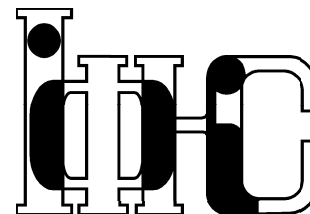


Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Національна академія наук України



ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

Йосип Андрійович Гуменюк
Михайло Васильович Токарчук

КІНЕТИЧНА ТЕОРІЯ ДЛЯ СИСТЕМ З БАГАТОСХОДИНКОВИМ
ПОТЕНЦІАЛОМ ВЗАЄМОДІЇ: ГРАНИЦЯ ГЛАДКОГО ПОТЕНЦІАЛА

Роботу отримано 14 листопада 2008 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку відділом теорії нерівноважних процесів

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені

ICMP-08-13U

Й.А.Гуменюк, М.В.Токарчук

КІНЕТИЧНА ТЕОРІЯ ДЛЯ СИСТЕМ З
БАГАТОСХОДИНКОВИМ ПОТЕНЦІАЛОМ ВЗАЄМОДІЇ:
ГРАНИЦЯ ГЛАДКОГО ПОТЕНЦІАЛА

ЛЬВІВ

УДК: 532.7; 533.7.

PACS: 05.20.Dd, 05.60.Cd, 51.10.+y

Кінетична теорія для систем з багатосходковим потенціалом взаємодії: границя гладкого потенціала

Й.А.Гуменюк, М.В.Токарчук

Анотація. Розглянуто граничний перехід до гладкого неперервного потенціала у рівняннях кінетичної теорії сумішей з багатосходковим потенціалом взаємодії. Виявлено, що в той час як кінетичне рівняння переходить у свій відповідник кінетичної теорії середнього поля (КТСП), граничне рівняння для густини кінетичної енергії відрізняється від рівняння, запропонованого в КТСП. Щоб з'ясувати причини цього, проаналізовано виведення рівнянь переносу КТСП і в результаті запропоновано модифіковане рівняння переносу кінетичної енергії, яке узгоджується з граничним і зі стандартним виглядом рівнянь переносу в термінах потоку і джерела. Показано, що введена модифікація не впливає на попередні розрахунки коефіцієнта теплопровідності в рамках КТСП.

Kinetic theory for systems with multi-step potential of interaction: The smooth potential limit

Y.A.Humenyuk, M.V.Tokarchuk

Abstract. A limit to the smooth continuous potential for equations of the kinetic theory of mixtures with the multi-step interaction potential is considered. When the kinetic equation reduces to that of the kinetic mean-field theory (KMFT), the limiting equation for the kinetic energy density differs from its KMFT counterpart. To elucidate this, the derivation of the KMFT transport equations is analyzed. As a result, the modified kinetic energy transport equation is proposed, which is consistent with the limiting one and with the standard form of transport equations in terms of a flux and a source. It is shown that the derived modification does not influence on previous calculations of the KMFT thermal conductivity coefficient.

Подається в Journal of Chemical Physics
Submitted to Journal of Chemical Physics

© Інститут фізики конденсованих систем 2008
Institute for Condensed Matter Physics 2008

Зміст

1. Вступ	1
2. Кінетичний опис і рівняння гідродинаміки	3
3. Граничний перехід в кінетичній теорії БСП	9
3.1. Границя кінетичного рівняння	10
3.2. Границя рівняння для e^P	13
3.3. Границя рівнянь для одностинкових густин	14
3.4. Підсумок	16
4. Кінетична теорія середнього поля	16
5. КВТ: внески у рівняння переносу	20
5.1. Односортна система	21
5.2. Кількасортна суміш.	24
5.3. Рівняння для густини потенціальної енергії	28
6. Підсумки	30
A. Доведення теореми 1 (про симетризацію)	31
B. Доведення теореми 2 (кількасортна система)	32
C. Розрахунок $q_k^{\phi^t(1)}$	33

1. Вступ

У нерівноважній теорії густих газів та рідин підхід кінетичних рівнянь дозволяє отримувати рівняння переносу гідродинамічних густин і явні вирази для коефіцієнтів переносу в залежності від характеристик молекул та зовнішніх макроскопічних параметрів (густини системи, температури, сортового складу у випадку сумішей та ін.). Однак, побудова кінетичної теорії для звичайних потенціалів при високих густинах суттєво ускладнюється. Є лише кілька модельних систем, для яких вдається ввести належне кінетичне рівняння (і те в наближенні парних зіткнень) та одержати формули для коефіцієнтів переносу. Це — система твердих кульок [1–5], система з

потенціалом прямокутної ями (ППЯ) [6–8] і з багатосходинковим потенціалом (БСП) [9–13] як узагальнення ППЯ. Перша модельна система заміняє весь реальний потенціал на ефективний діаметр твердої кульки і певний рецепт розрахунку контактного значення парної функції розподілу. Останні дві особливі тим, що *явно* враховують далекосяжну частину потенціала, через відповідний необоротний інтеграл зіткнень.

В інших моделях, за основу переважно береться кінетична теорія Енскога або її виправлений варіант (RET) [4, 5], а далекосяжна взаємодія враховується непрямо. Зокрема, Райс і Олнет [14] додали до енскогівського інтеграла зіткнень внесок типу Фокера-Планка: частинки між зіткненнями на твердій серцевині ніби зазнають броунівського руху, зумовленого далекосяжною частиною потенціала. Завдяки такому наближенню, результати для зсувної в'язкості і теплопровідності сильно відрізняються [15] від даних молекулярної динаміки.

На основі підходу максимізації ентропії з деякими в'язями, для потенціала “тверді кульки + плавний хвіст” було запропоновано кілька кінетичних теорій типу середнього поля (КТСП) [16–18], які опосередковано через термодинамічні параметри і відповідний інтеграл зіткнень враховують притягальну взаємодію. У [19] розглянуто варіант для сумішей і досліджено поведінку теорії в границі Каца. Недавня робота [20] порівнює передбачення КТСП для коефіцієнтів самодифузії, зсувної та об'ємної в'язкості з результатами інших непрямих підходів — стохастичної кінетичної теорії та перенормованої теорії Кірквуда. Серед інших недавніх робіт, що застосовують напівфеноменологічні способи врахувати притягальну взаємодію, можна назвати роботу [21], де введено усереднений переріз розсіяння для в'язкості. Також запропоновано кінетичну теорію для системи частинок з потенціалом “тверді кульки + обрізаний хвіст” [22], яка фактично поєднує кінетичну теорію для ППЯ-систем та КТСП, даючи добрий збіг розрахованих коефіцієнтів переносу з результатами комп'ютерних моделювань та експерименту.

Багатосходинковий потенціал має деяку перевагу перед прямокутною ямою, оскільки дозволяє краще апроксимувати реальну взаємодію. Однак, перепона для подальшого збільшення кількості сходинок і точнішого апроксимування походить від наближення типу парних зіткнень, прийнятого в кінетичній теорії БСП. Тим не менше, можна поцікавитися, що відбувається з теорією в границі, коли БСП шляхом збільшення кількості сходинок переходить у деякий плавний потенціал наперед заданої форми. Це питання стосовно са-

мого кінетичного рівняння розглядалося раніше [9, 11], але у випадку такої форми замикання [6] для двочастинкової функції розподілу, коли рівняння для густини потенціальної енергії не бралось до уваги ні на кінетичному, ні на гідродинамічному рівнях опису. Було з'ясовано, що у границі гладкого потенціала кінетичне рівняння для БСП-систем переходить у кінетичне рівняння КТСП.

Тут ми розглядаємо це ж питання про граничну поведінку кінетичної теорії, але для суміші частинок з БСП взаємодії, проаналізувавши її як на кінетичному рівні, так і в рівняннях гідродинамічного рівня опису. У §2 наводяться рівняння кінетичного рівня опису для БСП-суміші й умова замикання, а також рівняння гідродинаміки, що з них слідує [23, 24]. У §3 розглядається граничний перехід на кінетичному та гідродинамічному рівнях опису. Далі, у §4, коротко описано засади, на яких базується формулювання кінетичної теорії середнього поля і вказано на неузгодженості у формі рівняння переносу для густини кінетичної енергії, яке з неї слідує, для одностороннього і багатостороннього випадків. У наступному §5 наведено загальну схему розрахунку внесків від інтеграла зіткнень КТСП у гідродинамічні рівняння переносу. В останньому параграфі (§6) підбито підсумки.

2. Кінетичний опис і рівняння гідродинаміки

Розгляньмо M -сортну модельну систему класичних частинок, які взаємодіють за допомогою парних багатосходинкових потенціалів. Приблизно повторюючи хід реалістичного потенціала, багатосходинковий ϕ_{ij}^{MSP} складається з твердої серцевини та системи відштовхувальних і притягальних стінок скінченної висоти. Геометрія БС потенціала визначається такими параметрами [9–13, 23, 24]: σ_{ij}^0 , σ_{ij}^{rl} , σ_{ij}^{al} — розташування нескінченно високої стінки твердої серцевини, відштовхувальних (r) і притягальних (a) стінок скінченної висоти, відповідно; K_{ij}^r та K_{ij}^a — кількості відштовхувальних і притягальних стінок. Параметри ϵ_{ij}^{rl} , ϵ_{ij}^{al} позначають значення БС потенціала між стінками, а

$$\Delta\epsilon_{ij}^{rl} = \epsilon_{ij}^{rl} - \epsilon_{ij}^{r,l+1}, \quad \Delta\epsilon_{ij}^{al} = \epsilon_{ij}^{al} - \epsilon_{ij}^{a,l-1} \quad (1)$$

характеризують висоти стінок. Їх означено так, що $\Delta\epsilon_{ij}^{rl}$, $\Delta\epsilon_{ij}^{al} > 0$. Плато потенціала нумеруються в бік зростання міжчастинкової відстані: для відштовхувальної частини — починаючи від стінки твердої серцевини, для притягальної — від першої притягальної стінки.

У кінетичній теорії систем із притяганням — наприклад, типу потенціала прямокутної ями чи багатосходинкового потенціала — процеси взаємодії на відстані (тобто, не при контакті твердих серцевин) враховуються необоротнім чином. До того ж, при помірних і високих густинах вже не можна нехтувати внеском від взаємодії у густину енергії. Тому на кінетичному рівні опису, кінетичне рівняння для одностинкової функції розподілу треба доповнювати рівнянням переносу для густини потенціальної енергії взаємодії [7, 8, 22, 25]. Цей момент якісно міняє картину кінетичного етапу еволюції порівняно зі системою твердих кульок і, зокрема, має враховуватись при побудові кінетичної теорії густих систем із реалістичною плавною взаємодією [26–28].

Кінетичне рівняння для одностинкової функції розподілу f_1^i частинок сорту i у випадку суміші має вигляд [23, 24]:

$$[\partial_t + \mathbf{v}_i \cdot \nabla] f_1^i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t) = I_i^{\text{E+MSP}}[f_2] \equiv \sum_{j=1}^M \left\{ I_{ij}^{\text{E}}[f_2^{ij}] + I_{ij}^{\text{MSP}}[f_2^{ij}] \right\}, \quad (2)$$

де $\partial_t \equiv \frac{\partial}{\partial t}$, $\nabla \equiv \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}$, f_2^{ij} — двочастинкові функції розподілу, співвідношення замикавання для яких наведено нижче. Інтеграли зіткнень I_{ij}^{E} (енскогівського типу) та I_{ij}^{MSP} враховують парні процеси на твердій серцевині та на стінках скінченної висоти.

$$I_{ij}^{\text{E}}[f_2^{ij}] = (\sigma_{ij}^0)^2 \int d\mathbf{v}_j d\hat{\sigma} v_{ji\sigma} \theta(v_{ji\sigma}) \times \\ \times [f_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_i, \mathbf{r} + \boldsymbol{\sigma}_{ij}^0, \mathbf{v}'_j)^+ - f_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, \mathbf{r} - \boldsymbol{\sigma}_{ij}^0, \mathbf{v}_j)^+], \quad (3)$$

де \mathbf{v}_i , \mathbf{v}_j та \mathbf{v}'_i , \mathbf{v}'_j — швидкості частинок до і після зіткнення при контакті твердих серцевин, $\hat{\sigma}$ — одиничний вектор, напрямлений у прямому зіткненні $(\mathbf{v}_i, \mathbf{v}_j) \rightarrow (\mathbf{v}'_i, \mathbf{v}'_j)$ від центра частинки i до центра частинки j , $\boldsymbol{\sigma}_{ij}^0 = \sigma_{ij}^0 \hat{\sigma}$, $v_{ji\sigma} = (\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i) \cdot \hat{\sigma}$. Закони парного зіткнення на твердій серцевині мають вигляд:

$$\mathbf{v}'_i = \mathbf{v}_i + 2M_{ji} \mathbf{v}_{ji} \cdot \hat{\sigma} \hat{\sigma}, \quad \mathbf{v}'_j = \mathbf{v}_j - 2M_{ij} \mathbf{v}_{ji} \cdot \hat{\sigma} \hat{\sigma}, \quad (4)$$

де, наприклад, $M_{ji} = m_j / (m_i + m_j)$. f_2^{ij} розривна в координатному просторі у точках розриву потенціала ϕ_{ij}^{MSP} . Через $f_2^{ij}(\cdot)^\pm$ будемо позначати її праві (+) чи ліві (−) граничні значення:

$$f_2^{ij}(\mathbf{r}, \cdot, \mathbf{r} + \boldsymbol{\sigma}, \cdot)^\pm = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} f_2^{ij}(\mathbf{r}, \cdot, \mathbf{r} + (\boldsymbol{\sigma} \pm \delta) \hat{\sigma}, \cdot). \quad (5)$$

Внесок I_{ij}^{MSP} можна записати компактно, ввівши [23, 24] параметри типу стінки q і типу процесу p на ній: $q = \text{'r'}$ для відштовхувальної і $q = \text{'a'}$ для притягальної. Можливі три типи (ij) -процесів на стінці, залежно від співвідношення між значенням кінетичної енергії відносного руху частинок та висоти стінки, а також від характеру взаємного руху (зближення чи віддалення): *опускання* $p = \oplus$, *підйом* $p = \ominus$ та *відбиття* $p = \otimes$ від стінки. Отже,

$$I_{ij}^{\text{MSP}}[f_2^{ij}] = \sum_{q=\text{r,a}} \sum_{l=1}^{K_{ij}^q} \sum_{p=\oplus,\ominus,\otimes} I_{ij}^{qlp}[f_2^{ij}]. \quad (6)$$

Приписавши для зручності символічним “значенням” параметрів q та p формальні числові значення

$$q = \begin{pmatrix} \text{r} \\ \text{a} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 \\ +1 \end{pmatrix}, \quad p = \begin{pmatrix} \oplus & \text{опускання} \\ \ominus & \text{підйом} \\ \otimes & \text{відбиття} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} +1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (7)$$

можемо записати інтеграли зіткнень для процесу відбиття

$$I_{ij}^{q\otimes}[f_2^{ij}] = (\sigma_{ij}^{ql})^2 \int d\mathbf{v}_j d\hat{\sigma} v_{ji\sigma} \theta(v_{ji\sigma}) \theta(v_{ij}^{ql} - v_{ji\sigma}) \times \\ \times [f_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_i, \mathbf{r} - q\boldsymbol{\sigma}_{ij}^{ql}, \mathbf{v}'_j)^{-q} - f_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, \mathbf{r} + q\boldsymbol{\sigma}_{ij}^{ql}, \mathbf{v}_j)^{-q}] \quad (8)$$

і процесів опускання чи підйому на стінці $\{q, l\}$:

$$I_{ij}^{qlp}[f_2^{ij}] = (\sigma_{ij}^{ql})^2 \int d\mathbf{v}_j d\hat{\sigma} v_{ji\sigma} \theta(v_{ji\sigma} + \frac{p-1}{2} v_{ij}^{ql}) \times \\ \times [f_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_{il}^{qp}, \mathbf{r} + qp\boldsymbol{\sigma}_{ij}^{ql}, \mathbf{v}_{jl}^{qp})^{-qp} - f_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, \mathbf{r} - qp\boldsymbol{\sigma}_{ij}^{ql}, \mathbf{v}_j)^{+qp}]. \quad (9)$$

Тут *числові* значення параметрів p та q використовуються для визначення точки розташування частинки j у функції f_2^{ij} , в аргументі θ -функції виразу (9) та для визначення правого чи лівого граничного значення функції f_2^{ij} у виразах (8) і (9). У всіх інших місцях, параметри q і p слід вважати *символами*.

Інші позначення: $\boldsymbol{\sigma}_{ij}^{ql} = \sigma_{ij}^{ql} \hat{\sigma}$, \mathbf{v}'_i , \mathbf{v}'_j — швидкості частинок i та j після процесу відбиття від стінки $\{q, l\}$, які визначаються зі співвідношень (4); \mathbf{v}_{il}^{qp} , \mathbf{v}_{jl}^{qp} — швидкості після процесів $p = \oplus, \ominus$ на стінці $\{q, l\}$, які визначаються зі законів парних зіткнень для цих процесів:

$$\mathbf{v}_{il}^{qp} = \mathbf{v}_i + M_{ji} [v_{ji\sigma} - \sqrt{v_{ji\sigma}^2 + p(v_{ij}^{ql})^2}] \hat{\sigma}, \quad (10) \\ \mathbf{v}_{jl}^{qp} = \mathbf{v}_j - M_{ij} [v_{ji\sigma} - \sqrt{v_{ji\sigma}^2 + p(v_{ij}^{ql})^2}] \hat{\sigma},$$

де $v_{ij}^{ql} = (2\Delta\epsilon_{ij}^{ql}/\mu_{ij})^{1/2}$ — висота стінки в одиницях швидкості, $\mu_{ij} = m_i m_j / (m_i + m_j)$ — приведена маса.

Замикання для кінетичного рівняння (2) вибираємо, слідуючи роботі [7], коли нехтуються кореляції в просторі швидкостей,

$$f_2^{ij}(x_i, x_j, t) \approx \bar{f}_2^{ij}(x_i, x_j, t) = f_i(x_i, t) f_j(x_j, t) g_2^{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, t), \quad (11)$$

а g_2^{ij} функціонально залежить від густин числа частинок $n_k(\mathbf{r}, t)$ та від оберненої потенціальної квазітемператури $\beta^P(\mathbf{r}, t)$

$$g_2^{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, t) = g_2^{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j | \{n_k\}, \beta^P) \quad (12)$$

так, що g_2^{ij} має такий самий кластерний розклад (n -вузли, f -зв'язки), як у рівновазі. Однак, у нерівноважному випадку $n_k(\mathbf{r}, t)$ заміняє n_k , а $\beta_{ij}^P(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, t) = \frac{1}{2}[\beta^P(\mathbf{r}_i, t) + \beta^P(\mathbf{r}_j, t)]$ заміняє $1/k_B T$ на кожному зв'язку. $\beta^P(\mathbf{r}, t)$ є множником Лягранжа, спряженим до густини потенціальної енергії $e^P(\mathbf{r}, t)$ [7, 25–28]. Рівняння еволюції для $\beta^P(\mathbf{r}, t)$ можна отримати, стартуючи з рівняння для $e^P(\mathbf{r}, t)$. Функціонал g_2^{ij} розривний у точках розриву БСП і задовольняє співвідношення:

$$g_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r} \pm \boldsymbol{\sigma}_{ij}^{ql}, t)^{-qp} = e^{p\beta_{ij}^P \Delta\epsilon_{ij}^{ql}} g_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r} \pm \boldsymbol{\sigma}_{ij}^{ql}, t)^{qp}. \quad (13)$$

Відомі й інші способи замикання, запропоновані для випадку одно-сортної системи з потенціалом прямокутної ями, коли замість (12) береться *рівноважна* парна функція розподілу *однорідної* системи [6] або g_2^{hs} системи *твердих кульок* у стані неоднорідної рівноваги, що характеризується дійсною концентрацією $n(\mathbf{r}, t)$ [18] (для цього замикання доведено H -теорему).

Миттєві процеси на стінках БС потенціала в деякій мірі відповідають незавершеним траєкторіям розсіяння в області плавної зміни міжмолекулярного потенціала реальної густої системи. Замість того, щоб враховувати складні внески від цих незавершених розсіянь, ми ефективно заміняємо їх на миттєві процеси на сходинах.

Введене кінетичне рівняння може застосовуватися тільки в області високих густин, коли внесками від послідовних процесів на 2-х і більше сусідніх сходинах [29, 30] можна знехтувати (наближення парних зіткнень стосовно кожної сходинки). Для односортної системи це наближення зумовлює таке обмеження [11, 13]:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} \gg \frac{1}{4\sqrt{2}\pi n\sigma_0^3 g_2(\sigma_0^+)}, \quad (14)$$

яке залишається справедливим і для сумішей. Тут $\Delta\sigma$ — найменша відстань між стінками, n — густина, $g_2(\sigma_0^+)$ — контактне значення парної функції розподілу.

Далі розглядаються гідродинамічні густини, тому введемо позначення для усереднень із f_1^i та f_2^{ij} :

$$\langle \psi^{1,i} \rangle_{\mathbf{v}_i}^{1,i} \stackrel{\text{df}}{=} \int d\mathbf{v}_i f_1^i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t) \psi^{1,i}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t), \quad (15)$$

$$\langle \psi^{2,ij} \rangle_{\mathbf{v}_i x_j}^{2,ij} \stackrel{\text{df}}{=} \int d\mathbf{v}_i dx_j f_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, x_j, t) \psi^{2,ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, x_j, t). \quad (16)$$

У верхньому індексі знака усереднення вказано тип функції та сорти, а в нижньому — змінні, по яких інтегрується.

Рівняння переносу для густини потенціальної енергії взаємодії

$$e^P(\mathbf{r}, t) \stackrel{\text{df}}{=} \sum_{i,j=1}^M \langle \frac{1}{2} \phi_{ij}^{\text{MSP}}(r_{ij}) \rangle_{\mathbf{v}_i x_j}^{2,ij} |_{\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}} \quad (17)$$

має розглядатися на кінетичному рівні опису поряд із рівнянням для f_1^i . Його можна вивести з другого рівняння ланцюжка ББГКІ, записаного для системи з БС потенціалом. Ми провели [24] евристичне виведення цього рівняння на основі уявлень про кількість прямих і зворотніх зіткнень. Воно має вигляд:

$$\partial_t e^P + \nabla \cdot [e^P \mathbf{V} + \mathbf{q}_P] = s_P, \quad (18)$$

де $\mathbf{V}(\mathbf{r}, t)$ — гідродинамічна швидкість, введена після виразу (22),

$$\mathbf{q}_P(\mathbf{r}, t) = \sum_{i,j=1}^M \langle \frac{1}{2} \mathbf{c}_i \phi_{ij}^{\text{MSP}}(r_{ij}) \rangle_{\mathbf{v}_i x_j}^{2,ij} |_{\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}}, \quad (19)$$

$$s_P(\mathbf{r}, t) = - \sum_{i,j=1}^M \sum_{q=r,a} \sum_{l=1}^{K_{ij}^q} \sum_{p=\pm 1} \frac{1}{2} p \Delta\epsilon_{ij}^{ql} (\sigma_{ij}^{ql})^2 \times \int d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j d\hat{\sigma} v_{ji\sigma} \theta(v_{ji\sigma} + \frac{p-1}{2} v_{ij}^{ql}) f_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, \mathbf{r} - qp\boldsymbol{\sigma}_{ij}^{ql}, \mathbf{v}_j)^{qp} \quad (20)$$

— потік (у локальній системі відліку) та джерело потенціальної енергії; $\mathbf{c}_i \equiv \mathbf{v}_i - \mathbf{V}$ — теплова швидкість. Умова замикання, задана виразами (11) і (12) має застосовуватися й до рівняння (18). Це рівняння — аналог відповідного рівняння для систем із потенціалом прямокутної ями [7, 8, 22].

На гідродинамічному рівні система описується рівняннями переносу для густин збережуваних величин — маси ρ , імпульсу \mathbf{p} та

енергії e . З кінетичного рівняння (2) виводяться рівняння лише для ρ і \mathbf{p} й густини кінетичної енергії e^k :

$$\begin{bmatrix} \rho(\mathbf{r}, t) \\ \mathbf{p}(\mathbf{r}, t) \\ e^k(\mathbf{r}, t) \end{bmatrix} = \sum_{i=1}^M \left\langle \begin{bmatrix} m_i \\ m_i \mathbf{v}_i \\ \frac{1}{2} m_i v_i^2 \end{bmatrix} \right\rangle_{\mathbf{v}_i}^{1,i}. \quad (21)$$

Рівняння переносу для них у випадку M -сортів отримано у [23, 24]:

$$\partial_t \begin{bmatrix} \rho \\ \mathbf{p} \\ e^k + \frac{1}{2} \rho V^2 \end{bmatrix} + \nabla \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{P} \\ \mathbf{V} \mathbf{p} + \mathbf{P} \\ (e^k + \frac{1}{2} \rho V^2) \mathbf{V} + \mathbf{P} \cdot \mathbf{V} + \mathbf{q}_k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ s_k \end{bmatrix}, \quad (22)$$

де $\mathbf{V}(\mathbf{r}, t) \stackrel{\text{df}}{=} \mathbf{p}(\mathbf{r}, t)/\rho(\mathbf{r}, t)$ – гідродинамічна швидкість, а в e^k виділено конвективний внесок $\frac{1}{2} \rho V^2$, ввівши густину внутрішньої кінетичної енергії $e^k \stackrel{\text{df}}{=} e^k - \frac{1}{2} \rho V^2$. Тензор напружень \mathbf{P} і тепловий потік кінетичної енергії \mathbf{q}_k містять внески кінетичного типу (k), від зіткнень на твердій серцевині (c), що походять від інтеграла зіткнень I_i^E , та від процесів на сходинках (MSP):

$$\begin{bmatrix} \mathbf{P} \\ \mathbf{q}_k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{P}^k + \mathbf{P}^c + \mathbf{P}^{\text{MSP}} \\ \mathbf{q}_k^k + \mathbf{q}_k^c + \mathbf{q}_k^{\text{MSP}} \end{bmatrix}, \quad \text{де} \quad \begin{bmatrix} \mathbf{P}^{\text{MSP}} \\ \mathbf{q}_k^{\text{MSP}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{P}^\ominus + \mathbf{P}^\oplus + \mathbf{P}^\ominus \\ \mathbf{q}_k^\ominus + \mathbf{q}_k^\oplus + \mathbf{q}_k^\ominus \end{bmatrix}.$$

Явні вирази для цих внесків такі [23, 24]:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{P} \\ \mathbf{q}_k \end{bmatrix}^k = \sum_{i=1}^M \left\langle \begin{bmatrix} m_i \mathbf{c}_i \mathbf{c}_i \\ \frac{1}{2} m_i v_i^2 \end{bmatrix} \right\rangle_{\mathbf{v}_i}^{1,i}, \quad (23)$$

$$\begin{bmatrix} \mathbf{P} \\ \mathbf{q}_k \end{bmatrix}^c = \sum_{ij} \frac{1}{2} (\sigma_{ij}^0)^3 \int d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j d\hat{\sigma} v_{ji\sigma} \theta(v_{ji\sigma}) \hat{\sigma} \int_0^1 d\lambda \times \quad (24)$$

$$\times \begin{bmatrix} m_i [\mathbf{c}'_i - \mathbf{c}_i] \\ \frac{m_i}{2} [c_i'^2 - c_i^2] \end{bmatrix} f_2^{ij}(\mathbf{r} + \lambda \sigma_{ij}^0, \mathbf{v}_i, \mathbf{r} - [1 - \lambda] \sigma_{ij}^0, \mathbf{v}_j)^+,$$

$$\begin{bmatrix} \mathbf{P} \\ \mathbf{q}_k \end{bmatrix}^\ominus = \sum_{ij} \sum_{q=r,a} (-q) \sum_l^{K_{ij}^q} \frac{1}{2} (\sigma_{ij}^{ql})^3 \int d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j d\hat{\sigma} v_{ji\sigma} \times \quad (25)$$

$$\times \theta(v_{ji\sigma}) \theta(v_{ij}^{ql} - v_{ji\sigma}) \hat{\sigma} \int_0^1 d\lambda \begin{bmatrix} m_i [\mathbf{c}'_i - \mathbf{c}_i] \\ \frac{1}{2} m_i [c_i'^2 - c_i^2] \end{bmatrix} \times$$

$$\times f_2^{ij}(\mathbf{r} - \lambda q \sigma_{ij}^{ql}, \mathbf{v}_i, \mathbf{r} + [1 - \lambda] q \sigma_{ij}^{ql}, \mathbf{v}_j)^{-q},$$

$$\begin{bmatrix} \mathbf{P} \\ \mathbf{q}_k \end{bmatrix}^{\oplus+\ominus} = \sum_{ij} \sum_{q=r,a} \sum_l^{K_{ij}^q} \sum_{p=\pm 1} \frac{qp}{2} (\sigma_{ij}^{ql})^3 \int d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j d\hat{\sigma} v_{ji\sigma} \times \quad (26)$$

$$\times \theta(v_{ji\sigma} + \frac{p-1}{2} v_{ij}^{ql}) \hat{\sigma} \int_0^1 d\lambda \begin{bmatrix} m_i [\mathbf{c}'_i - \mathbf{c}_i] \\ \frac{1}{2} m_i [(c_{il}^{qp})^2 - c_i^2] \end{bmatrix} \times$$

$$\times f_2^{ij}(\mathbf{r} + \lambda qp \sigma_{ij}^{ql}, \mathbf{v}_i, \mathbf{r} - [1 - \lambda] qp \sigma_{ij}^{ql}, \mathbf{v}_j)^{qp}.$$

Джерело s_k у правій частині рівняння (22) для e^k отримується таке, що тотожно $s_k = -s_p$, див. вираз (20). Через це рівняння для повної енергії $e = e^k + e^p$ не має джерела, як і повинно бути для густини збереженої величини.

3. Граничний перехід в кінетичній теорії БСП

Якщо збільшувати кількість сходинок і одночасно зменшувати відстані між ними [9], то можна добитися того, що розривний БС потенціал все краще апроксимуватиме неперервну криву будь-якого наперед заданого потенціала $\tilde{\phi}_{ij}(r)$. Такий граничний перехід будемо умовно позначати так:

$$\lim_{\substack{\{\Delta \epsilon_{ij}^{ql}\} \rightarrow 0 \\ \{\Delta \sigma_{ij}^{ql}\} \rightarrow 0}} (\dots) \equiv \lim_{\phi^{\text{MSP}} \rightarrow \tilde{\phi}} (\dots). \quad (27)$$

В ролі граничного потенціала $\tilde{\phi}_{ij}(r)$ можна розглянути:

- довільний плавний потенціал $\phi_{ij}^{\text{smooth}}(r)$, наприклад, типу Лєнарда-Джонса чи м'якої серцевини $\sim r^{-n}$;
- модельний потенціал у вигляді суми відштовхування твердих кульок і деякого плавного хвоста:

$$\phi_{ij}^{\text{hs+t}}(r) = \phi_{ij}^{\text{hs}}(r) + \phi_{ij}^{\text{t}}(r). \quad (28)$$

У першому випадку, нескінченно висока стінка відштовхування твердих кульок при граничному переході відсувається в область все менших міжчастинкових відстаней r і вищих кінетичних енергій відносного руху. Завдяки цьому, енскогівський внесок I_i^E , що відповідає твердій стінці в інтегралі зіткнень кінетичного рівняння (2), перетворюється в нуль. У другому випадку I_i^E не міняється, а зміни зазнає лише I_i^{MSP} , який містить сходинки скінченної висоти.

Наступні перетворення ідейно подібні до тих, які застосовуються при виведенні кінетичного рівняння Ландау з рівняння Больцмана [31], і використовують розклади у ряд по малій величині переданого імпульсу в парних зіткненнях.

3.1. Границя кінетичного рівняння

При збільшенні числа сходинок порушується умова застосовності (14) кінетичного рівняння (2). Тим не менше, граничний перехід можна здійснити *формально* і проаналізувати, що отримується в результаті.

Слідуючи роботі [9], відшукаймо граничний вигляд для I_{ij}^{MSP} , вирази (6), (8), (9), розклавши в ньому

$$\bar{f}_2^{ij}(x_{il}^{qp}, x_{jl}^{qp}, t) \equiv f_1^i(\mathbf{r}_i, \mathbf{v}_{il}^{qp}, t) f_1^j(\mathbf{r}_j, \mathbf{v}_{jl}^{qp}, t) g_2^{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j | \{n_k\}, \beta^{\text{P}}) \quad (29)$$

у ряд біля \mathbf{v}_i й \mathbf{v}_j , де \bar{f}_2^{ij} позначає прийняте для f_2^{ij} замикання (11) і (12), включно з виглядом функціональної залежності g_2^{ij} від $n(\mathbf{r}, t)$ і $\beta^{\text{P}}(\mathbf{r}, t)$.

У границі малих висот сходинок $\{\Delta\epsilon_{ij}^{ql}\} \rightarrow 0$, корінь у законі парних зіткнень (10) для обмінних процесів можна розкласти в ряд і обмежитися лінійною по $\Delta\epsilon_{ij}^{ql}$ поправкою:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{v}_{il}^{qp} \\ \mathbf{v}_{jl}^{qp} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{v}_i \\ \mathbf{v}_j \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} M_{ji} \\ M_{ij} \end{bmatrix} \times \frac{1}{2} p \frac{2\Delta\epsilon_{ij}^{ql}}{\mu_{ij} v_{ji\sigma}} \hat{\sigma}. \quad (30)$$

Для внесків $I_{ij}^{ql\oplus}$ чи $I_{ij}^{ql\ominus}$ це дає:

$$\begin{aligned} \bar{f}_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_{il}^{qp}, \mathbf{r} + q\mathbf{p}\boldsymbol{\sigma}_{ij}^{ql}, \mathbf{v}_{jl}^{qp})^{-qp} = \\ = \left[1 + p \frac{\Delta\epsilon_{ij}^{ql}}{v_{ji\sigma}} \hat{\sigma} \cdot \left(-\frac{\boldsymbol{\partial}_i}{m_i} + \frac{\boldsymbol{\partial}_j}{m_j} \right) + \dots \right] \bar{f}_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, \mathbf{r} + q\mathbf{p}\boldsymbol{\sigma}_{ij}^{ql}, \mathbf{v}_j)^{-qp}, \end{aligned} \quad (31)$$

де, наприклад, $\boldsymbol{\partial}_i \equiv \partial/\partial\mathbf{v}_i$. У границі внесок $I_{ij}^{ql\otimes}$ описує процеси відбиття від стінки з дуже малою висотою. Завдяки другій θ -функції в $I_{ij}^{ql\otimes}$ проекція відносної швидкості $v_{ji\sigma}$ обмежена зверху, $0 \leq v_{ji\sigma} \leq (2\Delta\epsilon_{ij}^{ql}/\mu_{ij})^{1/2}$, тому $\mathbf{v}'_i, \mathbf{v}'_j$ близькі до $\mathbf{v}_i, \mathbf{v}_j$:

$$\begin{aligned} \bar{f}_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_i, \mathbf{r} - q\boldsymbol{\sigma}_{ij}^{ql}, \mathbf{v}'_j)^{-q} = \\ = \left[1 + 2\mu_{ij} v_{ji\sigma} \hat{\sigma} \cdot \left(-\frac{\boldsymbol{\partial}_i}{m_i} + \frac{\boldsymbol{\partial}_j}{m_j} \right) + \dots \right] \bar{f}_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, \mathbf{r} - q\boldsymbol{\sigma}_{ij}^{ql}, \mathbf{v}_j)^{-q}. \end{aligned} \quad (32)$$

Підставивши виписані розклади у вирази для інтегралів зіткнень, легко побачити, що внески ~ 1 у квадратних дужках від процесів \oplus і \otimes знищуються із внеском від процесу \ominus .

Розгляньмо тепер поправки. Можна показати, що в $I_{ij}^{ql\otimes}$ перша поправка $\sim v_{ji\sigma}$ дає в результаті обмежену підінтегральну функцію, що інтегрується по проміжку проекції відносної швидкості, який у границі стягується в точку. У результаті цей внесок пропадає.

Поправки $\sim \Delta\epsilon_{ij}^{ql}$ у розкладі (31) дають ненульовий внесок. Записавши явно доданки від процесів \oplus і \ominus для, наприклад, відштовхувальної стінки, отримаємо:

$$\begin{aligned} \sum_{l=1}^{K_{ij}^r} \Delta\epsilon_{ij}^{rl} (\sigma_{ij}^{rl})^2 \int d\hat{\sigma} \hat{\sigma} \cdot \left\{ \theta(v_{ji\sigma}) \left(-\frac{\boldsymbol{\partial}_i}{m_i} + \frac{\boldsymbol{\partial}_j}{m_j} \right) \bar{f}_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, \mathbf{r} - \boldsymbol{\sigma}_{ij}^{rl}, \mathbf{v}_j)^+ - \right. \\ \left. - \theta(v_{ji\sigma} - v_{ij}^{rl}) \left(-\frac{\boldsymbol{\partial}_i}{m_i} + \frac{\boldsymbol{\partial}_j}{m_j} \right) \bar{f}_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, \mathbf{r} + \boldsymbol{\sigma}_{ij}^{rl}, \mathbf{v}_j)^- \right\}. \end{aligned} \quad (33)$$

Подаймо тут кілька загальних зауважень, які стосуються здійснення граничного переходу:

- При збільшенні кількості сходинок і зменшенні відстані між ними, сума по дискретній змінній l , що нумерує сходинки, $\sum_{l=1}^{K_{ij}^q}$, переходить в інтеграл по неперервній відносній відстані R . Наприклад, для відштовхувальних сходинок:

$$\sum_{l=1}^{K_{ij}^r} \Delta\sigma_{ij}^{r;l,l+1} \frac{\Delta\epsilon_{ij}^{rl}}{\Delta\sigma_{ij}^{r;l,l+1}} \longrightarrow \int_{\tilde{\phi}'_{ij} < 0} dR \left(-\frac{\partial \tilde{\phi}_{ij}}{\partial R} \right), \quad (34)$$

причому, їм відповідає область з $\tilde{\phi}'_{ij}(R) < 0$, а притягальним сходинкам — область із $\tilde{\phi}'_{ij}(R) > 0$;

- $\int d\hat{\sigma}$ перепозначається як інтеграл по орієнтаціях \hat{R} вектора відносного розташування \mathbf{R} .
- Для *неперервного* граничного потенціала $\tilde{\phi}_{ij}$ граничні значення справа і зліва для двочастинкової функції розподілу рівні між собою: $\bar{f}_2^{ij}(\cdot)^+ = \bar{f}_2^{ij}(\cdot)^-$.

В доданках отриманих виразів, де є залежність \bar{f}_2^{ij} від $\mathbf{r} - \mathbf{R}$, переходимо до змінної $\hat{R}' = -\hat{R}$. Далі, враховуючи, що $\frac{\partial \tilde{\phi}_{ij}(R)}{\partial R} \hat{R} =$

$\frac{\partial \tilde{\phi}_{ij}(R)}{\partial \mathbf{R}}$, а також рівність лівих і правих граничних значень \tilde{f}_2^{ij} для гладкої частини потенціала, отримуємо, що I_i^{MSP} перейде в

$$\sum_{j=1}^M \int d\mathbf{v}_j d\mathbf{R} \frac{\partial \tilde{\phi}_{ij}(R)}{\partial \mathbf{R}} \cdot \left(-\frac{\partial_i}{m_i} + \frac{\partial_j}{m_j} \right) \tilde{f}_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, \mathbf{r} + \mathbf{R}, \mathbf{v}_j). \quad (35)$$

Інтегруванням за частинами можна показати, що доданок із $\partial_j \tilde{f}_2^{ij}$ перетворюється в нуль, оскільки $\tilde{f}_2^{ij} \big|_{|\mathbf{v}_j| \rightarrow +\infty} \rightarrow 0$. Далі, підставивши вираз (29) для \tilde{f}_2^{ij} , де знехтувано кореляціями у просторі швидкостей, можна провести інтегрування по $d\mathbf{v}_j$. Тоді отримуємо:

$$-\frac{1}{m_i} \sum_{j=1}^M \int d\mathbf{R} n_j(\mathbf{r} + \mathbf{R}, t) g_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R} | \{n_k\}, \beta^P) \frac{\partial \tilde{\phi}_{ij}(R)}{\partial \mathbf{R}} \cdot \partial_i f_1^i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i). \quad (36)$$

Це кінцевий вираз. Він збігається з інтегралом зіткнень кінетичної теорії середнього поля в тому її варіанті, коли для g_2^{ij} допускається функціональна залежність ще й від оберненої квазітемператури β^P (це так званий варіант KVT-III, про який піде мова у наступному параграфі). На цьому важливо наголосити, оскільки відповідна гранична система рівнянь для f_1^i незамкнена, і стає замкненою тільки тоді, коли $\beta^P(\mathbf{r}, t)$ — відома функція або ж для неї записано рівняння еволюції. Його слід отримати з граничного рівняння переносу для густини потенціальної енергії $e^P(\mathbf{r}, t)$, яке розглянуто після наступного зауваження.

Якщо би ми перетворювали не кінетичне рівняння для f_1^i , а перше рівняння ланцюжка ББГКІ для БСП-суміші, у якому не використовується замикання, тобто замість \tilde{f}_2^{ij} стояла би повна 2-частинкова функція розподілу f_2^{ij} , то у границі ми б також одержали вираз (35) з тією відмінністю, що у ньому стояла би f_2^{ij} :

$$\sum_{j=1}^M \int d\mathbf{v}_j d\mathbf{R} \frac{\partial \tilde{\phi}_{ij}(R)}{\partial \mathbf{R}} \cdot \left(-\frac{\partial_i}{m_i} + \frac{\partial_j}{m_j} \right) f_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, \mathbf{r} + \mathbf{R}, \mathbf{v}_j). \quad (37)$$

Ця гранична форма виразу збігається з інтегральним членом першого рівняння ланцюжка ББГКІ для суміші плинів з плавними міжчастинковим потенціалами $\tilde{\phi}_{ij} = \phi_{ij}^{\text{smooth}}$. Іншими словами, оператор парних зіткнень в інтегральному члені, який відповідає БС потенціалу, в границі переходить у диференціальний оператор, котрий відповідає плавному потенціалу взаємодії. Коли ж граничний потенціал

має вигляд $\phi_{ij}^{\text{hs}} + \phi_{ij}^{\text{t}}$, то крім доданка (37) буде ще внесок від твердих кульок, аналогічний до I_{ij}^E , вираз (3).

Ввівши функцію двочастинкових кореляцій

$$G_2^{ij}(x_i, x_j, t) \stackrel{\text{df}}{=} \frac{f_2^{ij}(x_i, x_j, t)}{f_1^i(x_i, t) f_1^j(x_j, t)}, \quad (38)$$

вираз (37) запишемо так:

$$-\frac{1}{m_i} \sum_{j=1}^M \int d\mathbf{v}_j d\mathbf{R} \frac{\partial \tilde{\phi}_{ij}(R)}{\partial \mathbf{R}} \cdot \partial_i \left[f_1^i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i) G_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{v}_j) \right] f_1^j(\mathbf{r}_j, \mathbf{v}_j), \quad (39)$$

де $\mathbf{r}_j \equiv \mathbf{r} + \mathbf{R}$. Тепер, якщо знехтувати кореляціями у просторі швидкостей, поклавши

$$G_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{v}_j) \approx g_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j, t),$$

що те саме, що й (11), то стає можливо проінтегрувати по $d\mathbf{v}_j$ і ми приходимо до загального виразу (36), що нагадує інтеграл зіткнень теорії середнього поля. Конкретний його вигляд отримується, якщо ввести гіпотезу про функціональну залежність парної координатної функції розподілу $g_2^{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, t)$.

3.2. Границя рівняння для e^P

Розгляньмо граничний перехід у рівнянні для густини потенціальної енергії БСП-системи, яке доповнює рівняння для f_i^1 на кінетичному рівні опису. Вигляд рівняння залишиться такий же (18), а змін зазнають лише величини, які в ньому фігурують. e^P та \mathbf{q}_P безпосередньо містять багатосходинковий потенціал ϕ_{ij}^{MSP} і згідно виразів (17) та (19) у границі перейдуть у

$$\left[\begin{array}{c} \tilde{e}^P \\ \tilde{\mathbf{q}}_P \end{array} \right] \stackrel{\text{df}}{=} \sum_{i,j=1}^M \langle \frac{1}{2} \left[\begin{array}{c} 1 \\ \mathbf{c}_i \end{array} \right] \tilde{\phi}_{ij}(r_{ij}) \rangle_{\mathbf{v}_i \mathbf{x}_j}^2 \big|_{\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}}. \quad (40)$$

Джерело s_P не містить ϕ_{ij}^{MSP} безпосередньо, проте залежить від параметрів потенціала, описуючи процеси обмінного типу на стінках. f_2^{ij} у ньому враховує двочастинкові конфігурації у фазовому просторі лише *до процесу* на стінці. Розпишімо у виразі (20) для s_P внески від процесів \oplus та \ominus у явному вигляді:

$$\sum_{i,j=1}^M \sum_{q=r,a} \sum_{l=1}^{K_{ij}^q} \frac{1}{2} \Delta \epsilon_{ij}^{ql} (\sigma_{ij}^{ql})^2 \int d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j d\hat{\sigma} v_{ji\sigma} \times \quad (41)$$

$$\begin{aligned} & \times \left\{ \theta(-v_{ji\sigma}) f_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, \mathbf{r} + q\boldsymbol{\sigma}_{ij}^{ql}, \mathbf{v}_j)^q + \right. \\ & \left. + \theta(v_{ji\sigma} - v_{ij}^{ql}) f_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, \mathbf{r} + q\boldsymbol{\sigma}_{ij}^{ql}, \mathbf{v}_j)^{-q} \right\}, \end{aligned}$$

де в доданку $p = \oplus$ було здійснено заміну змінної $\hat{\sigma}' = -\hat{\sigma}$.

Далі перетворення можна продовжувати як для f_2^{ij} , так і для \tilde{f}_2^{ij} , використавши в другому випадку умову замикання (11), (12) і співвідношення (13) для правих і лівих граничних значень просторової парної функції розподілу в розривних точках потенціала ϕ_{ij}^{MSP} :

$$g_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + q\boldsymbol{\sigma}_{ij}^{ql}, t)^{-q} = [1 + \beta_{ij}^p \Delta \epsilon_{ij}^{ql} + \dots] g_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + q\boldsymbol{\sigma}_{ij}^{ql}, t)^q, \quad (42)$$

де експоненту розкладено у ряд для $\{\Delta \epsilon_{ij}^{ql}\} \rightarrow 0$. Оскільки сам вираз (41) вже містить множник $\Delta \epsilon_{ij}^{ql}$, то для першого варіанту можна знехтувати різницею в лівих і правих значеннях f_2^{ij} , бо в границі малих висот вони стають рівні. Для варіанту із замиканням це означає відкинути всі члени ряду (42) крім першого.

Провівши в доданку з $q = -1$ отриманого виразу заміну $\hat{\sigma}' = -\hat{\sigma}$, знову формуємо конструкції з тими ж правилами переходу:

$$\sum_{l=1}^{K_{ij}^q} \Delta \sigma_{ij}^{q;l,l+1} \frac{\Delta \epsilon_{ij}^{ql}}{\Delta \sigma_{ij}^{q;l,l+1}} \rightarrow \int_{\tilde{\phi}_{ij}^{>0}} dR \left(\pm \frac{\partial \tilde{\phi}_{ij}}{\partial R} \right).$$

Дві θ -функції у виразі (41) забезпечують інтегрування по всій області зміни $v_{ji\sigma}$, за винятком проміжку з розміром $\sim (\Delta \epsilon_{ij}^{ql})^{1/2}$, котрий у границі прямує до нуля. Переходячи від суми до інтеграла по відносній відстані, отримуємо результат

$$\tilde{s}_p(\mathbf{r}, t) = \sum_{i,j=1}^M \left\langle \frac{1}{2} \mathbf{v}_{ji} \cdot \frac{\partial \tilde{\phi}_{ij}(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_{ji}} \right\rangle_{\mathbf{v}_i \mathbf{x}_j} \Big|_{\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}}, \quad (43)$$

справедливий як для усереднення із f_2^{ij} , так і з \tilde{f}_2^{ij} . Цей граничний вираз для \tilde{s}_p збігається зі своїм аналогом для системи з плавною взаємодією, який можна вивести [32], виходячи безпосередньо з означення $e^p(\mathbf{r}, t)$ і другого рівняння ланцюжка ББГКІ.

3.3. Границя рівнянь для одночастинкових густин

Форма рівнянь переносу для ρ , \mathbf{p} й e^k не зміниться при граничному переході — зміняться лише вирази для внесків від взаємодії до P і \mathbf{q}_k . Зміниться ще s_k , але так само, як і s_p , вираз (43).

Тому, розгляньмо граничний вигляд для внесків до тензора напружень і потоку тепла, зумовлених процесами на стінках скінченної висоти. Внески P^\otimes і \mathbf{q}_k^\otimes дуже швидко прямують до нуля при зменшуванні висот сходинок: по-перше, завдяки добутку $\theta(v_{ji\sigma}) \theta(v_{ij}^{ql} - v_{ji\sigma})$ розмір проміжку інтегрування по $v_{ji\sigma}$ прямує до 0; по-друге, завдяки $\theta(v_{ij}^{ql} - v_{ji\sigma})$ самі підінтегральні функції через множники $m_i(\mathbf{c}'_i - \mathbf{c}_i)$ та $\frac{1}{2} m_i [c_i'^2 - c_i^2]$ прямують до 0, оскільки $m_i |\mathbf{c}'_i - \mathbf{c}_i|$ та $\frac{1}{2} m_i [c_i'^2 - c_i^2]$ обмежені зверху й поведуться як $\sim (\Delta \epsilon_{ij}^{ql})^{1/2}$.

Внески обмінного типу залежать від висот сходинок через різниці, для яких при малих $\{\Delta \epsilon_{ij}^{ql}\}$ можна записати, аналогічно до виразу (30):

$$\left[\begin{array}{c} \mathbf{c}_{il}^{qp} - \mathbf{c}_i \\ (c_{il}^{qp})^2 - c_i^2 \end{array} \right] = - \left[\begin{array}{c} \frac{1}{2} \\ 1 \end{array} \right] p M_{ji} \frac{(v_{ij}^{ql})^2}{c_{ji\sigma}} \left[\begin{array}{c} \hat{\sigma} \\ \mathbf{c}_i \cdot \hat{\sigma} \end{array} \right]. \quad (44)$$

Підставивши ці наближені співвідношення у формулу (26) і перейшовши до неперервної змінної вектора відносного розташування \mathbf{R} , як це було зроблено раніше для I_{ij}^{MSP} отримуємо:

$$\begin{aligned} \left[\begin{array}{c} \tilde{P} \\ \tilde{\mathbf{q}}_k \end{array} \right]^{\oplus+\ominus} &= - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^M \int d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j \left[\begin{array}{c} 1 \\ \mathbf{c}_i \cdot \end{array} \right] \int d\mathbf{r}_{ji} \hat{r}_{ji} \mathbf{r}_{ji} \tilde{\phi}'_{ij}(r_{ij}) \times \\ &\times \int_0^1 d\lambda \tilde{f}_2^{ij}(\mathbf{r} - \lambda \mathbf{r}_{ji}, \mathbf{v}_i, \mathbf{r} + [1 - \lambda] \mathbf{r}_{ji}, \mathbf{v}_j). \end{aligned} \quad (45)$$

Для $\tilde{P}^{\oplus+\ominus}$ можна провести інтегрування по швидкостях:

$$\tilde{P}^{\oplus+\ominus} = - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^M \int d\mathbf{r}_{ji} \mathbf{r}_{ji} \hat{r}_{ji} \tilde{\phi}'_{ij}(r_{ij}) \int_0^1 d\lambda \tilde{n}_2^{ij}(\mathbf{r} - \lambda \mathbf{r}_{ji}, \mathbf{r} + [1 - \lambda] \mathbf{r}_{ji}, t), \quad (46)$$

де, очевидно,

$$\tilde{n}_2^{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, t) \stackrel{\text{df}}{=} \int d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j \tilde{f}_2^{ij}(x_i, x_j, t). \quad (47)$$

У випадку повністю гладкого потенціала $\phi_{ij}^{\text{smooth}}$ отримані вирази (45), (46) і аналог (43) для s_k збігаються зі загальними виразами, що виводяться з першого рівняння ланцюжка ББГКІ [32]. Для випадку потенціала $\phi_{ij}^{\text{hs}} + \phi_{ij}^t$ формула (46) збігається з виразом для внеску до тензора напружень P^t від плавного хвоста ϕ_{ij}^t в кінетичній теорії середнього поля [16], тоді як отриманий граничний тепловий потік $\tilde{\mathbf{q}}_k^{\oplus+\ominus}$ не має такого відповідника у КТСП. Про інші неузгодженості отриманих результатів з КТСП буде сказано у наступному параграфі.

3.4. Підсумок

Отже, виходячи з кінетичного рівняння для БСП-системи (у якому вже використано наближення нехтування кореляцій і введено гіпотезу про функціональну залежність g_2^{ij}), за допомогою граничного переходу отримується кінетичне рівняння, яке за виглядом повністю збігається з рівнянням кінетичної варіаційної теорії варіанту КВТ-III. Стосовно цього граничного переходу виявлено також, що перше рівняння ланцюжка ББГКІ для системи з БС потенціалом переходить у відповідне перше рівняння ланцюжка ББГКІ для системи з неперервним потенціалом $\tilde{\phi}_{ij}$. У випадку граничного потенціала типу $\phi_{ij}^{\text{hs}+t}$, вираз (28), нехтуючи кореляціями в просторі швидкостей і вводячи функціональну гіпотезу для g_2^{ij} теж отримується інтеграл зіткнень КТСП.

Причини неузгодженості граничного рівняння для густини кінетичної енергії з відповідним рівнянням КТСП розглянуто у наступних двох параграфах.

Ще зауважмо, що граничні вирази отримано з порушенням умови застосовності кінетичного рівняння для БСП-систем, оскільки саме кінетичне рівняння записане в наближенні парних зіткнень, коли послідовні процеси на двох і більше сусідніх стінках не враховуються, тому можна говорити лише про *вигляд* отриманих рівнянь. Послідовний підхід — це виходити зі загальнішого кінетичного рівняння для БС потенціала, використавши розклад оператора еволюції у ряд по парних зіткненнях і при переході до неперервної змінної шукати границю всього ряду. Однак, таке завдання з математичної точки зору дещо складніше, ніж тут розглянуте.

Якщо не приймати умови замикання, то граничний перехід від першого рівняння ланцюжка ББГКІ для БСП-систем до його відповідника для плавного потенціала проведено абсолютно строго. Те саме стосується і рівняння для e^P .

4. Кінетична теорія середнього поля

На основі методу, що ґрунтується на принципі максимізації ентропії з певними в'язями, у роботах [16–19] було запропоновано кілька споріднених кінетичних теорій типу середнього поля для системи з модельним потенціалом “тверді кульки + плавний хвіст” вигляду (28). Метою цих теорій було врахувати далекосяжну взаємодію між частинками у реальних системах чи модельних типу ленерд-дзонсівського плинну, беручи за основу кінетичну теорію Енскога для

системи твердих кульок.

У роботі [16] представлено найпростіший варіант — кінетичну варіаційну теорію (КВТ)¹, отримано рівняння гідродинаміки для неї, розглянуто зв'язок із термодинамікою і проведено розрахунок коефіцієнтів зсувної в'язкості і теплопровідності декількох простих рідин в області кривої насичення. У роботі [18] подано виведення кінетичного рівняння КВТ (та деяких інших) за допомогою згаданого методу, представлено функціонал ентропії і доведено H -теорему. Питання про те, які результати дає принцип максимізації ентропії при використанні різного типу в'язей, проаналізовано в роботі [17]. Нарешті, у [19] розглянуто варіант КВТ для сумішей і подано його аналіз у границі Каца (нескінченно слабкого і нескінченно далекосяжного потенціала).

Суть пропозицій КВТ полягає у виборі форми функціональної залежності N -частинкової функції розподілу, котра максимізує інформаційну ентропію при певних додаткових умовах (в'язях) [17,18]. Формально ж, кінетичне рівняння КВТ отримується з першого рівняння ланцюжка ББГКІ для розглядуваного модельного потенціала (28), якщо знехтувати парними кореляціями у просторі швидкостей (11)

$$f_2^{ij}(x_1, x_2, t) \approx f_1^i(x_1, t) f_1^j(x_2, t) g_2^{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t), \quad (48)$$

а для просторової парної функції розподілу g_2^{ij} запропонувати певну функціональну гіпотезу. Зокрема, якщо g_2^{ij} замінити на відповідну $g_2^{ij, \text{hs}}$ системи твердих кульок у стані неоднорідної рівноваги з дійсними густинами $\{n_k(\mathbf{r}, t)\}$,

$$g_2^{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \approx g_2^{ij, \text{hs}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \{n_k\}), \quad (49)$$

то одержимо найпростіший варіант КВТ, який отримав назву КВТ-I. Головна його в'язь у принципі максимізації ентропії — це непроникивість твердих серцевин.

Якщо замість цього вимагати правильне відтворення *середньої енергії взаємодії на одну частинку* за допомогою N -частинкової функції розподілу, то в наближенні (48) на місці g_2^{ij} фігуруватиме

$$g_2^{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \approx g_2^{ij, \text{hs}+t}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \{n_k\}), \quad (50)$$

¹Інший варіант, запропонований у [16] — кінетична теорія зі системою відліку (kinetic reference theory), у якій кореляції швидкостей у системі враховуються наближено за допомогою точної кореляційної функції $G_2^{ij, \text{hs}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2, t)$ системи твердих кульок — не виводиться з принципу максимізації ентропії, а формулюється як безпосереднє узагальнення КВТ.

тобто функція розподілу, яка характеризує систему з повним потенціалом взаємодії $\phi_{ij}^{\text{hs}} + \phi_{ij}^{\text{t}}$, яка також функціонально залежить від густин $\{n_k(\mathbf{r}, t)\}$. Це наближення КВТ-II.

Умова правильного відтворення *локальної густини енергії взаємодії* $e^{\text{P}}(\mathbf{r}_1, t)$ дає через принцип максимізації ентропії просторову парну функцію розподілу системи з повним потенціалом

$$g_2^{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \approx g_2^{ij, \text{hs+t}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \{n_k\}, \beta^{\text{P}}) \quad (51)$$

з додатковою залежністю від оберненої потенціальної квазітемператури β^{P} . Тут функціональна залежність $g_2^{ij, \text{hs+t}}$ від $\{n_k\}$ і β^{P} формується через кластерний розклад так само, як і у випадку БС потенціала (12). Це наближення називають КВТ-III.

У роботі [22] поєднано ідеї кінетичної теорії для систем із потенціалом прямокутної ями і КТСП, розглянувши потенціал “тверді кульки + обрізаний хвіст”. Вигляд функціональної гіпотези для g_2^{ij} такий же самий, як і для КВТ-III.

Для кожного з наведених наближень відповідний інтеграл зіткнень складається з енкогівського внеска, присутнього в кінетичному рівнянні (2), та *лінійного за далекосяжною взаємодією* доданка типу середнього поля. У випадку суміші цей інтеграл зіткнень набирає форми [19]:

$$I_i^{\text{E+KVT}}[f_1, f_1] \equiv \sum_{j=1}^M \{I_{ij}^{\text{E}}[f_1^i, f_1^j] + I_{ij}^{\text{KVT}}[f_1^i, n_j]\},$$

де I_{ij}^{E} задається виразом (3), а

$$\begin{aligned} I_{ij}^{\text{KVT}}[f_1^i, n_j] &= \\ &= \frac{1}{m_i} \int d\mathbf{r}_2 g_2^{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) n_j(\mathbf{r}_2, t) [\nabla_1 \phi_{ij}^{\text{t}}(r_{12})] \cdot \partial_1 f_1^i(x_1, t) \end{aligned} \quad (52)$$

— внесок від плавного хвоста. Для кожного варіанту КВТ відповідне наближення (49), (50) чи (51) підставляється в обидва внески: I_{ij}^{E} та I_{ij}^{KVT} .

У виразі для I_{ij}^{KVT} інтегрується сила, яка діє на частинку 1 сорту i з боку частинки 2 сорту j , зважена парним розподілом g_2^{ij} у відповідному наближенні і дійсною концентрацією частинок сорту j . Похідна від f_1^i стоїть поза інтегралом. При отриманні I_{ij}^{KVT} здійснено інтегрування по $d\mathbf{v}_2$. Це можна зробити, лише тоді, коли залежність

від \mathbf{v}_1 і \mathbf{v}_2 розділяється, іншими словами, коли знехтувати кореляціями у просторі швидкостей (48).

Автори КВТ скористалися спрощеним виглядом середньопольового члена I_i^{KVT} , котрий зумовлений замиканням (48) і вивели досить специфічне, як в одно- [16], так і в багатосортному [19] випадках, рівняння переносу для густини кінетичної енергії. У їхній інтерпретації праві частини рівнянь переносу для густин маси, імпульсу та кінетичної енергії, що походять від $I_i^{\text{E+KVT}}$, мають вигляд:

$$\begin{bmatrix} 0 \\ -\nabla \cdot (\mathbf{P}^{\text{c}} + \mathbf{P}^{\text{t}}) \\ -\nabla \cdot (\mathbf{P}^{\text{c}} \cdot \mathbf{V} + \mathbf{q}_{\text{k}}^{\text{c}}) - \mathbf{V} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{P}^{\text{t}}) + \Delta_{\text{ek}}^{\text{t}} \end{bmatrix}, \quad (53)$$

де \mathbf{P}^{c} та $\mathbf{q}_{\text{k}}^{\text{c}}$ задаються виразами (24), враховуючи (49) чи (50), а

$$\mathbf{P}^{\text{t}}(\mathbf{r}_1, t) \stackrel{\text{df}}{=} -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^M \int d\mathbf{s} \mathbf{s} \frac{\partial \phi_{ij}^{\text{t}}(s)}{\partial \mathbf{s}} \int_0^1 d\lambda \bar{n}_2^{ij}(\mathbf{r}_1 - \lambda \mathbf{s}, \mathbf{r}_1 + [1 - \lambda] \mathbf{s} | \{n_k\}) \quad (54)$$

— внесок у тензор напружень від I_i^{KVT} ; тут

$$\bar{n}_2^{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \{n_k\}) \stackrel{\text{df}}{=} n_i(\mathbf{r}_1, t) n_j(\mathbf{r}_2, t) g_2^{ij, \text{hs}(\text{+t})}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \{n_k\})$$

а для g_2^{ij} використано одне зі згаданих наближень. У роботі [19] вигляд залишку $\Delta_{\text{ek}}^{\text{t}}$ подано у границі Каца. Його неважко відтворити у загальному випадку:

$$\Delta_{\text{ek}}^{\text{t}}(\mathbf{r}_1, t) = \sum_{i,j=1}^M [\mathbf{V}_i - \mathbf{V}] \cdot \int d\mathbf{r}_{21} \bar{n}_2^{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \{n_k\}) \phi_{ij}^{\text{t}}(r_{12}) \hat{r}_{21}, \quad (55)$$

де $\mathbf{V}_i(\mathbf{r}_1, t)$ — середня швидкість сорту i .

Для густини маси й імпульсу отримані праві частини (53) мають звичний вигляд. А от для густини кінетичної енергії видно особливості:

- внесок з \mathbf{P}^{t} не має стандартної форми $-\nabla \cdot (\mathbf{P}^{\text{t}} \cdot \mathbf{V})$, як внесок з \mathbf{P}^{c} ;
- немає внеску $\mathbf{q}_{\text{k}}^{\text{t}}$ від I_i^{KVT} у потік тепла;
- присутній член $\Delta_{\text{ek}}^{\text{t}}$, що не стоїть під знаком дивергенції і тому має тип джерела; в односортному випадку він зникає².

²Ще можемо додати, що вигляд цього рівняння не збігається з граничним виглядом рівняння переносу для густини кінетичної енергії, отриманим у попередньому параграфі, в той час, як для інтегралів зіткнень такий збіг має місце, вираз (36).

Як бачимо, сорт i дає внесок у $\Delta_{e^k}^t$ завдяки рухові на тлі регулярного руху системи з гідродинамічною швидкістю $\mathbf{V}(\mathbf{r}_1, t)$ і, отже, має дифузійну природу. Така форма, як буде показано далі, пов'язана з вибраним у роботі [19] способом симетризації внеску від I_i^{KVT} у рівняння для e^k . У наступному параграфі ми подаємо детальне виведення цього внеску в рівняння переносу, звідки слідує, що виділення залишку у запропонованій формі є доволі вимушеним і не відповідає стандартному вигляду рівнянь переносу в термінах потоку і джерела.

Після виключення конвективних внесків, рівняння переносу для густини внутрішньої кінетичної енергії ε^k для випадку (53) матиме вигляд [16, 19]:

$$\partial_t \varepsilon^k + \nabla \cdot [\mathbf{V} \varepsilon^k + \mathbf{q}_k^{\text{k+E}}] + \mathbf{P}^{\text{k+E}} : \nabla \mathbf{V} = \Delta_{e^k}^t. \quad (56)$$

У це рівняння не входить \mathbf{P}^t , і плавна частина потенціала ϕ_{ij}^t не дає ніякого внеску в тепловий потік, входячи лише в джерело. В 1-сортному випадку ϕ_{ij}^t взагалі ніяк не проявляється у цьому рівнянні [16]. Цей факт авторами згаданих робіт не пояснено.

Стосовно густини потенціальної енергії, то рівняння переносу для неї вводиться лише в роботі [19], присвяченій кількасортним системам, причому, в рамках наближень (49) чи (50), коли

$$e^P(\mathbf{r}_1, t) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^M n_i(\mathbf{r}_1, t) \int d\mathbf{r}_2 g_2^{ij, \text{hs}(+t)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \{n_k\}) n_j(\mathbf{r}_2, t) \phi_{ij}^t(r_{12}) \quad (57)$$

є функціоналом лише густин числа частинок. Показано, що в *границі Каца* густина повної внутрішньої енергії $\varepsilon^k + e^P$ з *точністю до других градієнтів* задовольняє правильне рівняння переносу без залишкових членів. У кінці наступного параграфа ми розглянемо виведення цього рівняння стартуючи з рівняння для f_2^{ij} .

5. КВТ: внески у рівняння переносу

Неузгодженість рівняння переносу КВТ для e^k з відповідним граничним рівнянням кінетичної теорії БСП та зі стандартним виглядом рівнянь переносу в термінах потоку і джерела [32, 33] спонукає до детального аналізу цієї ситуації і виведення внеску від інтеграла зіткнень типу I_i^{KVT} у загальній формі, не конкретизуючи, для якої гідродинамічної величини це робиться. Тут ми подаємо таке виведення для довільної одночастинкової величини, розглядаючи випадки односортної та кількасортної систем.

5.1. Односортна система

Позначмо через $\psi_a^1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t)$ молекулярну характеристику довільної одночастинкової гідродинамічної густини $a_1(\mathbf{r}_1, t)$, див. (15). В 1-сортному випадку I^{KVT} , вираз (52), дає такий внесок у її рівняння переносу:

$$\frac{1}{m} \int d\mathbf{v}_1 [\partial_1 f_1(x_1, t)] \psi_a^1(x_1, t) \cdot \int_{r_{12} > \sigma^0} d\mathbf{r}_2 g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) n(\mathbf{r}_2, t) \phi^{t'}(r_{12}) \hat{r}_{12}. \quad (58)$$

Форма функціональної залежності g_2 при виведенні не відіграє ніякої ролі, тому ми вживаємо загальне $g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$. Інтегруючи в першому інтегралі за частинами, одержимо:

$$\mathbf{W}_a(\mathbf{r}_1, t) \cdot \int_{r_{12} > \sigma^0} d\mathbf{r}_2 g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) n(\mathbf{r}_2, t) \phi^{t'}(r_{12}) \hat{r}_{12}, \quad (59)$$

де

$$\mathbf{W}_a(\mathbf{r}_1, t) \stackrel{\text{df}}{=} \left\langle -\frac{1}{m} \partial_1 \psi_a^1(x_1, t) \right\rangle_{\mathbf{v}_1}^1 = -n(\mathbf{r}_1, t) \begin{bmatrix} \mathbf{0} \\ \mathbf{l} \\ \mathbf{V}(\mathbf{r}_1, t) \end{bmatrix}. \quad (60)$$

Після знака рівності наведено значення \mathbf{W}_a для густин маси, імпульсу й кінетичної енергії, \mathbf{l} — одиничний тензор.

Далі потрібно провести процедуру симетризації виразу (59), виділивши дивергенцію деякого потоку. Ми сформулюємо і доведемо доволі загальну теорему, на основі якої подамо детальний аналіз цієї симетризації. Спочатку введемо таке очевидне

Означення. Область простору Ω називатимемо *симетричною з центром у точці \mathbf{x}* , якщо $\forall \mathbf{y} \in \Omega \Rightarrow (2\mathbf{x} - \mathbf{y}) \in \Omega$.

Теорема 1. Інтеграл

$$B(\mathbf{r}_1) = \int_{\Omega} d\mathbf{r}_2 \mathcal{S}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \mathcal{N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv \langle \mathcal{N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle_{\mathbf{r}_2}^{\mathcal{S}}, \quad (61)$$

де Ω — симетрична область з центром у т. \mathbf{r}_1 , $\mathcal{S}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \mathcal{S}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ — симетрична, а $\mathcal{N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \neq \mathcal{N}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ — несиметрична частини підінтегральної функції, представляється у вигляді

$$B(\mathbf{r}_1) = -\nabla_1 \cdot \mathbf{J}_B(\mathbf{r}_1) + s_B(\mathbf{r}_1), \quad (62)$$

де

$$\mathbf{J}_B(\mathbf{r}_1) \stackrel{\text{df}}{=} -\frac{1}{2} \int_{\Omega} d\mathbf{s} \mathbf{s} \int_0^1 d\lambda \mathcal{S}(\mathbf{r}_{1\lambda}, \mathbf{r}_{2\bar{\lambda}}) \mathcal{N}(\mathbf{r}_{1\lambda}, \mathbf{r}_{2\bar{\lambda}}), \quad (63)$$

$$s_B(\mathbf{r}_1) \stackrel{\text{df}}{=} \frac{1}{2} \int_{\Omega} d\mathbf{r}_{21} \mathcal{S}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) [\mathcal{N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \mathcal{N}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)], \quad (64)$$

$$\mathbf{r}_{1\lambda} \equiv \mathbf{r}_1 - \lambda \mathbf{s}, \quad \mathbf{r}_{2\bar{\lambda}} \equiv \mathbf{r}_1 + [1 - \lambda] \mathbf{s}.$$

Доведення теореми подано у додатку А.

Виділімо два важливі її наслідки.

Наслідок 1.1. Якщо $\mathcal{N}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = -\mathcal{N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, тобто є антисиметричною, то $s_B(\mathbf{r}_1) \equiv 0$.

Наслідок 1.2. Якщо $\mathcal{N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 1$, тобто, підінтегральна функція є повністю симетрична, то $\mathbf{J}_B(\mathbf{r}_1) \equiv 0$. (*Слідуює з виразу (90)*).

Тепер можна застосувати доведену теорему до потреб симетризації. Найперше зауважмо, що вираз (59), який треба симетризувати, містить в загальному випадку деяку функцію від \mathbf{r}_1 перед інтегралом, а симетризації зазнає лише сам інтеграл. Оскільки результат симетризації залежить від симетрії підінтегральної функції, то вносячи під інтеграл різні функції від \mathbf{r}_1 , ми отримуватимемо різні результати. Тому, перед тим, як симетризувати, було б добре прийняти якийсь критерій, який би визначав спосіб вибору підінтегральної функції, не конкретизуючи величини, для якої виводиться рівняння переносу (тобто, прийняти загальний критерій). Ми, однак, вкажемо три найпростіші варіанти такого критерію, наведемо кінцеві вирази, які отримуються після застосування доведеної теореми, і апробуємо їх у випадку густин збережуваних величин:

а) не вносити функцію \mathbf{W}_a під інтеграл;

б) сформувавти під інтегралом функцію з “максимально можливою симетрією”; це відповідає внесенню під інтеграл густини числа частинок $n(\mathbf{r}_1, t)$; підінтегральна функція стає при цьому *антисиметричною* (діє наслідок 1.1.);

в) повністю внести \mathbf{W}_a під інтеграл.

Застосовуючи теорему 1, отримаємо для виразу (59):

$$\text{а)} \quad \mathbf{W}_a(\mathbf{r}_1) \cdot \left[-\nabla_1 \cdot \left\langle \frac{1}{2} \mathbf{s} \hat{s} \phi^{t'}(s) n(\mathbf{r}_{2\bar{\lambda}}) \right\rangle_{(\mathbf{s}\lambda)_{12}}^{g_2} \right] + \mathbf{W}_a(\mathbf{r}_1) \cdot \left\langle \frac{1}{2} \phi^{t'}(r_{12}) \hat{r}_{12} [n(\mathbf{r}_2) - n(\mathbf{r}_1)] \right\rangle_{\mathbf{r}_2}^{g_2},$$

$$\text{б)} \quad \frac{\mathbf{W}_a(\mathbf{r}_1)}{n(\mathbf{r}_1)} \cdot \left[-\nabla_1 \cdot \left\langle \frac{1}{2} \mathbf{s} \hat{s} \phi^{t'}(s) \right\rangle_{(\mathbf{s}\lambda)_{12}}^{n_2} \right],$$

$$\text{в)} \quad -\nabla_1 \cdot \left\langle \frac{1}{2} \mathbf{s} \hat{s} \phi^{t'}(s) \cdot \frac{\mathbf{W}_a(\mathbf{r}_{1\lambda})}{n(\mathbf{r}_{1\lambda})} \right\rangle_{(\mathbf{s}\lambda)_{12}}^{n_2} + \left\langle \frac{1}{2} \phi^{t'}(r_{12}) \hat{r}_{12} \cdot \left[\frac{\mathbf{W}_a(\mathbf{r}_1)}{n(\mathbf{r}_1)} - \frac{\mathbf{W}_a(\mathbf{r}_2)}{n(\mathbf{r}_2)} \right] \right\rangle_{\mathbf{r}_2}^{n_2},$$

де введено позначення для нового типу усереднення, наприклад:

$$\langle \psi(\dots) \rangle_{(\mathbf{s}\lambda)_{12}}^{\mathcal{S}} \equiv \int d\mathbf{s} \int_0^1 d\lambda \mathcal{S}(\mathbf{r}_{1\lambda}, \mathbf{r}_{2\bar{\lambda}}) \psi(\dots).$$

Конкретизуймо \mathbf{W}_a для випадку густин імпульсу $\mathbf{p}(\mathbf{r}_1, t)$ та кінетичної енергії $e^k(\mathbf{r}_1, t)$, використавши вираз (60). Тоді внески від I^{KVT} у праву частину рівнянь переносу для \mathbf{p} і e^k для трьох перелічених варіантів критерію матимуть вигляд:

$$\text{п. а)} \quad n(\mathbf{r}_1) \nabla_1 \cdot \left\langle \frac{1}{2} \mathbf{s} \hat{s} \phi^{t'}(s) n(\mathbf{r}_{2\bar{\lambda}}) \right\rangle_{(\mathbf{s}\lambda)_{12}}^{g_2} - n(\mathbf{r}_1) \left\langle \frac{1}{2} \phi^{t'}(r_{12}) \hat{r}_{12} [n(\mathbf{r}_2) - n(\mathbf{r}_1)] \right\rangle_{\mathbf{r}_2}^{g_2},$$

$$\text{п. б)} \quad \nabla_1 \cdot \left\langle \frac{1}{2} \mathbf{s} \hat{s} \phi^{t'}(s) \right\rangle_{(\mathbf{s}\lambda)_{12}}^{n_2},$$

$$\text{п. в)} \quad \nabla_1 \cdot \left\langle \frac{1}{2} \mathbf{s} \hat{s} \phi^{t'}(s) \right\rangle_{(\mathbf{s}\lambda)_{12}}^{n_2},$$

$$e^k \text{. а)} \quad n(\mathbf{r}_1) \mathbf{V}(\mathbf{r}_1) \cdot \left[\nabla_1 \cdot \left\langle \frac{1}{2} \mathbf{s} \hat{s} \phi^{t'}(s) n(\mathbf{r}_{2\bar{\lambda}}) \right\rangle_{(\mathbf{s}\lambda)_{12}}^{g_2} \right] - n(\mathbf{r}_1) \mathbf{V}(\mathbf{r}_1) \cdot \left\langle \frac{1}{2} \phi^{t'}(r_{12}) \hat{r}_{12} [n(\mathbf{r}_2) - n(\mathbf{r}_1)] \right\rangle_{\mathbf{r}_2}^{g_2},$$

$$e^k \text{. б)} \quad \mathbf{V}(\mathbf{r}_1) \cdot \left[\nabla_1 \cdot \left\langle \frac{1}{2} \mathbf{s} \hat{s} \phi^{t'}(s) \right\rangle_{(\mathbf{s}\lambda)_{12}}^{n_2} \right],$$

$$e^k \text{. в)} \quad \nabla_1 \cdot \left\langle \frac{1}{2} \mathbf{s} \hat{s} \phi^{t'}(s) \cdot \mathbf{V}(\mathbf{r}_{1\lambda}) \right\rangle_{(\mathbf{s}\lambda)_{12}}^{n_2} - \left\langle \frac{1}{2} \phi^{t'}(r_{12}) \hat{r}_{12} \cdot [\mathbf{V}(\mathbf{r}_1) - \mathbf{V}(\mathbf{r}_2)] \right\rangle_{\mathbf{r}_2}^{n_2}.$$

Видно, що варіанти б) і в) дають тотожні результати у випадку густини імпульсу, й різні — для густини кінетичної енергії. Результати кожного варіанту симетризації рівні між собою, однак відрізняються *формою запису* і, як наслідок, різними виразами для потоків. Тому вони даватимуть різні внески у коефіцієнти переносу.

Оскільки рівняння переносу для густини імпульсу не має джерела, а вираз (п.а) містить доданок такого типу, то критерій симетризації (а) не підходить. Аналогічно, оскільки кінетична енергія не є збережуваною величиною, то рівняння переносу для її густини *мусть містити джерело*. Варіант симетризації (б) дає вираз (e^k .б) без джерела, тому також не підходить.

Лише варіант (в) подає внески від I^{KVT} у стандартній формі “дівергенція потоку + джерело”,

$$-\nabla_1 \cdot \mathbf{J}_a^{\phi^t}(\mathbf{r}_1, t) + s_a^{\phi^t}(\mathbf{r}_1, t),$$

якщо ввести позначення:

$$\mathbf{J}_{\mathbf{p}}^{\phi^t}(\mathbf{r}_1, t) \stackrel{\text{df}}{=} \langle -\frac{1}{2} \mathbf{s} \hat{\mathbf{s}} \phi^{t'}(s) \rangle_{(\mathbf{s}\lambda)_{12}}^{n_2}, \quad (65)$$

$$\mathbf{J}_{e_k}^{\phi^t}(\mathbf{r}_1, t) \stackrel{\text{df}}{=} \langle -\frac{1}{2} \mathbf{s} \hat{\mathbf{s}} \phi^{t'}(s) \cdot \mathbf{V}(\mathbf{r}_{1\lambda}) \rangle_{(\mathbf{s}\lambda)_{12}}^{n_2}, \quad (66)$$

$$s_{e_k}^{\phi^t}(\mathbf{r}_1, t) \stackrel{\text{df}}{=} \langle -\frac{1}{2} \phi^{t'}(r_{12}) \hat{r}_{12} \cdot [\mathbf{V}(\mathbf{r}_1) - \mathbf{V}(\mathbf{r}_2)] \rangle_{\mathbf{r}_2}^{n_2}. \quad (67)$$

Він узгоджується зі загальним виглядом рівнянь переносу для густин збережуваних величин, в той час як у двох інших варіантах дивергенція інколи домножується на певну гідродинамічну величину. Результати варіанту симетризації (в) отримуються також із точних рівнянь балансу [32], виведених з ланцюжка ББГКІ, якщо в цих рівняннях знехтувати кореляціями (48).

Зауважмо, що в оригінальних роботах [16, 19] авторів кінетичної теорії середнього поля для симетризації обрано варіант (б).

Виділивши у в $\mathbf{J}_{e_k}^{\phi^t}$ внесок, пов'язаний із конвективним рухом $\mathbf{J}_{\mathbf{p}}^{\phi^t} \cdot \mathbf{V}$, одержимо вираз для відповідного внеску в потік тепла:

$$\mathbf{q}_k^{\phi^t}(\mathbf{r}_1, t) \stackrel{\text{df}}{=} \langle -\frac{1}{2} \mathbf{s} \hat{\mathbf{s}} \phi^{t'}(s) \cdot [\mathbf{V}(\mathbf{r}_{1\lambda}) - \mathbf{V}(\mathbf{r}_1)] \rangle_{(\mathbf{s}\lambda)_{12}}^{n_2}. \quad (68)$$

5.2. Кількасортна суміш.

Розгляньмо тепер внесок у рівняння переносу довільної одночастинкової густини $a_{1,i}(\mathbf{r}_1, t)$ сорту i

$$\sum_{i,j=1}^M \int d\mathbf{v}_1 I_{ij}^{\text{KVT}} [f_1^i, n_j] \psi_a^{1,i}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t), \quad (69)$$

який дає середньопольовий член I_i^{KVT} у випадку суміші; $\psi_a^{1,i}(x_1, t)$ — сортова молекулярна характеристика. Спосіб подальшого перетворення такий же, як і в односортному випадку. Знову не вказуємо форми функціональної залежності для g_2^{ij} . Після інтегрування виразу (69) по \mathbf{v}_1 за частинами отримуємо:

$$\sum_{i=1}^M \mathbf{W}_a^i(\mathbf{r}_1, t) \cdot \sum_{j=1}^M \int_{r_{12} > \sigma_{ij}^0} d\mathbf{r}_2 g_2^{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) n_j(\mathbf{r}_2, t) \phi_{ij}^{t'}(r_{12}) \hat{r}_{12}, \quad (70)$$

де

$$\mathbf{W}_a^i(\mathbf{r}_1, t) \stackrel{\text{df}}{=} \left\langle -\frac{1}{m_i} \partial_1 \psi_a^{1,i}(x_1, t) \right\rangle_{\mathbf{v}_1}^{1,i} = -n_i(\mathbf{r}_1, t) \begin{bmatrix} \mathbf{0} \\ \mathbf{V}_i(\mathbf{r}_1, t) \end{bmatrix}, \quad (71)$$

$\mathbf{V}_i(\mathbf{r}_1, t) \stackrel{\text{df}}{=} \langle \mathbf{v}_1 \rangle_{\mathbf{v}_1}^{1,i} / n_i$ — середня (масова) швидкість сорту i .

Процедура симетризації виразу (70) проводиться *одночасно* по координатах і по сортах. У роботі [19], однак, вибирають варіант симетризації (б) і, зокрема, для випадку густини кінетичної енергії множник $\mathbf{V}_i(\mathbf{r}_1, t)$ залишають поза інтегралом, замінюючи його на $\mathbf{V}(\mathbf{r}_1, t)$, звідки й випливає залишок у формі (55). Ми вибираємо варіант (в), вносячи всю функцію \mathbf{W}_a^i під інтеграл.

Зручно сформулювати відповідну теорему.

Теорема 2. Нехай дано вираз

$$B(\mathbf{r}_1) = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M B_{ij}(\mathbf{r}_1) = \sum_{i,j=1}^M \int_{\Omega_{ij}} d\mathbf{r}_2 \mathcal{S}_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \mathcal{N}_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2),$$

у якому для кожної пари індексів область Ω_{ij} переходить в Ω_{ji} при перетворенні симетрії з центром у т. \mathbf{r}_1 , $\mathcal{S}_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \mathcal{S}_{ji}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ — симетрична, а $\mathcal{N}_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \neq \mathcal{N}_{ji}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ — несиметрична частини підінтегральної функції. Тоді цей вираз представляється у вигляді

$$B(\mathbf{r}_1) = -\nabla_1 \cdot \mathbf{J}_B(\mathbf{r}_1) + s_B(\mathbf{r}_1),$$

де

$$\mathbf{J}_B(\mathbf{r}_1) \stackrel{\text{df}}{=} -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^M \int_{\Omega_{ij}} d\mathbf{s} \mathbf{s} \int_0^1 d\lambda \mathcal{S}_{ij}(\mathbf{r}_{1\lambda}, \mathbf{r}_{2\lambda}) \mathcal{N}_{ij}(\mathbf{r}_{1\lambda}, \mathbf{r}_{2\lambda}), \quad (72)$$

$$s_B(\mathbf{r}_1) \stackrel{\text{df}}{=} \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^M \int_{\Omega_{ij}} d\mathbf{r}_2 \mathcal{S}_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) [\mathcal{N}_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \mathcal{N}_{ji}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)], \quad (73)$$

$\mathbf{r}_{1\lambda}$ й $\mathbf{r}_{2\lambda}$ такі ж, як і в теоремі 1, стор. 22.

За доведенням див. додаток В.

Наслідки теж аналогічні до односортного випадку.

Наслідок 2.1. Якщо $\mathcal{N}_{ji}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = -\mathcal{N}_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, тобто є антисиметричною відносно одночасної перестановки координат та індексів, то $s_B(\mathbf{r}_1) \equiv 0$.

Наслідок 2.2. Якщо підінтегральна функція повністю симетрична, тобто $\mathcal{N}_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 1$, для всіх i та j , то $\mathbf{J}_B(\mathbf{r}_1) \equiv 0$. (Слідє з виразу (92)).

Проведімо симетризацію виразу (70), внісши функцію $\mathbf{W}_a^i(\mathbf{r}_1, t)$ під інтеграл:

$$\sum_{i,j=1}^M \int_{r_{12} > \sigma_{ij}^0} d\mathbf{r}_2 \bar{n}_2^{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \phi_{ij}^{t'}(r_{12}) \hat{r}_{12} \cdot \frac{\mathbf{W}_a^i(\mathbf{r}_1, t)}{n_i(\mathbf{r}_1, t)}, \quad (74)$$

де $\bar{n}_2^{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \equiv n_i(\mathbf{r}_1, t) n_j(\mathbf{r}_2, t) g_2^{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$. За теоремою 2 його представляємо у вигляді

$$-\nabla_1 \cdot \mathbf{J}_a^{\phi^t}(\mathbf{r}_1, t) + s_a^{\phi^t}(\mathbf{r}_1, t),$$

де

$$\mathbf{J}_a^{\phi^t}(\mathbf{r}_1, t) \stackrel{\text{df}}{=} \sum_{i,j=1}^M \langle \frac{1}{2} \mathbf{s} \hat{s} \phi_{ij}^{t'}(s) \cdot \frac{\mathbf{W}_a^i(\mathbf{r}_{1\lambda}, t)}{n_i(\mathbf{r}_{1\lambda}, t)} \rangle_{(\mathbf{s}\lambda)_{12}}^{n_2, ij}, \quad (75)$$

$$s_a^{\phi^t}(\mathbf{r}_1, t) \stackrel{\text{df}}{=} \sum_{i,j=1}^M \langle \frac{1}{2} \phi_{ij}^{t'}(r_{12}) \hat{r}_{12} \cdot \left[\frac{\mathbf{W}_a^i(\mathbf{r}_1, t)}{n_i(\mathbf{r}_1, t)} - \frac{\mathbf{W}_a^j(\mathbf{r}_2, t)}{n_j(\mathbf{r}_2, t)} \right] \rangle_{\mathbf{r}_2}^{n_2, ij}. \quad (76)$$

Одержані вирази справедливі для довільної функціональної форми $g_2^{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ при повному нехтуванні кореляцій у просторі швидкостей. Зокрема, якщо усереднювати з $\bar{n}_2^{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \{n_k\})$, то отримуються результати KVT-I чи KVT-II. Запишімо кінцеві вирази для внесків до потоків і джерел, що входять у рівняння переносу для густин імпульсу й кінетичної енергії. Використовуючи результат (71) для \mathbf{W}_a^i , отримуємо:

$$\mathbf{J}_{\left[\begin{smallmatrix} \mathbf{p} \\ e^k \end{smallmatrix} \right]}^{\phi^t}(\mathbf{r}_1, t) \stackrel{\text{df}}{=} \sum_{i,j=1}^M \langle -\frac{1}{2} \mathbf{s} \hat{s} \phi_{ij}^{t'}(s) \cdot \left[\begin{smallmatrix} 1 \\ \mathbf{V}_i(\mathbf{r}_{1\lambda}, t) \end{smallmatrix} \right] \rangle_{(\mathbf{s}\lambda)_{12}}^{n_2, ij}, \quad (77)$$

$$s_{\left[\begin{smallmatrix} \mathbf{p} \\ e^k \end{smallmatrix} \right]}^{\phi^t}(\mathbf{r}_1, t) \stackrel{\text{df}}{=} \sum_{i,j=1}^M \langle -\frac{1}{2} \phi_{ij}^{t'}(r_{12}) \hat{r}_{12} \cdot \left[\begin{smallmatrix} 0 \\ \mathbf{V}_i(\mathbf{r}_1) - \mathbf{V}_j(\mathbf{r}_2) \end{smallmatrix} \right] \rangle_{\mathbf{r}_2}^{n_2, ij}. \quad (78)$$

Виділяючи у $\mathbf{J}_{e^k}^{\phi^t}$ внесок від конвективного руху

$$\mathbf{J}_{e^k}^{\phi^t}(\mathbf{r}_1) = \mathbf{J}_{\mathbf{p}}^{\phi^t}(\mathbf{r}_1) \cdot \mathbf{V}(\mathbf{r}_1, t) + \mathbf{q}_k^{\phi^t}(\mathbf{r}_1), \quad (79)$$

одержуємо вираз для внеску в потік тепла від I_i^{KVT} :

$$\mathbf{q}_k^{\phi^t}(\mathbf{r}_1, t) \stackrel{\text{df}}{=} \sum_{i,j=1}^M \langle -\frac{1}{2} \mathbf{s} \hat{s} \phi_{ij}^{t'}(s) \cdot [\mathbf{V}_i(\mathbf{r}_{1\lambda}) - \mathbf{V}(\mathbf{r}_1)] \rangle_{(\mathbf{s}\lambda)_{12}}^{n_2, ij}. \quad (80)$$

Далі, віднявши і додавши $\mathbf{V}_i(\mathbf{r}_1)$ у квадратних дужках, можна виділити в $\mathbf{q}_k^{\phi^t}$ суто дифузійний внесок:

$$\mathbf{q}_k^{\phi^t}(\mathbf{r}_1) = \sum_{i,j=1}^M \mathbf{J}_{\mathbf{p}, ij}^{\phi^t} \cdot \mathbf{V}_i^d(\mathbf{r}_1) + \sum_{i,j=1}^M \langle -\frac{1}{2} \mathbf{s} \hat{s} \phi_{ij}^{t'}(s) \cdot [\mathbf{V}_i(\mathbf{r}_{1\lambda}) - \mathbf{V}_i(\mathbf{r}_1)] \rangle_{(\mathbf{s}\lambda)_{12}}^{n_2, ij}, \quad (81)$$

де $\mathbf{J}_{\mathbf{p}, ij}^{\phi^t} \stackrel{\text{df}}{=} \langle -\frac{1}{2} \mathbf{s} \hat{s} \phi_{ij}^{t'}(s) \rangle_{(\mathbf{s}\lambda)_{12}}^{n_2, ij}$ — міжсортний внесок у потік імпульсу, $\mathbf{V}_i^d(\mathbf{r}_1) \equiv \mathbf{V}_i(\mathbf{r}_1) - \mathbf{V}(\mathbf{r}_1)$ — дифузійна швидкість сорту i .

Запропонований варіант симетризації внеску від I_i^{KVT} дає доданок у потік кінетичної енергії, зумовлений далекосяжною частиною потенціала ϕ_{ij}^t , а також внесок у джерело, котрий описує обмінні процеси між густинами кінетичної і потенціальної енергій. Обидва ці внески присутні як в односортному, так і в багатосортному випадках і мають прозору фізичну інтерпретацію, на відміну від дифузійного залишку типу (55). Більше того, в жодній з робіт по кінетичній теорії середнього поля не згадується про обмін між густинами кінетичної та потенціальної енергій, приписуючи таку характерну особливість лише кінетичним теоріям систем з розривними потенціалами [22].

Ще раз зауважмо, що хоч обидва кінцеві результати

$$-\nabla_1 \cdot \mathbf{J}_{e^k}^{\phi^t} + s_{e^k}^{\phi^t} \quad \text{і} \quad -\mathbf{V} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{P}^t) + \Delta_{e^k}^t$$

рівні між собою, бо виводяться з того ж самого початкового виразу, однак питання, яке ми розглядали, не є лише *питанням форми*, оскільки член $\mathbf{J}_{e^k}^{\phi^t}$ може у першому порядку по градієнтах давати свій внесок у коефіцієнт теплопровідності. У додатку С розглянуто цю можливість на прикладі односортної системи і показано, що насправді $\mathbf{q}_k^{\phi^t}$ не дає такого внеску. Те саме має місце і для кількох сортів: перший доданок виразу (81), завдяки дифузійній швидкості, у наближенні локальної рівноваги дорівнює нулю, а в першому наближенні по градієнтах пропорційний до $\nabla_1 n_i$. Другий доданок, завдяки різниці $\mathbf{V}_i(\mathbf{r}_{1\lambda}) - \mathbf{V}_i(\mathbf{r}_1)$, не має внеску в нульовому наближенні, а в першому перетворюється в нуль з тих же причин, що і його односортний відповідник. Як висновок, маємо, що в багатосортному випадку внесок від I_i^{KVT} у потік тепла в наближенні нехтування кореляцій швидкостей дає лише *дифузійний* доданок і теж не впливає на коефіцієнт теплопровідності.

Як показано у наступному підпараграфі, потік потенціальної енергії в рамках КВТ теж не дає внеску в потік тепла. Це означає, що всі числові результати КВТ для коефіцієнта теплопровідності, отримані базуючись на нестандартному записі рівняння переносу для густини кінетичної енергії, правильні. Однак вони мають стосуватися рівняння переносу для густини *повної* внутрішньої енергії, а не самої лише кінетичної.

5.3. Рівняння для густини потенціальної енергії

Тут ми розглянемо яким чином густина потенціальної енергії взаємодії має входити в кінетичну теорію середнього поля для модельного потенціала (28). Задля простоти викладу розглянемо спочатку односортну систему. Лише плавний хвіст дає внесок у густину потенціальної енергії:

$$e^P(\mathbf{r}_1, t) \stackrel{\text{df}}{=} \langle \frac{1}{2} \phi^t(r_{12}) \rangle_{\mathbf{v}_1 x_2}^2 = \langle \frac{1}{2} \phi^t(r_{12}) \rangle_{\mathbf{r}_2}^{n_2}. \quad (82)$$

Після другого знака рівності вказано, що для визначення e^P достатньо лише двочастинкової координатної функції розподілу n_2 .

У роботі [19] при виведенні рівняння для e^P суміші (в границі Каца) використано наближення КВТ-I (49). В результаті, густина потенціальної енергії є функціоналом густини числа частинок $e^P(\mathbf{r}_1, t) = e^P(\mathbf{r}_1|n)$ і при виведенні рівняння переносу для неї використовується рівняння неперервності. Такий шлях не є загальним, бо в наближенні КВТ-III, вираз (51), e^P стає функціонально залежати також і від β^P , $e^P(\mathbf{r}_1, t) = e^P(\mathbf{r}_1|n, \beta^P)$, рівняння для якого не відоме. Навпаки, рівняння для β^P має виводитися з рівняння переносу для e^P з використанням співвідношення:

$$\partial_t e^P(\mathbf{r}_1, t) = \int d\mathbf{r}' \left[\frac{\delta e^P(\mathbf{r}_1|n, \beta^P)}{\delta n(\mathbf{r}', t)} \partial_t n(\mathbf{r}', t) + \frac{\delta e^P(\mathbf{r}_1|n, \beta^P)}{\delta \beta^P(\mathbf{r}', t)} \partial_t \beta^P(\mathbf{r}', t) \right]. \quad (83)$$

Тому послідовніше стартувати з означення e^P і з рівняння для f_2 (чи n_2), а ту чи іншу функціональну гіпотезу використовувати вже у кінцевому рівнянні. У випадку потенціала $\phi^{\text{hs}} + \phi^t$, рівняння для f_2 має вигляд:

$$\partial_t f_2(x_1, x_2) = [L_1^0 + L_2^0 + \bar{T}_-(12) + \Theta_{12}] f_2(x_1, x_2) + \int dx_3 [\bar{T}_-(13) + \Theta_{13} + \bar{T}_-(23) + \Theta_{23}] f_3(x_1, x_2, x_3), \quad (84)$$

де $L_i^0 = -\mathbf{v}_i \cdot \nabla_i$, а оператори \bar{T}_- і Θ походять від взаємодій ϕ^{hs} та ϕ^t , відповідно [32, 33]. Можна показати [3, 32, 33], що кінцевий результат має вигляд:

$$\partial_t e^P + \nabla_1 \cdot \mathbf{J}_{e^P}^k = s_{e^P}^r, \quad (85)$$

де $\mathbf{J}_{e^P}^k(\mathbf{r}_1, t) \stackrel{\text{df}}{=} \langle \mathbf{v}_1 \frac{1}{2} \phi^t(r_{12}) \rangle_{\mathbf{v}_1 x_2}^2$ — кінетичний потік e^P , а $s_{e^P}^r(\mathbf{r}_1, t) \stackrel{\text{df}}{=} \langle \mathbf{v}_{12} \cdot \hat{r}_{12} \frac{1}{2} \phi^t(r_{12}) \rangle_{\mathbf{v}_1 x_2}^2$ — джерело густини потенціальної енергії, яке виникає лише завдяки тому, що молекулярна характеристика густини e^P , тобто $\frac{1}{2} \phi^t(r_{12})$, залежить від просторових координат (це відзначено верхнім індексом r у позначенні цього джерела). Як бачимо,

обидві ці величини виражаються через f_2 , а саме рівняння (85) — точно.

При нехтуванні кореляціями швидкостей (48) потік стає суто конвективним $\mathbf{J}_{e^P}^k = \mathbf{V} e^P$ і не дає внеску в повний потік тепла, а отже і в коефіцієнт теплопровідності [22]; джерело виражається через \bar{n}_2 :

$$s_{e^P}^r(\mathbf{r}_1, t) = \langle [\mathbf{V}(\mathbf{r}_1, t) - \mathbf{V}(\mathbf{r}_2, t)] \cdot \hat{r}_{12} \frac{1}{2} \phi^t(r_{12}) \rangle_{\mathbf{r}_2}^{\bar{n}_2}.$$

Порівнюючи з результатом (67) бачимо, що джерела густин кінетичної та потенціальної енергій компенсують одне одного³: $s_{e^P}^r = -s_{e^k}^{\phi^t}$. Як наслідок, рівняння для повної енергії не має джерела у правій частині

$$\partial_t e^{k+P} + \nabla \cdot [\mathbf{J}_{e^k}^{k+c+\phi^t} + \mathbf{J}_{e^P}^k] = 0, \quad (86)$$

а для внутрішньої енергії воно набуває стандартного вигляду:

$$\partial_t \varepsilon^{k+P} + \nabla \cdot [\mathbf{V} \varepsilon^{k+P} + \mathbf{q}_k^{k+c+\phi^t}] = -\mathbf{p}^{k+c+\phi^t} : \nabla \mathbf{V}^\dagger.$$

У багатосортному випадку, при виведенні рівняння для

$$e^P(\mathbf{r}_1, t) \stackrel{\text{df}}{=} \sum_{i,j=1}^M \langle \frac{1}{2} \phi_{ij}^t(r_{12}) \rangle_{\mathbf{v}_1 x_2}^{2,ij}, \quad (87)$$

слід використовувати рівняння ланцюжка ББГКІ для двочастинкових сортових функцій розподілу:

$$\begin{aligned} \partial_t f_2^{ij}(x_1, x_2) &= [L_1^{0i} + L_2^{0j} + \bar{T}_-^{ij}(12) + \Theta_{12}^{ij}] f_2^{ij}(x_1, x_2) + \\ &+ \sum_{k=1}^M \int dx_3 [\bar{T}_-^{ik}(13) + \Theta_{13}^{ik} + \bar{T}_-^{jk}(23) + \Theta_{23}^{jk}] f_3^{ijk}(x_1, x_2, x_3), \end{aligned}$$

де, для прикладу, $L_1^{0i} = -\mathbf{v}_1 \cdot \nabla_1$. Тут і нижче координати і швидкості з індексом 1 стосуються частинок сорту i , а з індексом 2 — сорту j .

Аналогічно до односортного випадку, лише оператори L_1^0 дають внесок у рівняння переносу:

$$\partial_t e^P + \nabla_1 \cdot \mathbf{J}_{e^P}^k = s_{e^P}^r, \quad (88)$$

де

$$\mathbf{J}_{e^P}^k \stackrel{\text{df}}{=} \sum_{i,j=1}^M \langle \mathbf{v}_1 \frac{1}{2} \phi_{ij}^t(r_{12}) \rangle_{\mathbf{v}_1 x_2}^{2,ij}, \quad s_{e^P}^r \stackrel{\text{df}}{=} \sum_{i,j=1}^M \langle \mathbf{v}_{12} \cdot \hat{r}_{12} \frac{1}{2} \phi_{ij}^t(r_{12}) \rangle_{\mathbf{v}_1 x_2}^{2,ij}$$

³Це саме має місце і для точних виразів для цих джерел, коли не прийнято жодних наближень [3, 32].

— сумарні потік та джерело. У наближенні, коли нехтуються кореляції швидкостей (48), потік можна подати у вигляді конвективної та *дифузійної* частин:

$$\mathbf{J}_{e^p}^k = \mathbf{V}e^p + \mathbf{q}_p^k, \quad \mathbf{q}_p^k = \sum_{i,j=1}^M \mathbf{V}_i^d e_{ij}^p, \quad (89)$$

де $e_{ij}^p \stackrel{\text{df}}{=} \langle \frac{1}{2} \phi_{ij}^t(r_{12}) \rangle_{\mathbf{v}_1 \mathbf{x}_2}^{2,ij}$, а джерело з точністю до знаку тотожне джерелу кінетичної енергії (78). У результаті, рівняння для густини повної енергії збігається за формою з односортним відповідником (86), а для густини внутрішньої енергії воно має додатковий внесок від теплового потоку потенціальної енергії \mathbf{q}_p^k , зумовленого міжсортним рухом:

$$\partial_t \varepsilon^{k+p} + \nabla \cdot [\mathbf{V} \varepsilon^{k+p} + \mathbf{q}_k^{k+c+\phi^t} + \mathbf{q}_p^k] = -\mathbf{P}^{k+c+\phi^t} : \nabla \mathbf{V}^\dagger.$$

У першому наближенні по градієнтах внесок \mathbf{q}_p^k , вираз (89), завдяки своїй дифузійній природі, може містити тільки доданки $\sim \nabla n_i$, а доданків, пропорційних до градієнта температури, не має. Таким чином, він не дає внеску в коефіцієнт теплопровідності.

Наближення KVT-III, завдяки появі параметра β^p , якісно міняє систему рівнянь кінетичної варіаційної теорії, порівняно з попередніми наближеннями. Воно додатково вимагає рівняння для β^p , яке би замикало кінетичні рівняння для одночастинкових функцій розподілу f_1^i . Для цієї мети слід використовувати рівняння переносу для густини потенціальної енергії e^p і співвідношення (83). Цими формальними ознаками KVT-III схожа на кінетичну теорію систем з потенціалом прямокутної ями чи з БС потенціалом. Однак реалізація цієї схеми для неперервного потенціала дещо складніша, оскільки у стані локальної рівноваги при нехтуванні кореляціями швидкостей $s_{e^p}^{r(0)}$ тотожно рівне нулю, не даючи ніякого співвідношення для $\beta^{p(0)}$, як це є у випадку розривних модельних потенціалів. Тому для забезпечення обміну між кінетичною і потенціальною енергіями у роботі [22] теорію розвинуто для *обрізаного* плавного потенціала.

Для наближень KVT-I і KVT-II рівняння для e^p очевидно також дає свій внесок у рівняння для повної енергії, але в цьому випадку, воно ніяк не зв'язує кінетичні рівняння для f_1^i .

6. Підсумки

Ми дослідили поведінку кінетичної теорії для сумішей з багатосортним потенціалом взаємодії у границі гладкого потенціала. По-

рівняно з попереднім розглядом цього питання для односортного плин [9], ми додатково знайшли граничний вигляд рівнянь для гідродинамічних величин: густин потенціальної енергії, імпульсу й кінетичної енергії. Як і в роботах [9,11], виявлено, що інтеграл зіткнень I_i^{MSP} переходить у середньопольовий інтегральний член наближення KVT-III. Додатково з'ясовано, що граничний вигляд рівняння переносу для густини кінетичної енергії не збігається з відповідним рівнянням кінетичної варіаційної теорії як для одно-, так і для кількасортних плинів.

Через це переглянуто виведення цього рівняння переносу KVT і за допомогою аналізу процедури симетризації отримано інший вигляд рівняння переносу, який узгоджується з граничним. Також у рамках кінетичної теорії середнього поля запропоновано включити рівняння переносу для густини потенціальної енергії в загальну схему теорії. Це відносить КТСП в наближенні KVT-III до тих теорій, які оперують поняттям оберненої потенціальної квазітемператури. Хоч, як з'ясувалося, ні потік потенціальної енергії, ні внесок першого порядку по градієнтах від ϕ^t у потік кінетичної енергії не впливають на коефіцієнт теплопровідності, а тому не змінюють статусу числових розрахунків цього коефіцієнта, отриманих у попередніх роботах [16, 20, 22].

А. Доведення теореми 1 (про симетризацію)

Розбивши функцію \mathcal{N} на антисиметричну

$$\mathcal{N}^A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2}[\mathcal{N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \mathcal{N}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)] \quad (90)$$

і симетризовану

$$\mathcal{N}^S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2}[\mathcal{N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \mathcal{N}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)]$$

частини, вихідний інтеграл (61) запишеться відповідно як $B = B^A + B^S$. Симетризований внесок B^S дає джерело s_B (64).

Запишімо внесок B^A , ввівши вектор відносної відстані $\mathbf{s} = \mathbf{r}_{21}$:

$$B^A = \frac{1}{2} \int_{\Omega} d\mathbf{s} \mathcal{S}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 + \mathbf{s}) [\mathcal{N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 + \mathbf{s}) - \mathcal{N}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{s}, \mathbf{r}_1)].$$

Далі, в його другому доданку перейдімо до нової змінної $\mathbf{s}' = -\mathbf{s}$ (при цьому, завдяки своїй симетрії, область Ω переходить сама в себе). Вводячи δ -функції результат запишемо так:

$$B^A = \frac{1}{2} \int_{\Omega} d\mathbf{s} \int d\mathbf{x} \left\{ \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}_1) - \delta(\mathbf{x} - [\mathbf{r}_1 - \mathbf{s}]) \right\} \mathcal{S}(\mathbf{x}, \mathbf{x} + \mathbf{s}) \mathcal{N}(\mathbf{x}, \mathbf{x} + \mathbf{s}),$$

де було також використано симетричність функції \mathcal{S} . Різницю двох δ -функцій подаємо як дивергенцію від інтеграла по параметру:

$$\delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}_1) - \delta(\mathbf{x} - [\mathbf{r}_1 - \mathbf{s}]) = \nabla_1 \cdot \mathbf{s} \int_0^1 d\lambda \delta(\mathbf{x} - [\mathbf{r}_1 - \lambda \mathbf{s}]). \quad (91)$$

Підставляючи це співвідношення у вираз для B^A й інтегруючи по $d\mathbf{x}$ приходимо до вигляду (62)–(64).

В. Доведення теореми 2 (кількасортна система)

Як і в односортному випадку, розбиваємо функцію \mathcal{N}_{ij} на антисиметричну і симетризовану частини, $\mathcal{N}_{ij} = \mathcal{N}_{ij}^A + \mathcal{N}_{ij}^S$:

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_{ij}^A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{2}[\mathcal{N}_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \mathcal{N}_{ji}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)], \\ \mathcal{N}_{ij}^S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{2}[\mathcal{N}_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \mathcal{N}_{ji}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)]. \end{aligned} \quad (92)$$

Тоді, відповідно, інтеграл $B_{ij} = B_{ij}^A + B_{ij}^S$. Сума симетризованих внесків B_{ij}^S дає джерело s_B (73).

Відповідно до розбиття (92), розбиймо B_{ij}^A на дві частини

$$B_{ij}^A(\mathbf{r}_1) = \int_{\Omega_{ij}} d\mathbf{r}_2 \mathcal{S}_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \mathcal{N}_{ij}^A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv B_{ij}^{A,1}(\mathbf{r}_1) + B_{ij}^{A,2}(\mathbf{r}_1),$$

і замість \mathbf{r}_2 введемо вектор відносної відстані $\mathbf{s} = \mathbf{r}_{21}$. Тоді

$$\begin{aligned} B_{ij}^{A,1}(\mathbf{r}_1) &= \frac{1}{2} \int_{\Omega_{ij}} d\mathbf{s} \mathcal{S}_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 + \mathbf{s}) \mathcal{N}_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 + \mathbf{s}), \\ B_{ij}^{A,2}(\mathbf{r}_1) &= -\frac{1}{2} \int_{\Omega_{ij}} d\mathbf{s} \mathcal{S}_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 + \mathbf{s}) \mathcal{N}_{ji}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{s}, \mathbf{r}_1). \end{aligned} \quad (93)$$

Далі внесок B_{ij}^A зручніше розглянути разом із внеском з переставленими індексами B_{ji}^A . Перегрупуймо у них доданки з верхніми індексами (A,1) і (A,2):

$$B_{ij}^A + B_{ji}^A = \underbrace{[B_{ij}^{A,1} + B_{ji}^{A,2}]}_{B_{ij}^{A*}} + \underbrace{[B_{ji}^{A,1} + B_{ij}^{A,2}]}_{B_{ji}^{A*}},$$

де для перегрупованих внесків уведено позначення B^{A*} . Очевидно, що:

$$B^A(\mathbf{r}_1) = \sum_{i,j=1}^M B_{ij}^A(\mathbf{r}_1) = \sum_{i,j=1}^M B_{ij}^{A*}(\mathbf{r}_1).$$

У доданках $B_{ji}^{A,2}$ і $B_{ij}^{A,2}$ переходимо до нової змінної $\mathbf{s}' = -\mathbf{s}$, наприклад:

$$B_{ji}^{A,2}(\mathbf{r}_1) = -\frac{1}{2} \int_{\Omega_{ij}} d\mathbf{s}' \mathcal{S}_{ji}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 - \mathbf{s}') \mathcal{N}_{ij}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{s}', \mathbf{r}_1). \quad (94)$$

При цьому переході область інтегрування Ω_{ji} у $B_{ji}^{A,2}$ переходить в область Ω_{ij} , яка фігурує в $B_{ij}^{A,1}$. (Те саме має місце і при маніпуляціях з другим внеском $B_{ji}^{A,*}$.) Переставмо у (94) біля \mathcal{S}_{ji} аргументи й індекси, використовуючи її симетричність. Тоді

$$B_{ji}^{A,2}(\mathbf{r}_1) = -\frac{1}{2} \int_{\Omega_{ij}} d\mathbf{s} \mathcal{S}_{ij}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{s}, \mathbf{r}_1) \mathcal{N}_{ij}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{s}, \mathbf{r}_1).$$

Об'єднуючи його з виразом (93) і, вводячи δ -функції, результат для B_{ij}^{A*} запишемо так:

$$B_{ij}^{A*} = \frac{1}{2} \int_{\Omega_{ij}} d\mathbf{s} \int d\mathbf{x} \left\{ \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}_1) - \delta(\mathbf{x} - [\mathbf{r}_1 - \mathbf{s}]) \right\} \mathcal{S}_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{x} + \mathbf{s}) \mathcal{N}_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{x} + \mathbf{s}).$$

За допомогою виразу (91) і наступного інтегрування отримаємо:

$$B_{ij}^{A*}(\mathbf{r}_1) = \nabla_1 \cdot \frac{1}{2} \int_{\Omega_{ij}} d\mathbf{s} \mathbf{s} \int_0^1 d\lambda \mathcal{S}_{ij}(\mathbf{r}_{1\lambda}, \mathbf{r}_{2\lambda}) \mathcal{N}_{ij}(\mathbf{r}_{1\lambda}, \mathbf{r}_{2\lambda}).$$

Аналогічно і для B_{ji}^{A*} . У сумі отримуємо $-\nabla_1 \cdot \mathbf{J}_B$, вираз (72).

С. Розрахунок $\mathbf{q}_k^{\phi^t(1)}$

У виразі (68) для $\mathbf{q}_k^{\phi^t}$ проводиться усереднення лише по просторових конфігураціях, тому при розкладі по градієнтах у методі Чепмена-Енскога [2,3] вираз для $\mathbf{q}_k^{\phi^t}$ розкладається *лише по нелокальності* (з формальним параметром δ):

$$\mathbf{q}_k^{\phi^t} = \delta \mathbf{q}_k^{\phi^t(1)} + \delta^2 \mathbf{q}_k^{\phi^t(2)} + \dots$$

Завдяки різниці $\mathbf{V}(\mathbf{r}_{1\lambda}) - \mathbf{V}(\mathbf{r}_1)$ у виразі (68) для $\mathbf{q}_k^{\phi^t}$ слідує, що він не має нульового внеску: $\mathbf{q}_k^{\phi^t(0)} \equiv 0$. $\mathbf{q}_k^{\phi^t(1)}$ визначає внесок у коефіцієнт теплопровідності.

Шукаючи його, у розкладі для n_2 по нелокальності

$$n_2(\mathbf{r}_{1\lambda}, \mathbf{r}_{2\lambda}, t) = n_2^{(0)} + \delta n_2^{(1)} + \dots = n(\mathbf{r}_1) n(\mathbf{r}_1) g_2^{(0)}(r_{12}) + \dots$$

слід, завдяки тій же різниці, залишити лише головний внесок $n_2^{(0)}$, а внески з градієнтами — відкинути. Підставляючи його і розклад для $\mathbf{V}(\mathbf{r}_{1\lambda}, t)$

$$\mathbf{V}(\mathbf{r}_1 - \lambda \mathbf{s}, t) = \mathbf{V}(\mathbf{r}_1, t) + \delta(-\lambda \mathbf{s}) \cdot \nabla_1 \mathbf{V}(\mathbf{r}_1, t) + \dots,$$

отримаємо:

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_k^{\phi^t(1)} &= -\frac{1}{2} \int_{s>\sigma^0} d\mathbf{s} s \hat{s} \phi^t(s) n_2^{(0)}(s) \cdot \int_0^1 d\lambda (-\lambda \mathbf{s}) \cdot \nabla_1 \mathbf{V}(\mathbf{r}_1, t) \\ &= -\frac{1}{2} \left(-\frac{1}{2}\right) \int_{s>\sigma^0} d\mathbf{s} n_2^{(0)}(s) \phi^t(s) \mathbf{s} \hat{s} \mathbf{s} : \nabla_1 \mathbf{V}(\mathbf{r}_1, t) = \\ &= 0. \end{aligned}$$

Нуль отримується після інтегрування по орієнтаціях $d\hat{s}$ завдяки непарності по \hat{s} підінтегральної функції.

Література

1. Enskog D. Kinetische Theorie der Wärmeleitung Reibung und Selbstdiffusion in gewissen verdichteten Gasen und Flüssigkeiten. // Svenska Vetenskapsakad. Handl., 1922, vol. 63, p. 4.
2. Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов, Москва, Изд. иностр. лит., 1960, 510 с.
3. Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. Москва, Мир, 1976, 554 с.
4. Van Beijeren H., Ernst M.H. The modified Enskog equation. // Physica (Utrecht), 1973, vol. 68, No 3, p. 437–456.
5. Van Beijeren H., Ernst M.H. The modified Enskog equation for mixtures. // Physica (Utrecht), 1973, vol. 70, p. 225–242.
6. Davis H.T., Rice S.A., Sengers J.V. On the kinetic theory of dense fluids. IX. The fluid of rigid spheres with a square-well attraction. // J. Chem. Phys., 1961, vol. 35, No 6, p. 2210–2233.
7. Karkheck J., van Beijeren H., de Schepper I., Stell G. Kinetic theory and H theorem for a dense square-well fluid. // Phys. Rev. A, 1985, vol. 32, No 4, p. 2517–2520.
8. Van Beijeren H., Karkheck J., Sengers J.V. Nonequilibrium temperature and bulk viscosity for a dense fluid of square-well molecules. // Phys. Rev. A, 1988, vol. 37, No 6, p. 2247–2250.
9. Токарчук М.В., Омелян И.П. К кинетической теории процессов переноса в плотных газах. Препринт Ин-та теор. физики АН УССР, ИТФ–87–152Р, Киев, 1987, 36 с.
10. Токарчук М.В., Омелян И.П. Кинетическое уравнение для плотных систем с многоступенчатым межчастичным потенциалом. H -теорема. Препринт Ин-та теор. физики АН УССР, ИТФ–89–49Р, Киев, 1989, 40 с.
11. Токарчук М.В., Омелян И.П. Модельні кінетичні рівняння для густих газів і рідин. // Укр. фіз. журн., 1990, т. 35, No 8, с. 1255–1261.
12. Omelyan I.P., Tokarchuk M.V. Kinetic equation for liquids with a multistep potential of interaction. H -theorem. // Physica A, 1996, vol. 234, p. 89–107.
13. Tokarchuk M.V., Omelyan I.P., Kobryn A.E. Kinetic equation for liquids with a multistep potential of interaction: Calculation of transport coefficients. // Phys. Rev. E, 2000, vol. 62, No 6, p. 8021–8036.
14. Rice S.A., Allnatt A.R. On the kinetic theory of dense fluids. VI. Singlet distribution function for rigid spheres with an attractive potential. // J. Chem. Phys., 1961, vol. 34, No 6, p. 2144–2155.
15. Vogelsang R., Hoheisel C. Rice-Allnatt theory: Comparison of calculated shear-viscosity and thermal-conductivity coefficients with molecular-dynamic results. // Phys. Rev. A, 1989, vol. 39, No 12, p. 6391–6396.
16. Karkheck J., Stell G. Kinetic mean-field theories. // J. Chem. Phys., 1981, vol. 75, No 3, p. 1475–1487.
17. Stell G., Karkheck J., van Beijeren H. Kinetic mean-field theories: Results of energy constraint in maximizing entropy. // J. Chem. Phys., 1983, vol. 79, No 6, p. 3166–3167.
18. Karkheck J., Stell G. Maximization of entropy, kinetic equations, and irreversible thermodynamics. // Phys. Rev. A, 1982, vol. 25, No 6, p. 3302–3327.
19. Karkheck J., Martina E., Stell G. Kinetic variational theory for mixtures: Kac-tail limit. // Phys. Rev. A, 1982, vol. 25, No 6, p. 3328–3334.
20. Dyer K.M., Pettitt B.M., Stell G. Systematic investigation of theories of transport in the Lennard-Jones fluid. // J. Chem. Phys., 2007, vol. 126, 034502, 9 p.
21. Morioka S. Phenomenological viscous factor in the nonequilibrium distribution function for liquids. // Phys. Rev. E, 2005, vol. 72, 051203, 7 p.
22. Karkheck J., Stell G., Xu J. Transport theory for the Lennard-Jones dense fluid. // J. Chem. Phys., 1988, vol. 89, No 9, p. 5829–5833.
23. Tokarchuk M.V., Humenyuk Y.A. Hydrodynamic equations for dense fluid mixtures with multistep interaction between particles.

- // *Condens. Matter Phys.*, 2007, vol. 10, No 2(50), p. 151–163.
24. Токарчук М.В., Гуменюк Й.А. Виведення рівнянь гідродинаміки для густих сумішей газів зі сходинковою взаємодією між частинками. / Препринт ІФКС НАН України, ІСМР-04-09U, Львів, 2004, 26 с.
 25. Leegwater J.A., van Beijeren H., Michels P.J. Linear kinetic theory of the square-well fluid. // *J. Phys.: Condens. Matter*, 1989, vol. 1, No 1, p. 237–255.
 26. Зубарев Д.Н., Морозов В.Г. Формулировка граничных условий к цепочке Боголюбова с учетом локальных законов сохранения. // *Теор. мат. физ.*, 1984, т. 60, No 2, с. 270–279.
 27. Зубарев Д.Н., Морозов В.Г., Омелян И.П., Токарчук М.В. Объединение кинетического и гидродинамического подходов в теории плотных газов и жидкостей. / Препринт Ин-та теор. физики АН УССР, ИТФ-88-102Р, Киев, 1988, 25 с.
 28. Leegwater J.A. Kinetic theory of Lennard-Jones fluids. // *J. Chem. Phys.*, 1991, vol. 95, No 11, p. 8346–8356.
 29. Dufty J.W., Mo K.C., Gubbins K.E. Models for self-diffusion in the square well fluid. // *J. Chem. Phys.*, 1991, vol. 94, No 4, p. 3132–3140.
 30. Garland G.E., Dufty J.W. Bound state contributions to transport coefficients. // *J. Chem. Phys.*, 1991, vol. 95, No 4, p. 2702–2716.
 31. Силян В.П. Введение в кинетическую теорию газов, Москва, Наука, 1971, 331 с.
 32. Гуменюк Й.А., Токарчук М.В. Ланцюжок рівнянь переносу гідродинамічного типу для системи частинок з гладкою центральною взаємодією. / Препринт ІФКС НАН України, ІСМР-06-24U, Львів, 2006, 57 с.
 33. Гуменюк Й.А., Токарчук М.В. Ланцюжок гідродинамічних рівнянь переносу для системи твердих кульок. / Препринт ІФКС НАН України, ІСМР-07-20U, Львів, 2007, 54 с.

CONDENSED MATTER PHYSICS

The journal **Condensed Matter Physics** is founded in 1993 and published by Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine.

AIMS AND SCOPE: The journal **Condensed Matter Physics** contains research and review articles in the field of statistical mechanics and condensed matter theory. The main attention is paid to physics of solid, liquid and amorphous systems, phase equilibria and phase transitions, thermal, structural, electric, magnetic and optical properties of condensed matter. *Condensed Matter Physics* is published quarterly.

ABSTRACTED/INDEXED IN:

- Chemical Abstract Service, Current Contents/Physical, Chemical&Earth Sciences
 - ISI Science Citation Index-Expanded, ISI Alerting Services
 - INSPEC
 - Elsevier Bibliographic Databases (EMBASE, EMNursing, Compendex, GEOBASE, Scopus)
 - “Referativnyi Zhurnal”
 - “Dzherelo”
-

EDITOR IN CHIEF: Ihor Yukhnovskii

EDITORIAL BOARD: T. Arimitsu, *Tsukuba*; J.-P. Badiali, *Paris*; B. Berche, *Nancy*; T. Bryk, *Lviv*; J.-M. Caillol, *Orsay*; C. von Ferber, *Freiburg*; R. Folk, *Linz*; D. Henderson, *Provo*; F. Hirata, *Okazaki*; Yu. Holovatch, *Lviv*; M. Holovko, *Lviv*; O. Ivankiv, *Lviv*; W. Janke, *Leipzig*; M. Korynevskii, *Lviv*; Yu. Kozitsky, *Lublin*; M. Kozlovskii, *Lviv*; H. Krienke, *Regensburg*; R. Levitskii, *Lviv*; V. Morozov, *Moscow*; I. Mryglod, *Lviv*; O. Patsahan (Assistant Editor), *Lviv*; N. Plakida, *Dubna*; G. Röpke, *Rostock*; I. Stasyuk (Associate Editor), *Lviv*; M. Tokarchuk, *Lviv*; I. Vakarchuk, *Lviv*; M. Vavruk, *Lviv*; A. Zagorodny, *Kyiv*

CONTACT INFORMATION:

Institute for Condensed Matter Physics
of the National Academy of Sciences of Ukraine
1 Svientsitskii Str., 79011 Lviv, Ukraine
Tel: +38(032)2760908; Fax: +38(032)2761978
E-mail: cmp@icmp.lviv.ua <http://www.icmp.lviv.ua>
