} \varepsilon_{ij}^{lm} Q_{ij}^{lm} \left[\hat{L}_{lk}^{\text{int}} + \hat{L}_{mk}^{\text{int}} + \hat{\Xi}_{lk} + \hat{\Xi}_{mk} \right] \varphi_{lm} \varphi_{lk} \varphi_{mk} f_{[lmk]} \right\} + \mu^2 \dots, \quad (7.4)\end{aligned}$$

которое эквивалентно (5.13), можно отбросить все члены с μ . После этого будем иметь уравнение

$$\dot{f}_{[ij]} = \hat{L}_{ij} f_{[ij]},$$

совпадающее с соответствующим уравнением системы (5.9). Благодаря этому совпадению для $f_{[ij]}$ в данном приближении справедлива формула

$$f_{[ij]} = \hat{\mathcal{S}}^{(ij)} f_i f_j + \sum_{\{lm\}} \varepsilon_{ij}^{lm} \hat{O}_{ij}^{lm} \hat{\mathcal{S}}^{(lm)} f_l f_m, \quad (7.5)$$

аналогичная (6.7).

Теперь отбросим в правой части (7.3) все многомoleкулярные функции распределения, кроме двухмолекулярных, и подставим (7.5). После учета формулы (2.5) и второго равенства (5.8) это приводит к кинетическому уравнению в приближении двухмолекулярных взаимодействий

$$\begin{aligned} \dot{f}_i = & \hat{L}_i f_i + \mu \sum_j \int dx_j \left\{ \hat{L}_{ij}^{\text{int}} \left[\varphi_{ij} \hat{\mathcal{S}}^{(ij)} f_i f_j + \sum_{\{lm\}} \varepsilon_{ij}^{lm} \varphi_{ij} \hat{O}_{ij}^{lm} \hat{\mathcal{S}}^{(lm)} f_l f_m \right] + \right. \\ & \left. + \sum_{\{lm\}} \varepsilon_{ij}^{lm} \left(\hat{O}_{ij}^{lm} Q_{ij}^{lm} - Q_{lm}^{ij} \hat{O}_{ij}^{lm} \right) \left[\hat{\mathcal{S}}^{(lm)} f_l f_m + \hat{O}_{lm}^{ij} \hat{\mathcal{S}}^{(ij)} f_i f_j \right] \right\}. \end{aligned} \quad (7.6)$$

Используя формулу (П.3) приложения, последнее уравнение можно привести к виду

$$\begin{aligned} \dot{f}_i = & \hat{L}_i f_i + \mu \sum_j \int dx_j \left\{ (1 - \varepsilon_{ij}) \hat{L}_{ij}^{\text{int}} \hat{\mathcal{S}}^{(ij)} f_i f_j + \right. \\ & + \varepsilon_{ij} \left[\hat{L}_{ij}^{\text{int}} \eta_\epsilon (G_{ij}^{ab}) + \hat{O}_{ij}^{ab} Q_{ij}^{ab} \hat{O}_{ab}^{ij} - Q_{ab}^{ij} \right] \times \\ & \left. \times \left(\hat{\mathcal{S}}^{(ij)} f_i f_j + \hat{O}_{ij}^{ab} \hat{\mathcal{S}}^{(ab)} f_a f_b \right) \right\}, \end{aligned} \quad (7.7)$$

где $a = a_{ij}$, $b = b_{ij}$ — индексы продуктов реакции $E_i + E_j \rightarrow E_{a_{ij}} + E_{b_{ij}}$.

Перейдем ко второму приближению — приближению трехмолекулярных взаимодействий. При этом в правой части уравнения (7.3) допускается погрешность порядка μ^3 . В данном приближении в уравнении (5.14) следует отбросить члены порядка μ , т.е. все интегральные члены. Полученное таким путем уравнение

$$\dot{f}_{[ijk]} = \hat{L}_{ijk} f_{[ijk]} \quad (7.8)$$

решается тем же способом, что и в предыдущем разделе. Это приводит к формуле

$$\begin{aligned} f_{[ijk]} = & \hat{\mathcal{S}}^{(ijk)} f_i f_j f_k + \sum_{\{rs\}} \left[\varepsilon_{ij}^{rs} \hat{O}_{ij}^{rs} \hat{\mathcal{S}}^{(rsk)} f_r f_s f_k + \right. \\ & + (1 - \delta_{jk}) \varepsilon_{ik}^{rs} \hat{O}_{ik}^{rs} \hat{\mathcal{S}}^{(rsj)} f_r f_s f_j + \\ & \left. + (1 - \delta_{ij})(1 - \delta_{ik}) \varepsilon_{jk}^{rs} \hat{O}_{jk}^{rs} \hat{\mathcal{S}}^{(rsi)} f_r f_s f_i \right]. \end{aligned} \quad (7.9)$$

При этом в силу (2.5) имеем

$$\varepsilon_{lm}^{ij} f_{[ij]k} = \varepsilon_{lm}^{ij} \left[\widehat{\mathcal{S}}^{(ijk)} f_i f_j f_k + \widehat{O}_{ij}^{lm} \widehat{\mathcal{S}}^{(lmk)} f_l f_m f_k \right]. \quad (7.10)$$

Подставляя (7.9) в уравнение (7.4), взятое без членов порядка μ^2 и выше, и учитывая (4.2), (7.10), (П.6), находим в требуемом приближении

$$\begin{aligned} \dot{f}_{[ij]} = & \hat{L}_{ij} f_{[ij]} + \mu \sum_k \int dx_k \left\{ \hat{A}_{ijk} \widehat{\mathcal{S}}^{(ijk)} f_i f_j f_k + \right. \\ & \left. + \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{ij} \right) \sum_{\{lm\}} \Sigma_{ij} \left[\varepsilon_{ik}^{lm} \widehat{B}_{ik}^{lmj} \widehat{\mathcal{S}}^{(lmj)} f_l f_m f_j \right] + \varepsilon_{ij} \widehat{C}_{ij}^{abk} \widehat{\mathcal{S}}^{(abk)} f_a f_b f_k \right\}. \end{aligned} \quad (7.11)$$

Здесь $a = a_{ij}$, $b = b_{ij}$, а также введены обозначения

$$\begin{aligned} \hat{A}_{ijk} = & (\hat{L}_{ik}^{\text{int}} + \hat{L}_{jk}^{\text{int}}) \varphi_{ij} \varphi_{ik} \varphi_{jk} + \sum_{\{lm\}} \Sigma_{ij} \left[\varepsilon_{ik}^{lm} \widehat{D}_{ik}^{lm} \widehat{O}_{lm}^{ik} \right] + \varepsilon_{ij} Q_{ij}^{ab} (\delta_{ak} + \delta_{bk}) \widehat{D}_{ab}^{ij}, \\ \widehat{B}_{ik}^{lmj} = & (\hat{L}_{ik}^{\text{int}} + \hat{L}_{jk}^{\text{int}}) \varphi_{ik} \widehat{O}_{ik}^{lm} + \widehat{D}_{ik}^{lm}, \\ \widehat{C}_{ij}^{abk} = & (1 - \delta_{ik})(1 - \delta_{jk}) (\hat{L}_{ik}^{\text{int}} + \hat{L}_{jk}^{\text{int}}) \varphi_{ik} \widehat{O}_{ik}^{ab} + \widehat{O}_{ik}^{ab} \left[\hat{L}_{ak}^{\text{int}} + \hat{L}_{bk}^{\text{int}} + (\delta_{ak} + \delta_{bk}) \widehat{D}_{ab}^{ij} \widehat{O}_{ik}^{ab} \right]. \end{aligned}$$

В (7.11) и последующих формулах Σ_{ij} обозначает суммирование по перестановкам индексов i, j , например $\Sigma_{ij} K_{ij} = K_{ij} + K_{ji}$.

Полученное уравнение (7.11) является уравнением типа

$$\dot{f}_{[ij]}(t) = \hat{L}_{ij} f_{[ij]}(t) + \mu \sum_{lmn} \widehat{M}_{ij}^{lmn} \widehat{\mathcal{S}}^{(lmn)} f_l(t) f_m(t) f_n(t), \quad (7.12)$$

где $\widehat{M}_{ij}^{lmn}$ — операторы с матричными элементами $M_{ij}^{lmn}(x_i, x_j, x_l, x_m, x_n)$. Решая его, можно выразить $f_{[ij]}$ через одномолекулярные функции распределения. Задавшись начальной функцией $f_{[ij]}(t_0) = f_{[ij]}(x_i, x_j, t_0)$, находим решение уравнения (7.12):

$$f_{[ij]}(t) = \widehat{\mathcal{S}}_{t-t_0}^{(ij)} f_{[ij]}(t_0) + \mu \sum_{lmn} \int_{t_0}^t dt' \widehat{\mathcal{S}}_{t-t'}^{(ij)} \widehat{M}_{ij}^{lmn} \widehat{\mathcal{S}}^{(lmn)} f_l(t') f_m(t') f_n(t'). \quad (7.13)$$

Применяя равенство (5.11) к функции $f_{[ij]}(t_0)$, пользуясь условиями (6.2), а также учитывая, что

$$\begin{aligned} \widehat{\mathcal{S}}^{(lmn)} f_l(t') f_m(t') f_n(t') = & \widehat{\mathcal{S}}^{(lmn)} \widehat{\mathcal{S}}_{t'-t}^{(l)} \widehat{\mathcal{S}}_{t'-t}^{(m)} \widehat{\mathcal{S}}_{t'-t}^{(n)} f_l(t) f_m(t) f_n(t) = \\ = & \widehat{\mathcal{S}}_{t'-t}^{(lmn)} \widehat{\mathcal{S}}^{(lmn)} f_l(t) f_m(t) f_n(t) \end{aligned}$$

(поскольку $\widehat{\mathcal{S}}_{t-t'}^{(lmn)} \widehat{\mathcal{S}}^{(lmn)} \widehat{\mathcal{S}}_{t'-t}^{(l)} \widehat{\mathcal{S}}_{t'-t}^{(m)} \widehat{\mathcal{S}}_{t'-t}^{(n)} = \widehat{\mathcal{S}}^{(lmn)}$ согласно (6.8)), получаем из (7.13) в пределе $t_0 \rightarrow -\infty$

$$f_{[ij]}(t) = f_{[ij]}^0(t) + \mu \sum_{lmn} \int_0^\infty d\tau \widehat{\mathcal{S}}_\tau^{(ij)} \widehat{M}_{ij}^{lmn} \widehat{\mathcal{S}}_{-\tau}^{(lmn)} \widehat{\mathcal{S}}^{(lmn)} f_l(t) f_m(t) f_n(t).$$

Здесь $f_{[ij]}^0(t)$ обозначает стоящее в правой части (7.5) выражение нулевого приближения по μ . Принимая во внимание вид правой части уравнения (7.11), где дана конкретизация операторов $\widehat{M}_{ij}^{lmn}$, входящих в (7.12), это решение можно записать в виде

$$\begin{aligned} f_{[ij]} = f_{[ij]}^0 + \mu \int_0^\infty d\tau \left\{ \sum_k \int dx_k \left[\hat{\mathbf{A}}_{ijk}(\tau) \widehat{\mathcal{S}}^{(ijk)} f_i f_j f_k + \right. \right. \\ \left. \left. + \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{ij} \right) \sum_{\{lm\}} \varepsilon_{ij}^{lm} \Sigma_{ij} \left(\widehat{\mathbf{B}}_{ik}^{lmj}(\tau) \widehat{\mathcal{S}}^{(lmj)} f_l f_m f_j \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + \varepsilon_{ij} \widehat{\mathbf{C}}_{ij}^{abk}(\tau) \widehat{\mathcal{S}}^{(abk)} f_a f_b f_k \right] \right\}, \end{aligned} \quad (7.14)$$

здесь

$$\hat{\mathbf{A}}_{ijk}(\tau) = \widehat{\mathcal{S}}_\tau^{(ij)} A_{ijk} \widehat{\mathcal{S}}_{-\tau}^{(ijk)}$$

и аналогично для $\widehat{\mathbf{B}}(\tau)$ и $\widehat{\mathbf{C}}(\tau)$. Из (7.14) видно, что $f_{[ij]}$, а значит, и $f_{ij} = \varphi_{ij} f_{[ij]}$ являются функционалами от одномолекулярных функций распределения и зависят от времени неявно, т.е. только с помощью этих одномолекулярных функций.

Подстановка равенств (7.9) и (7.14) в уравнение (7.3), где члены порядка μ^3 и выше не учитываются, дает кинетическое уравнение второго приближения на порядок более точное, чем (7.7).

В заключение отметим, что работа над данной статьей частично поддержана Международным научным фондом (грант ND1000) и Международным научным фондом и Российским Правительством (грант ND1300).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Некоторые вспомогательные формулы,

касающиеся ε_{jk}^{lm} и φ_{jk}

Обозначим $\varepsilon_{jk} = \sum_{\{lm\}} \varepsilon_{jk}^{lm}$. Тогда равенство (2.3) примет вид $\varepsilon_{jk} \leq 1$, причем $\varepsilon_{jk} = 1$, если реакция между E_j и E_k возможна, и $\varepsilon_{jk} = 0$, если нет. Формула (2.5) дает

$$\varepsilon_{ij} \varepsilon_{ik} = \varepsilon_{ij} \delta_{jk}. \quad (\text{П.1})$$

Продукты реакции E_j и E_k обозначим $E_{a_{jk}}$, $E_{b_{jk}}$. Нетрудно понять, что тогда можно записать:

$$\varepsilon_{jk}^{lm} = \varepsilon_{jk} \delta_{lm, a_{jk} b_{jk}} = \varepsilon_{jk} \delta_{a_{lm} b_{lm}, jk}, \quad (\text{П.2})$$

при этом $\varepsilon_{jk} = \varepsilon_{a_{jk} b_{jk}}$. Используя (5.7) и (П.2), легко получить, что

$$\varphi_{jk} = 1 - \varepsilon_{jk} + \varepsilon_{jk} \eta_\epsilon (G_{jk}^{a_{jk} b_{jk}}). \quad (\text{П.3})$$

Из (П.1), (П.3) находим

$$\varepsilon_{jk}^{lm} \varphi_{jk} = \varepsilon_{jk} \delta_{lm, a_{jk} b_{jk}} \eta_\epsilon (G_{jk}^{a_{jk} b_{jk}}). \quad (\text{П.4})$$

Учитывая (П.3) и (П.1), будем иметь

$$\begin{aligned} \varphi_{ij}\varphi_{ik}\varphi_{jk} = & 1 - \varepsilon_{ij} + \varepsilon_{ij}\eta_\epsilon(G_{ij}^{a_{ij}b_{ij}}) + (1 - \delta_{jk})\varepsilon_{ik} \left[\eta_\epsilon(G_{ik}^{a_{ik}b_{ik}}) - 1 \right] + \\ & + (1 - \delta_{ij})(1 - \delta_{ik}) \left[\varepsilon_{jk}\eta_\epsilon(G_{jk}^{a_{jk}b_{jk}}) - 1 \right], \end{aligned} \quad (\text{П.5})$$

следовательно,

$$\varepsilon_{ij}\varphi_{ij}\varphi_{ik}\varphi_{jk} = \varepsilon_{ij}\varphi_{ij} = \varepsilon_{ij}\eta_\epsilon(G_{ij}^{a_{ij}b_{ij}}). \quad (\text{П.6})$$

Приведенные здесь равенства помогают проводить необходимые выкладки.

Список литературы

- [1] *Р. Л. Стратонович.* ЖЭТФ. 1990. Т. 98. С. 1233.
- [2] *Р. Л. Стратонович.* ЖЭТФ. 1994. Т. 106. С. 753.
- [3] *Н. Н. Боголюбов.* Проблемы динамической теории в статистической физике. М.–Л.: ГИТТЛ, 1946.
- [4] *Р. Балеску.* Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т. 1. Раздел 3.4. М.: Мир, 1978.
- [5] *M. S. Green.* J. Chem. Phys. 1956. V. 26. P. 836.
- [6] *E. G. D. Cohen.* Physica. 1962. V. 28. P. 183.
- [7] *С. Чо, Дж. Уленбек.* В кн.: Дж. Уленбек, Дж. Форд. Лекции по статистической механике. М.: Мир, 1965.

Поступила в редакцию 27.1.1997 г.

R.L. Stratonovich

CHAIN OF BBGKI EQUATIONS FOR BIMOLECULAR CHEMICAL REACTIONS

Dynamically proved statistical theory of moderately dense gases developed by Bogoliubov and others is generalized to the case of bimolecular chemical reactions in gas. The corresponding chain of BBGKI equations is derived and used to obtain the kinetic equations for one-molecular distribution functions in the approximation of bimolecular as well as three-molecular interactions.