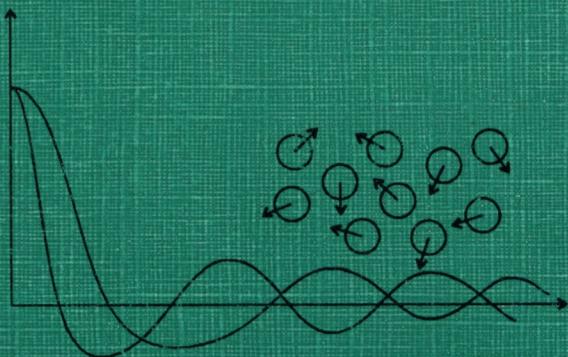




Н.В.Бриллиантов
О.П.Ревокатов

Молекулярная динамика неупорядоченных сред



Издательство
Московского
университета

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В.Ломоносова

Н.В.Бриллиантов, О.П.Ревокатов

**Молекулярная
динамика
неупорядоченных сред**

Издательство Московского университета
1996

ББК 22.3

Б 87

УДК 532.7

Р е ц е н з е н т ы :

**член-корреспондент Российской Академии наук А.Р.Хохлов,
доктор физико-математических наук В.В.Толмачев**

**Печатается по постановлению Редакционно-издательского совета
Московского университета**

Бриллиантов Н.В., Ревокатов О.П.

**Б 87 Молекулярная динамика неупорядоченных сред: Учебное
пособие. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1996. – 160с.**

ISBN 5-211-03671-9

**В книге изложены методы описания молекулярного теплового
движения в неупорядоченных средах и способы расчета временных
корреляционных функций и кинетических коэффициентов для плот-
ных газов, простых жидкостей и растворов, в том числе для воды
и водных растворов электролитов и биополимеров. Рассматривается
влияние на броуновскую динамику электростатических взаимодей-
ствий и межфазного обмена. Значительная часть книги представляет
собой изложение результатов, полученных авторами.**

**Для студентов, аспирантов и научных работников, занимаю-
щихся молекулярной физикой, биофизикой, физической химией.**

077(02)-96-заказное

ББК 22.3

**©Московский государственный
университет, 1996**

ISBN 5-211-03671-9

Оглавление

Предисловие	6
Часть I. Методы описания молекулярного движения в неупорядоченных средах	7
Глава 1. Временные корреляционные функции и спектральные плотности молекулярного движения	7
§1. Неупорядоченные среды. Различные виды молекулярного движения в неупорядоченных средах	7
§2. Основные временные корреляционные функции молекулярного движения в неупорядоченных средах	8
Глава 2. Связь спектральной плотности молекулярного движения с экспериментально измеряемыми величинами. Флуктуационно диссиpационная теорема	15
§1. Функция отклика и ее связь с временными корреляционными функциями	15
1.1. Определение функции отклика и комплексной восприимчивости	15
1.2. Физический смысл действительной и мнимой частей комплексной восприимчивости, их связь	17
§2. Флуктуационно-диссиpационная теорема	20
2.1. Связь комплексной восприимчивости и спектральной плотности молекулярных флуктуаций	20
2.2. Примеры использования ФДТ	24
2.3. Экспериментальные методы измерения спектральных плотностей молекулярного движения	25
Глава 3. Основные методы вычисления временных корреляционных функций молекулярного движения в неупорядоченных средах	27
§1. Метод молекулярной динамики	28
§2. Модельный и стохастический подходы	29
§3. Стохастический подход. Уравнение Ланжевена.	30
3.1. Флуктуационно-диссиpационные соотношения для уравнения Ланжевена	31
3.2. Временные корреляционные функции для уравнения Ланжевена	33
§4. Уравнение Фоккера-Планка	34
4.1. Вывод уравнения Фоккера-Планка. Сопряженное уравнение	36
4.2. Связь уравнений Фоккера-Планка и Ланжевена. Проблема интерпретации уравнений	38
§5. Безмодельный подход. Обобщенное уравнение Ланжевена	40

5.1. Вывод обобщенного уравнения Ланжевена. Проекционные операторы	41
5.2. Представление цепных дробей Мори	47
§6. Вычисление временных корреляционных функций в безмодельном подходе	50
6.1. Метод обрыва цепной дроби	50
6.2. Метод модельной функции памяти	53
§7. Времена корреляции и коэффициенты поступательной и вращательной диффузии	55
§8. Функции корреляции и времена корреляции ориентации молекулы	58
Часть II. Особенности молекулярного движения в различных неупорядоченных средах	64
Глава 4. Молекулярное движение и временные корреляционные функции в газах	64
§1. Простейшие модели. M - и J -диффузия	64
§2. Модель твердых шероховатых сфер	70
2.1. Оператор Лиувилля для системы твердых сфер	71
2.2. Приближение некоррелированных последовательных бинарных соударений	73
2.3. Микроскопическая модель бинарных соударений. Шероховатые сферы	74
2.4. Вычисление корреляционных функций в приближении некоррелированных последовательных бинарных соударений (НПБС)	78
Глава 5. Молекулярное движение в жидкостях и растворах	82
§1. Модель твердых сфер и молекулярное движение в жидкостях и плотных газах	83
§2. Модель динамических локальных структур в жидкости ..	88
§3. Коллективные движения в жидкости и обобщенно-гидродинамический подход	94
3.1. Коллективные движения и эволюция структурных функций	95
3.2. "Длинные хвосты" корреляционных функций	97
3.3. Вязкоупругость жидкости и обобщенно-гидродинамический подход	99
§4. Молекулярное движение в воде и водных растворах	101
4.1. Молекулярное движение в воде	101
4.2. Молекулярное движение в растворах электролитов ...	103
§5. Гидродинамический подход к описанию долговременной динамики в растворах	107
5.1. Уравнение Навье–Стокса. Граничные условия	107

5.2. Вычисление коэффициентов трения. Формулы Стокса и их обобщение	110
5.3. Микроскопические модели граничных условий	113
 Глава 6. Влияние электростатических взаимодействий на броуновскую динамику в растворах	115
§1. Уравнения Хаббарда–Онзагера и коэффициенты вращательного и поступательного трения ионов и полярных молекул	116
§2. Влияние электростатических взаимодействий с растворителем на вращательную динамику заряженных макромолекул	123
§3. Броуновское движение в растворах макромолекул с электростатическим взаимодействием	128
3.1. Коэффициенты диффузии для малых и больших интервалов времени	128
3.2. Расчет концентрационной зависимости коэффициента диффузии	130
3.3. Особенности концентрационной зависимости коэффициента вращательной диффузии	135
 Глава 7. Временные корреляционные функции для систем с межфазным обменом. Взаимовлияние различных форм теплового движения	137
§1. Временные корреляционные функции для систем с обменом	139
1.1. Кинетическое уравнение для процесса обмена	139
1.2. Расчет корреляционных функций в системах с обменом	140
1.3. Примеры корреляционных функций для систем с обменом	144
§2. Кинетика активационных межфазных переходов. Среднее время жизни в фазе	146
 Задачи	153
Литература	155

Предисловие

Книга написана по материалам спецкурса физического факультета Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова. В основе спецкурса – опыт экспериментальной и теоретической работы Лаборатории молекулярной динамики неупорядоченных сред, в которой на протяжении многих лет ведется изучение теплового движения молекул в плотных газах, в жидкостях и растворах, в аморфных телах. Значительная часть исследований посвящена биологически важным неупорядоченным средам, таким, как вода и водные растворы электролитов, включая растворы аминокислот и биополимеров. В этих системах исключительно важную роль играют электростатические взаимодействия между молекулами и процессы межфазного обмена. В книге подробно рассматривается влияние указанных эффектов на характер теплового движения.

В первой части объясняются основные понятия, вводится современный язык корреляционных функций и спектров. Обсуждается связь молекулярных характеристик и величин, измеряемых с помощью экспериментальных методов, таких как ЯМР, диэлектрическая спектроскопия, светорассеяние или нейтронное рассеяние и др. Также рассматриваются основы современных теоретических методов описания молекулярного теплового движения. Основная цель первой части книги – дать доступное и достаточно полное изложение основных идей этой области физики. Поэтому авторы старались приводить в тексте ссылки не на оригинальные работы, а на издания, где обсуждаемые вопросы излагаются более систематически и подробно.

Во второй части книги рассматриваются конкретные модели неупорядоченных сред и применение общих методов расчета к конкретным системам. Эта часть в значительной степени основана на оригинальных результатах авторов; здесь приводится и более детальная библиография. Материал изложен в естественной последовательности, соответствующей возрастающей роли коллективных движений в одночастичной динамике, минимальной для модельной системы твердых сфер и определяющей для ассоциированных жидкостей типа воды и водных растворов. Взаимосвязь индивидуальных и коллективных движений рассматривается в книге в рамках концепции динамических локальных структур.

Авторам приятно отметить значительный вклад в развитие этой области советских (российских) физиков и физико-химиков таких, как Я.И.Френкель, О.Я.Самойлов, И.З.Фишер и др.

В настоящее время кинетическая теория жидкости еще далека от завершения, и эта книга – наш посильный вклад в ее развитие.

ЧАСТЬ I

МЕТОДЫ ОПИСАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СРЕДАХ

ГЛАВА 1

ВРЕМЕННЫЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПЛОТНОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ

§1. НЕУПОРЯДОЧЕННЫЕ СРЕДЫ. РАЗЛИЧНЫЕ ВИДЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СРЕДАХ

Неупорядоченные среды, о которых будет идти речь ниже, это главным образом структурно-неупорядоченные среды, т.е. среды, в которых отсутствует дальний порядок в расположении атомов и молекул. К ним относятся газы, жидкости, аморфные тела, стекла, растворы, в том числе растворы макромолекул (полимеров, биополимеров и т.д.), пористые среды и некоторые другие системы.

Если структуру упорядоченных сред (кристаллов) можно полностью описать, задав ограниченный набор структурных параметров, например набор базисных векторов, то структура неупорядоченных сред может быть описана лишь с определенной степенью полноты при помощи структурных корреляционных функций: парной, тройной и т.д. В термодинамическом пределе этот набор включает, вообще говоря, бесконечное число функций. Интерес для приложений, однако, представляют лишь парные и тройные корреляционные функции.

Неупорядоченные среды отличаются от упорядоченных значительно большим разнообразием различных видов теплового движения. Так, молекулярное движение в газах сильно отличается от молекулярного движения в плотных жидкостях, которое, в свою очередь, существенно иное, чем в аморфных телах или в поверхностных пленках. Особенно интересным оказывается возможность сосуществования, взаимного влияния и взаимопревращения различных форм молекулярного движения в неупорядоченных средах. Например, в жидкостях, состоящих из компактных, квазисферических молекул типа SF_6 , поступательное движение имеет обычный "жидкостный" характер с "отскоком назад" при соударениях, а вращательное движение газоподобно и качественно не отличается от движения в разреженном газе. Другой пример – растворы биополимеров. Внутри белковой

глобулы молекулярное тепловое движение подобно движению в кристаллических и аморфных телах. Сама же глобула совершает в растворе броуновское движение, а молекулы воды, адсорбированные на поверхности глобулы, принимают участие в двух видах движения: в броуновском, вместе с глобулой, и в "поверхностном", характерном для молекул в сорбционном слое. Если принять во внимание, что адсорбированные и объемные молекулы раствора пребывают в непрерывном обмене, можно прийти к выводу, что все виды молекулярного движения в такого рода неупорядоченных средах тесно связаны друг с другом и оказывают взаимное влияние друг на друга.

Эта важная особенность молекулярного движения должна учитываться в любом последовательном подходе к описанию молекулярной динамики в неупорядоченных средах.

§2. ОСНОВНЫЕ ВРЕМЕННЫЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СРЕДАХ

Наиболее полную информацию о характере теплового движения молекул в неупорядоченных средах можно получить с помощью спектральных методов исследования, таких, как ядерный магнитный резонанс (ЯМР), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), рассеяние света, рассеяние тепловых нейтронов, диэлектрическая спектроскопия и др., в которых, по сути дела, проводят измерение спектральной плотности тепловых молекулярных флуктуаций [1, 2]. Последние определяют следующим образом. Пусть $A(t)$ – некоторая молекулярная величина; например, это может быть скорость молекулы, ее угловая скорость или их функции. Пусть $\langle A(t) \rangle$ – среднее по ансамблю значение этой величины. Тогда среднее значение переменной $a(t) = A(t) - \langle A(t) \rangle$, очевидно, равно нулю.

Тем не менее, мгновенное значение $a(t)$ отлично от нуля вследствие тепловых флуктуаций. Рассмотрим теперь реализацию $a(t)$ на временном интервале $(-T, T)$ и периодически продолжим эту реализацию на всю временную ось, получив тем самым периодический процесс. Мы предполагаем, что при достаточно больших T замена реального процесса $a(t)$ периодическим не приведет к заметным ошибкам. Представим теперь $a(t)$ как сумму гармонических колебаний с набором частот, которые определяются с помощью обычного разложения в ряд Фурье функции $a(t)$:

$$a(t) = \sum_{k=1}^{\infty} (A_k \cos(\omega_k t) + B_k \sin(\omega_k t)), \quad (1.1a)$$

где $\omega_k = \frac{2\pi}{2T} k$;

$$A_k = \frac{1}{T} \int_{-T}^T a(t) \cos(\omega_k t) dt; \quad (1.16)$$

$$B_k = \frac{1}{T} \int_{-T}^T a(t) \sin(\omega_k t) dt. \quad (1.1b)$$

Соотношение (1.1) можно также записать, переходя к комплексным амплитудам:

$$a(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} C_k \exp(i\omega_k t), \quad (1.2a)$$

$$C_k = \frac{1}{2T} \int_{-T}^T a(t) \exp(-i\omega_k t) dt. \quad (1.2b)$$

Таким образом, случайная флюктуация $a(t)$ заменяется набором случайных амплитуд C_k . Так как $\langle a(t) \rangle = 0$, случайные амплитуды не могут служить характеристиками этого процесса, потому что $\langle C_k \rangle$ также равны нулю. Величинами, характеризующими спектральные свойства флюктуирующей переменной $a(t)$, могут служить величины $\langle C_k C_{k'} \rangle = \langle C_k^* C_{k'} \rangle = \langle |C(\omega_k)|^2 \rangle$, которые определяют спектральную плотность гармоники на частоте ω_k . Тогда средняя плотность флюктуации переменной $a(t)$ в спектральном диапазоне $(\omega, \omega + \Delta\omega)$ может быть представлена в виде

$$P_a(\omega) \Delta\omega = \sum_{\omega < \omega_k < \omega + \Delta\omega} \langle |C(\omega_k)|^2 \rangle \simeq \langle |C(\omega)|^2 \rangle \frac{\Delta\omega}{\pi/T}, \quad (1.3)$$

где $\pi/T = \omega_{k+1} - \omega_k$ и $\Delta\omega/(\pi/T)$ – число гармоник в частотном диапазоне $\Delta\omega$. Переходя к пределу $T \rightarrow \infty$, $\omega_{k+1} - \omega_k = (\pi/T) \rightarrow 0$ (для устранения неопределенности, связанной с выбором T), приходим к определению спектральной плотности флюктуаций на частоте ω :

$$P_a(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} (T/\pi) \langle |C(\omega)|^2 \rangle. \quad (1.4)$$

Указанный переход в (1.4) при $T \rightarrow \infty$ отвечает переходу от "линейчатого" частотного спектра флюктуаций к непрерывному. Физический смысл $P_a(\omega)$ следующий: эта функция показывает, как мощность молекулярных тепловых флюктуаций в системе распределена по различным частотам. На рис.1 показана спектральная плотность флюктуации ориентации молекул в различных неупорядоченных средах. Так, например, при одной и той же температуре спектральная

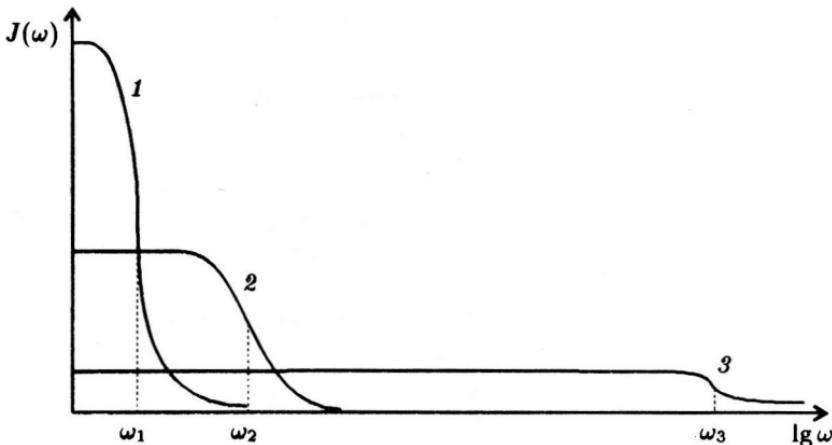


Рис. 1. Спектральная плотность флюктуаций ориентации молекул в различных системах: 1 — коллективные движения в жидкых кристаллах, 2 — макромолекулы в растворах, 3 — объемная вода.
 $\omega_1 \ll \omega_2 \ll \omega_3$

плотность флюктуации ориентации для чистой воды распределена равномерно вплоть до частот порядка 10^{13} Гц, тогда как для флюктуаций ориентации макромолекул в растворах она остается постоянной лишь до частот 10^8 Гц.

Используя определение (1.3), можно показать, что спектральные плотности флюктуаций могут быть также выражены через так называемые временные корреляционные функции молекулярных переменных. Действительно, согласно (1.2) и (1.3) имеем

$$\begin{aligned}
 P_a(\omega) &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{T}{\pi} \left(\frac{1}{2T} \right)^2 \left\langle \int_{-T}^T a(t) \exp(-i\omega t) dt \int_{-T}^T a(t') \exp(i\omega t') dt' \right\rangle = \\
 &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{4\pi T} \int_{-T}^T dt \int_{-T}^T \exp(i\omega(t' - t)) \langle a(t)a(t') \rangle dt' = \\
 &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{4\pi T} \int_{-T}^T dt \int_{-T}^T \exp(i\omega(t' - t)) K_a(t - t') dt'. \quad (1.5)
 \end{aligned}$$

Выражение $\langle a(t)a(t') \rangle$ в соотношении (1.5) определяет степень корреляции флюктуаций молекулярной переменной $a(t)$ в моменты времени t и t' и носит название временной корреляционной функции. Для этой функции мы ввели обозначение $K_a(t - t')$ и учли, что в равновесной системе корреляционная функция может зависеть лишь от

разности времен $(t - t')$. Более того, так как отсутствует выделенное направление времени, эта функция зависит лишь от модуля $|(t - t')|$, т.е. является четной функцией. Вводя переменную $\tau = (t - t')$, перепишем (1.5) в виде

$$P_a(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{4\pi T} \int_{-T}^T dt \int_{-T-t}^{T-t} \exp(i\omega\tau) K_a(\tau) d\tau. \quad (1.6)$$

Если τ_a – некоторое характерное время (время корреляции переменной $a(t)$) и $K_a(t - t') = 0$ при $t - t' \gg \tau_a$, то вклад в интеграл по переменной τ в (1.6) будет давать только узкую область $-\tau_a \leq \tau \leq \tau_a$. Поэтому при $T \rightarrow \infty$ пределы интегрирования по $d\tau$ можно заменить на $-\infty$ и $+\infty$, при этом интегрирование по dt дает множитель $2T$. В результате получаем

$$P_a(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\omega t) K_a(t) dt. \quad (1.7)$$

Таким образом, мы видим, что спектральная плотность флюктуаций молекулярной переменной $P_a(\omega)$ на частоте ω равна фурье-образу от временной корреляционной функции этих флюктуаций $K_a(t)$ [3–5]. Соотношение (1.7), которое также носит название теоремы Винера–Хинчина, доказывается более строго в специальной литературе по случайнм процессам.

Временные корреляционные функции наряду со спектральными плотностями молекулярного движения служат основными понятиями при описании теплового молекулярного движения в неупорядоченных средах. Простейшими и вместе с тем наиболее важными являются следующие временные корреляционные функции [1, 2]:

$$K_V(t) = \langle \vec{V}(0)\vec{V}(t) \rangle, \quad (1.8)$$

$$K_\Omega(t) = \langle \vec{\Omega}(0)\vec{\Omega}(t) \rangle, \quad (1.9)$$

$$K_u(t) = \langle \vec{u}(0)\vec{u}(t) \rangle. \quad (1.10)$$

Здесь $\vec{V}(t)$ – скорость молекулы в момент времени t , $\vec{\Omega}(t)$ – ее угловая скорость, $\vec{u}(t)$ – единичный вектор, "вмороженный" в молекулу и определяющий ее ориентацию (это, например, может быть вектор, направленный по оси симметрии молекулы). Угловые скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение, проведенное по равновесному ансамблю молекул. Корреляционные функции (1.8) – (1.10) называются соответственно корреляционными функциями скорости, угловой скорости, ориентации молекулы (рис.2).

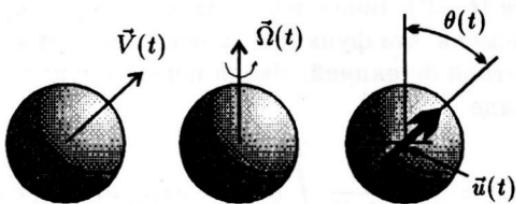


Рис. 2. Вектор скорости, угловой скорости и ориентации молекулы

Заметим, что указанные величины обладают важным свойством: с одной стороны, они описывают движение отдельной молекулы (ее скорость, угловую скорость, ориентацию), с другой – они характеризуют движение молекулы "в среднем" и, таким образом, являются также характеристикой той среды, в которой происходит это движение.

Временные корреляционные функции имеют важный физический смысл: по временной зависимости этих функций можно судить о характере теплового движения в среде. Например, если движение молекулы полностью хаотично, как в разреженном газе, корреляционная функция скорости $K_V(t)$ будет экспоненциально затухающей с характерным временем порядка среднего времени между соударениями. Если характер движения близок к колебательному (как в кристаллах), будут наблюдаться ярко выраженные осцилляции. В плотной жидкости $K_V(t)$ тоже знакопеременная, с сильно демпфированными осцилляциями, свидетельствующими о так называемом "эффекте клетки", когда молекула "отскакивает назад" после соударений (рис.3). Поэтому структура неупорядоченной среды непосредственно проявляется в характере временной зависимости корреляционных функций.

Корреляционные функции могут описывать одновременно и структуру среды, и ее молекулярную динамику. К таким функциям относится функция корреляции плотности числа частиц в единице объема Ван-Хова $G(r, t)$ [4, 6 – 8], которая представляется суммой собственной $G_s(r, t)$ и несобственной $G_d(r, t)$ частей:

$$G(r, t) = G_s(r, t) + G_d(r, t), \quad (1.11)$$

$$G_s(r, t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t) + \vec{r}_i(0)) \right\rangle, \quad (1.12)$$

$$G_d(r, t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \delta((\vec{r} - \vec{r}_j(t) + \vec{r}_i(0))) \right\rangle. \quad (1.13)$$

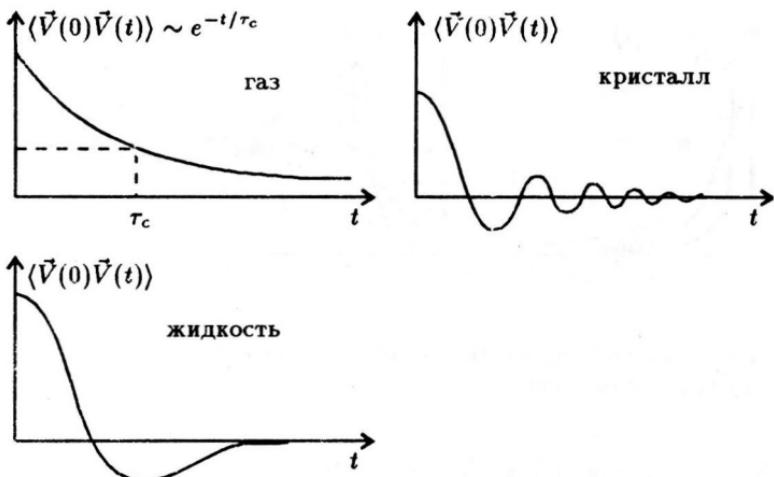


Рис. 3. Корреляционная функция скорости для различных сред

Здесь $\vec{r}_i(t)$ – радиус-вектор центра масс i -й молекулы в момент времени t , N – количество частиц в системе, $\delta(\vec{r})$ – дельта-функция. Заметим, что при $t = 0$ и $t = \infty$

$$G_s(r, t=0) = \delta(r), \quad G_s(r, t=\infty) = 1/V, \quad (1.14)$$

$$G_d(r, t=0) = ng_2(r), \quad G_d(r, t=\infty) = n, \quad (1.15)$$

где V – объем системы, $n = N/V$ – плотность числа частиц, $g_2(r)$ – парная корреляционная функция, определяющая вероятность нахождения частицы на расстоянии r от некоторой выбранной частицы. Последняя функция характеризует равновесную структуру среды. Таким образом, собственная часть функции Ван-Хова описывает движение в среде отдельной частицы (рис.4, а), тогда как несобственная часть – динамику "размывания" локальной структуры вследствие теплового движения (рис.4, б).

Пространственные фурье-образы этих функций называются соответственно собственной и несобственной промежуточной функцией рассеяния:

$$F_s(k, t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle \exp(i\vec{k}(\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0))) \rangle, \quad (1.16)$$

$$F_d(k, t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \langle \exp(i\vec{k}(\vec{r}_j(t) - \vec{r}_i(0))) \rangle. \quad (1.17)$$

Заметим, что $F(k, t) = F_s(k, t) + F_d(k, t)$ представляет собой времен-

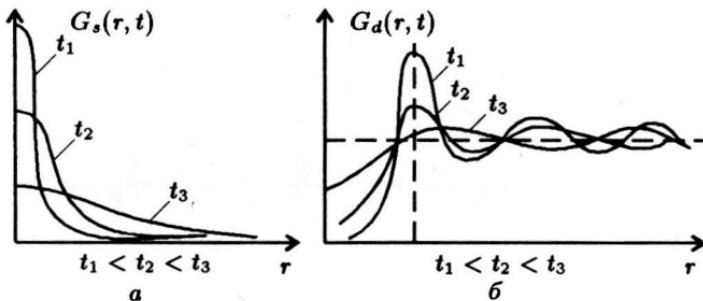


Рис. 4. Временная эволюция собственной и несобственной функций Ван-Хова

ную корреляционную функцию переменной $a_k(t)$,

$$a_k(t) = (N)^{-1/2} \sum_{i=1}^N \exp \left(i \vec{k}(\vec{r}_i(t)) \right), \quad (1.18)$$

которая описывает флуктуацию плотности числа частиц в системе с волновым вектором \vec{k} .

Иногда рассматривают более сложные, многовременные корреляционные функции, например $\langle \vec{V}(t_1) \cdot \vec{V}(t_2) \cdot \vec{V}(t_3) \cdot \vec{V}(t_4) \rangle$, или кросскорреляционные, определяющие корреляцию между поступательным и вращательным движением, например $\langle \vec{V}(t_1) \tilde{\Omega}(t_2) \rangle$, и др.

Как уже отмечалось выше, в эксперименте измеряются величины, связанные со спектральной плотностью молекулярных флуктуаций. Рассмотрим теперь эту связь подробнее [1].

ГЛАВА 2

СВЯЗЬ СПЕКТРАЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО ИЗМЕРЯЕМЫМИ ВЕЛИЧИНАМИ. ФЛУКТУАЦИОННО-ДИССИПАЦИОННАЯ ТЕОРЕМА

Как следует из предыдущего рассмотрения, тепловое движение молекул в неупорядоченных средах может быть описано либо с помощью временных корреляционных функций, либо с помощью спектральных плотностей молекулярных флюктуаций, которые связаны друг с другом преобразованием Фурье.

Как можно экспериментально исследовать спектральную плотность молекулярного движения? Ответ на этот вопрос представляется почти очевидным. Действительно, воздействуя на исследуемую систему некоторым возмущением с заданным спектром (подавая сигнал на "вход" системы), можно смотреть за ее частотным откликом ("выходным" сигналом) на указанное возмущение. При этом часть спектра входного сигнала, которая находится в резонансе с собственными частотами системы, будет поглощаться значительно интенсивнее нерезонансной части возмущающего сигнала. В результате "выходной" спектр, промодулированный спектром внутренних движений, и будет служить "слепком" спектра молекулярных флюктуаций в системе (рис.5).

Строгая формулировка указанной связи входного спектра, выходного спектра и спектральной плотности молекулярных флюктуаций устанавливается флюктуационно-диссиационной теоремой, к изложению которой мы сейчас переходим, определив предварительно функцию отклика, ключевую в теории линейного отклика.

§1. ФУНКЦИЯ ОТКЛИКА И ЕЕ СВЯЗЬ С ВРЕМЕННЫМИ КОРРЕЛЯЦИОННЫМИ ФУНКЦИЯМИ

1.1. Определение функции отклика и комплексной восприимчивости

Пусть внешнее воздействие на исследуемую систему осуществляется каким-либо внешним полем, например электрическим, $E(r, t)$. Энергию взаимодействия (гамильтониан взаимодействия) системы с внешним полем можно записать в виде



Рис. 5. Схема преобразования спектра

$$H' = - \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \vec{E}(\vec{r}_i, t) = - \int \vec{P}(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}, t) d\vec{r}, \quad (2.1)$$

где p_i – дипольный момент i -й молекулы, N – число молекул в системе,

$$\vec{P}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad - \quad (2.2)$$

поляризация в точке с радиусом-вектором \vec{r} , $\int d\vec{r}$ означает интегрирование по всему объему системы. Аналогично можно записать гамильтониан для случая взаимодействия с магнитным полем. В общем случае энергию взаимодействия с внешним полем, или, как принято говорить, гамильтониана возмущения H' , можно записать в виде

$$H' = - \int B(\vec{r}) F(\vec{r}, t) dr, \quad (2.3)$$

где B – некоторая характеристика системы (дипольный момент, магнитный момент и т.д.), которая связана с внешним полем $F(\vec{r}, t)$. Величина B может быть также оператором (например, оператором ядерного, электронного спина). Полный гамильтониан системы является суммой невозмущенного гамильтониана H и гамильтониана возмущения H' :

$$H_0 = H + H'. \quad (2.4)$$

Пусть внешнее поле действует на систему через величину B , но при этом нас интересует изменение некоторой другой величины A . Пусть среднее значение A в невозмущенной системе равно нулю, т.е. $\langle A \rangle = 0$. При "включении" возмущения H' среднее значение этой величины становится отличным от нуля и выражается соотношением

$$\langle A(\vec{r}, t) \rangle = \int_{-\infty}^t dt' \int d\vec{r}' \Phi_{AB}(\vec{r} - \vec{r}'; t - t') F(\vec{r}', t'). \quad (2.5)$$

Функция $\Phi_{AB}(\vec{r}, \vec{r}'; t, t')$ в (2.5) называется функцией отклика. Она определяет степень воздействия внешнего поля F на переменную A .

через переменную B и показывает, как поле в точке \vec{r}' в момент времени t' влияет на переменную A в точке \vec{r} в момент времени t . Если исследуемая система однородна (нет выделенных точек) и стационарна (нет выделенного момента времени), то функция отклика зависит только от разности аргументов $t - t'$ и $\vec{r} - \vec{r}'$. Это условие однородности и стационарности использовано в соотношении (2.5). Рассмотрим отклик системы на внешнее воздействие, представляющее собой гармоническую функцию пространственных и временных координат:

$$F(\vec{r}, t) = F_{k\omega} \exp(i(\omega t - \vec{k}\vec{r})), \quad (2.6)$$

где $F_{k\omega}$ – комплексная амплитуда для гармоники с волновым вектором k и частотой ω . Представив $F(\vec{r}', t')$ в виде

$$F(\vec{r}', t') = F_{k\omega} \exp(i(\omega t - \vec{k}\vec{r})) \exp(-i[\omega(t - t') - \vec{k}(\vec{r} - \vec{r}')]) \quad (2.7)$$

и подставляя (2.7) в (2.5), получим

$$\langle A(\vec{r}, t) \rangle = \chi_{AB}(k, \omega) F_{k\omega} \exp(i(\omega t - \vec{k}\vec{r})), \quad (2.8)$$

где

$$\chi_{AB}(k, \omega) = \int_0^\infty dt \int d\vec{r} \Phi_{AB}(\vec{r}, t) \exp(-i(\omega t - \vec{k}\vec{r})). \quad (2.9)$$

Как следует из соотношений (2.8), (2.9), в случае гармонического воздействия на систему ее отклик также гармонический. При этом если комплексная амплитуда возмущения равна $F_{k\omega}$, то комплексная амплитуда отклика будет $\chi_{AB}(k, \omega) F_{k\omega}$. В качестве примера можно привести отклик системы на переменное электрическое поле $E_\omega \exp(i\omega t)$. Отклик системы – поляризация среды – будет также гармонической функцией с амплитудой $P_\omega = \kappa(\omega) E_\omega$. Здесь $\kappa(\omega)$ – частотно-зависимая поляризуемость среды.

1.2. Физический смысл действительной и мнимой частей комплексной восприимчивости, их связь

Заметим, что восприимчивость $\chi_{AB}(k, \omega)$ – комплексная величина. Поэтому, если на систему действует только косинусоидальный гармонический сигнал $F_{k\omega} \cos(\omega t - \vec{k}\vec{r})$, отклик системы будет состоять из суммы косинусоидального и синусоидального сигналов:

$$\langle A(\vec{r}, t) \rangle = F_{k\omega} \{ \chi'_{AB}(k, \omega) \cos(\omega t - \vec{k}\vec{r}) + \chi''_{AB}(k, \omega) \sin(\omega t - \vec{k}\vec{r}) \}; \quad (2.10)$$

здесь

$$\chi_{AB}(k, \omega) = \chi'_{AB}(k, \omega) + i\chi''_{AB}(k, \omega). \quad (2.11)$$

Таким образом, действительная часть восприимчивости $\chi'_{AB}(k, \omega)$ определяет амплитуду той составляющей отклика, фаза которой совпадает с фазой внешнего воздействия, а минимая часть $\chi''_{AB}(k, \omega)$ – амплитуду составляющей, сдвинутой по фазе на $\pi/2$. Соотношение (2.10) легко доказывается. Из определения $\chi_{AB}(k, \omega)$, (2.9), соотношения $\exp(ix) = \cos x + i \sin x$, четности $\cos x$ и нечетности $\sin x$ следует

$$\chi'_{AB}(k, \omega) = \chi'_{AB}(-k, -\omega), \quad (2.12)$$

$$\chi''_{AB}(k, \omega) = -\chi''_{AB}(-k, -\omega), \quad (2.13)$$

$$\chi^*_{AB}(k, \omega) = \chi_{AB}(-k, -\omega). \quad (2.14)$$

Косинусоидальный сигнал внешнего воздействия можно записать в виде

$$F(\vec{r}, t) = F_{k\omega} \cos(\omega t - \vec{k}\vec{r}) = F_{k\omega} \left[\frac{1}{2} e^{i(\omega t - \vec{k}\vec{r})} + \frac{1}{2} e^{-i(\omega t - \vec{k}\vec{r})} \right]. \quad (2.15)$$

Поэтому, согласно определению $\chi_{AB}(k, \omega)$, получим для косинусоидального воздействия

$$\langle A(\vec{r}, t) \rangle = \chi_{AB}(k, \omega) F_{k\omega} \frac{1}{2} e^{i(\omega t - \vec{k}\vec{r})} + \chi_{AB}(-k, -\omega) F_{k\omega} \frac{1}{2} e^{-i(\omega t - \vec{k}\vec{r})}. \quad (2.16)$$

Представляя в (2.16) $\chi_{AB}(k, \omega)$ в виде (2.11) и учитывая соотношения четности, (2.12), (2.13), получим

$$\begin{aligned} \langle A(\vec{r}, t) \rangle &= \chi'_{AB}(k, \omega) \left(\frac{1}{2} e^{i(\omega t - \vec{k}\vec{r})} + \frac{1}{2} e^{-i(\omega t - \vec{k}\vec{r})} \right) F_{k\omega} + \\ &+ \chi''_{AB}(k, \omega) \left(\frac{1}{2} e^{i(\omega t - \vec{k}\vec{r})} - \frac{1}{2} e^{-i(\omega t - \vec{k}\vec{r})} \right) F_{k\omega}. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Соотношение (2.17) тождественно соотношению (2.10). Здесь $\chi_{AB}(k, \omega)$ определяет, как принято говорить, дисперсию, а $\chi''_{AB}(k, \omega)$ – поглощение исследуемой системой энергии внешнего воздействия. Действительно, в полном гамильтониане

$$H_0 = H + H' = H - \int B(\vec{r}) F(\vec{r}, t) d\vec{r} \quad (2.18)$$

невозмущенная часть гамильтониана H не зависит от времени, поэтому поглощаемая в единицу времени энергия $Q(k, \omega)$ будет пропорциональна производной по времени от H' . Для гармонического сигнала следует провести усреднение поглощаемой мощности за период, равный $2\pi/\omega$, поэтому получаем

$$Q(k, \omega) = \frac{1}{T} \int_0^T dt \langle \partial H' / \partial t \rangle = \frac{1}{2\pi/\omega} \int_0^{2\pi/\omega} dt \int \langle B(\vec{r}, t) \rangle (-\partial F(\vec{r}, t) / \partial t) d\vec{r}. \quad (2.19)$$

Для гармонического сигнала вида (2.15) имеем

$$-\frac{\partial F(\vec{r}, t)}{\partial t} = \omega F_{k\omega} \sin(\omega t - \vec{k}\vec{r}), \quad (2.20)$$

а для $\langle B(\vec{r}, t) \rangle$ согласно (2.10) можно записать

$$\langle B(\vec{r}, t) \rangle = F_{k\omega} \{ \chi'_{BB}(k, \omega) \cos(\omega t - \vec{k}\vec{r}) + \chi''_{BB}(k, \omega) \sin(\omega t - \vec{k}\vec{r}) \}. \quad (2.21)$$

Подставляя (2.21) и (2.20) в (2.19) и проводя интегрирование по периоду гармонического колебания, получим, что неравный нулю вклад дает лишь квадратичный по $\sin(\omega t - \vec{k}\vec{r})$ член. Пространственное интегрирование дает объем системы V . В результате получаем соотношение

$$Q(k, \omega) = V \frac{\omega}{2} \chi''_{BB}(k, \omega) F_{k\omega}^2. \quad (2.22)$$

Таким образом, мнимая часть функции отклика определяет поглощение системой. Действительная и мнимая части функции отклика (дисперсия и поглощение) тесно друг с другом связаны. Их связь устанавливается соотношениями Крамерса–Кронига:

$$\chi'_{AB}(k, \omega) - \chi'_{AB}(k, \infty) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\chi''_{AB}(k, \omega')}{\omega' - \omega}, \quad (2.23a)$$

$$\chi''_{AB}(k, \omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\chi'_{AB}(k, \omega') - \chi'_{AB}(k, \infty)}{\omega' - \omega}. \quad (2.23b)$$

Соотношения (2.33), в которых имеется в виду главное значение интеграла, легко доказать, используя аналитичность комплексной функции $\chi_{AB}(k, \omega)$.

Рассмотрим теперь вопрос о том, как функция отклика связана с молекулярными величинами. Напомним, что согласно (2.5) функция отклика характеризует меру воздействия внешнего поля $F(\vec{r}, t)$ на молекулярную переменную A через молекулярную переменную B .

Очевидно, что если величины A и B никак не связаны между собой, то $\langle A \rangle = 0$ как в отсутствие возмущающего поля, так и при его наличии. Поэтому для того, чтобы при воздействии на систему поля $F(\vec{r}, t)$, связанного с переменной $B(\vec{r})$, создавалось отличное от нуля значение переменной $A(\vec{r})$, должна существовать какая-то связь этих величин в точках \vec{r} и \vec{r}' в моменты времени t и t' .

Следовательно, представляется разумным предположить, что функция отклика $\chi_{AB}(k, \omega)$ выражается через корреляционную функцию $\langle A(\vec{r}, t)B(\vec{r}', t') \rangle$. Ниже мы рассмотрим строгое доказательство указанной связи, которая выражается флюктуационно-диссипационной теоремой.

§2. ФЛУКТУАЦИОННО-ДИССИПАЦИОННАЯ ТЕОРЕМА

2.1. Связь комплексной восприимчивости и спектральной плотности молекулярных флюктуаций

Предположим для простоты, что возмущение, действующее на систему, однородно, и опустим пространственные аргументы у величин A и B . Матрица плотности системы $\hat{\rho}$ подчиняется следующему уравнению движения:

$$-i\hbar \frac{d\hat{\rho}}{dt} = [\hat{H}, \hat{\rho}] = [\hat{H}_0, \hat{\rho}] + [\hat{H}', \hat{\rho}], \quad (2.24)$$

где

$$\hat{H}' = -BF(t). \quad (2.25)$$

Рассмотрим теперь отклик системы на внешнее поле $F(t)$ в линейном приближении по полю. Представим матрицу плотности $\hat{\rho}(t)$ в виде суммы

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}_0 + \hat{\rho}'(t), \quad (2.26)$$

где $\hat{\rho}_0$ – равновесная матрица плотности в отсутствие возмущения, $d\hat{\rho}_0/dt = [H_0, \hat{\rho}_0] = 0$, $\hat{\rho}'$ – малая добавка, линейная по внешнему полю $F(t)$. Подставляя (2.25) в (2.24) и опуская квадратичные по полю $F(t)$ члены, получим

$$i\hbar \frac{d\hat{\rho}'}{dt} = [\hat{H}', \hat{\rho}_0] + [\hat{H}_0, \hat{\rho}']. \quad (2.27)$$

Предположим, что поле $F(t)$ отсутствовало при $t = -\infty$, т.е. $\hat{\rho}'(-\infty) = 0$, тогда решением уравнения (2.27) будет

$$\hat{\rho}'(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t e^{-(i/\hbar)\hat{H}_0(t-t')} [\hat{H}'(t')\hat{\rho}_0] e^{(i/\hbar)\hat{H}_0(t-t')} dt'. \quad (2.28)$$

То что (2.28) является решением уравнения (2.27), проверяется непосредственной подстановкой. Для среднего значения переменной A справедливо соотношение

$$\langle A(t) \rangle = \text{Sp}(\hat{\rho}(t)A) = \text{Sp}(\hat{\rho}_0 A) + \text{Sp}(\hat{\rho}'(t)A); \quad (2.29)$$

здесь Sp означает взятие следа матрицы. $\text{Sp}(\hat{\rho}_0 A) = 0$, так как в равновесии $\langle A \rangle = 0$, поэтому, подставляя (2.28) в (2.29), получим

$$\langle A(t) \rangle = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t \text{Sp} (A e^{-(i/\hbar)\hat{H}_0(t-t')} [\hat{H}'(t') \hat{\rho}_0] e^{(i/\hbar)\hat{H}_0(t-t')}) dt'. \quad (2.30)$$

Используя возможность циклической перестановки сомножителей под знаком Sp и учитывая, что в отсутствие возмущения эволюция переменной A определяется соотношением

$$\hat{A}(t - t') = e^{(i/\hbar)\hat{H}_0(t-t')} \hat{A} e^{-(i/\hbar)\hat{H}_0(t-t')}, \quad (2.31)$$

получим, подставляя соотношение (2.25) для $H'(t)$ в (2.30), что

$$\begin{aligned} \langle A(t) \rangle &= -\frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t \text{Sp} (\hat{A}(t-t') \hat{B} \hat{\rho}_0 - \hat{B} \hat{A}(t-t') \hat{\rho}_0) F(t') dt' = \\ &= \int_{-\infty}^t \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{A}(t-t') \hat{B}(0)] \rangle_0 F(t') dt'. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Откуда, согласно определению функции отклика $\Phi(t)$, получаем

$$\Phi_{AB}(t) = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{A}(t) \hat{B}(0)] \rangle_0. \quad (2.33)$$

В соотношениях (2.32), (2.33) выражение $\langle \dots \rangle_0$ означает, что среднее вычисляется по равновесному ансамблю с матрицей плотности $\hat{\rho}_0$. Как следует из (2.31), (2.33), функция отклика выражается через корреляционные функции молекулярных величин в невозмущенной системе. Легко показать, что из соотношения (2.33) вытекает следующее свойство функции отклика:

$$\Phi_{AB}(-t) = \Phi_{AB}(t). \quad (2.34)$$

Действительно,

$$\begin{aligned} \Phi_{AB}(-t) &= \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{A}(-t) \hat{B}(0)] \rangle_0 = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{A}(0) \hat{B}(t)] \rangle_0 = \\ &= -\frac{i}{\hbar} \langle [\hat{B}(t) \hat{A}(0)] \rangle_0 = -\Phi_{AB}(t). \end{aligned} \quad (2.35)$$

Второе равенство в соотношении (2.35) следует из того, что в равновесной системе отсутствует выделенный момент времени. Это позволяет осуществить произвольный временной сдвиг начала отсчета

времени. В (2.35) временные аргументы величин A и B сдвинуты на t при переходе от первого ко второму равенству.

Рассмотрим теперь функцию отклика и ее фурье-образ для случая $A = B$, т.е. функцию $\Phi_{BB}(t)$. Согласно определению

$$\chi_{BB}(\omega) = \int_0^\infty e^{i\omega t} \Phi_{BB}(t) dt = \int_0^\infty e^{i\omega t} \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{B}(t)\hat{B}(0)] \rangle_0 dt, \quad (2.36)$$

поэтому, учитывая, что в соответствии с (2.34) $\Phi_{BB}(-t) = \Phi_{BB}(t)$, проведем замену t на $(-t)$ и получим

$$\chi_{BB}^*(\omega) = \int_0^\infty e^{-i\omega t} \Phi_{BB}(t) dt = - \int_{-\infty}^0 e^{i\omega t} \Phi_{BB}(t) dt. \quad (2.37)$$

Вычитая из (2.36) соотношение (2.37) и имея в виду, что $\chi_{BB} - \chi_{BB}^* = 2i\chi''_{BB}$, приходим к результату

$$\chi''_{BB} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty e^{i\omega t} \frac{1}{\hbar} \langle [\hat{B}(t)\hat{B}(0)] \rangle_0 dt. \quad (2.38)$$

Как следует из (2.38), функция отклика выражается через коммутатор $(1/2)[B(t)B(0)]$. Между тем временные корреляционные функции, которые переходят в обычные классические, в классическом пределе $\hbar \rightarrow 0$ выражаются через антисимметрический коммутатор, т.е.

$$K_B(t) = \frac{1}{2} (\langle \hat{B}(t)\hat{B}(0) \rangle_0 + \langle \hat{B}(0)\hat{B}(t) \rangle_0) = \frac{1}{2} \langle [\hat{B}(t)\hat{B}(0)]_+ \rangle_0 \quad (2.39)$$

при $\hbar \rightarrow 0$, $K_B(t)$ отвечает классической временной корреляционной функции переменной B . В связи с этим представляется интересным найти выражение, связывающее функцию отклика с временной корреляционной функцией $K_B(t)$. Переидем к установлению этого соотношения.

Вычислим корреллятор $\langle B(t)B(0) \rangle$ в базисе собственных функций гамильтониана H_0 , в котором матрица плотности диагональна:

$$\rho_{nm} = \delta_{nm} Q^{-1} e^{-E_n/\kappa T} = \rho_{0n}, \quad (2.40)$$

где $Q = \text{Sp } \hat{\rho}_0$. Оператор $\exp(\pm i\hat{H}_0 t)$ также диагонален в этом базисе:

$$[\exp(\pm i\hat{H}_0 t)]_{nm} = \delta_{nm} e^{(i/\hbar)E_n t}. \quad (2.41)$$

Учитывая (2.40), (2.41), получим

$$\langle \hat{B}(t)\hat{B}(0) \rangle_0 = \text{Sp} (\hat{\rho}_0 e^{(i/\hbar)\hat{H}_0 t} \hat{B} e^{-(i/\hbar)\hat{H}_0 t} \hat{B}) =$$

$$= \sum_{n,m} \rho_{0n} e^{(i/\hbar)E_n t} B_{nm} e^{-(i/\hbar)E_m t} B_{mn} = \sum_{n,m} \rho_{0n} e^{i\omega_{nm} t} B_{nm} B_{mn}, \quad (2.42)$$

где $\omega_{nm} = (E_n - E_m)/\hbar$ – частоты переходов с уровня на уровень.
Аналогично находим, что

$$\langle \hat{B}(0)\hat{B}(t) \rangle_0 = \sum_{n,m} \rho_{0m} e^{i\omega_{nm} t} B_{nm} B_{mn}, \quad (2.43)$$

из (2.42) и (2.43) получим следующие выражения для коммутаторов и антакоммутаторов:

$$\langle [\hat{B}(t)\hat{B}(0)]_{\pm} \rangle_0 = \sum_{n,m} (\rho_{0n} \pm \rho_{0m}) e^{i\omega_{nm} t} B_{nm} B_{mn}. \quad (2.44)$$

Используя соотношение (2.40), легко показать, что

$$\begin{aligned} \rho_{0n} \pm \rho_{0m} &= Q^{-1} (e^{-E_n/\kappa T} \pm e^{-E_m/\kappa T} e^{(E_n - E_m)/\kappa T}) = \\ &= (1 \pm e^{\hbar\omega_{nm}/\kappa T}) \rho_{0n}. \end{aligned} \quad (2.45)$$

Для фурье-образов этих величин имеем

$$\begin{aligned} &\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \langle [\hat{B}(t)\hat{B}(0)]_{\pm} \rangle_0 dt = \\ &= \sum_{n,m} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} (1 \pm e^{\hbar\omega_{nm}/\kappa T}) \rho_{0n} B_{nm} B_{mn} e^{i\omega_{nm} t} dt = \\ &= 2\pi (1 \pm e^{-\hbar\omega/\kappa T}) \sum_{n,m} \rho_{0n} B_{nm} B_{mn}. \end{aligned} \quad (2.46)$$

В (2.46) мы использовали известное соотношение:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} dt = 2\pi\delta(t); \quad (2.47)$$

из (2.46) получаем, учитывая определения (2.38) и (2.39),

$$\chi''_{BB}(\omega) = (2\pi/2\hbar) (1 - e^{-\hbar\omega/\kappa T}) \sum_{n,m} \rho_{0n} B_{nm} B_{mn}, \quad (2.48)$$

$$K_B(\omega) = \pi (1 + e^{-\hbar\omega/\kappa T}) \sum_{n,m} \rho_{0n} B_{nm} B_{mn}. \quad (2.49)$$

Соотношения (2.48), (2.49) позволяют выразить $\chi''_{BB}(\omega)$ через $K_B(\omega)$:

$$\chi''_{BB}(\omega) = \frac{1}{\hbar} \tanh \left(\frac{\hbar\omega}{2\kappa T} \right) K_B(\omega). \quad (2.50)$$

В результате, используя (2.22), получим для поглощаемой мощности

$$Q(k, \omega) = \frac{V\omega}{2\hbar} \tanh \left(\frac{\hbar\omega}{2\kappa T} \right) K_B(\omega) F_{k\omega}^2. \quad (2.51)$$

Соотношение (2.51) и есть знаменитая флюктуационно-диссипационная теорема (ФДТ), которая связывает поглощение (диссипацию) со спектральной плотностью молекулярных флюктуаций в системе.

В классическом пределе, $\hbar \rightarrow 0$, получим

$$\chi''_{BB}(\omega) = \frac{\omega}{2\kappa T} K_B^{cl}(\omega), \quad (2.52)$$

где $K_B^{cl}(\omega)$ – классическая спектральная плотность флюктуаций.

Указанные соотношения легко обобщаются на случай, когда внешнее поле не однородно.

2.2. Примеры использования ФДТ

Рассмотрим конкретный пример использования флюктуационно-диссипационной теоремы – поглощение системой молекулярных диполей электромагнитного излучения. В этом случае гамильтониан возмущения будет равен

$$H' = -\vec{E}\vec{P} = EP_{||}, \quad (2.53)$$

где \vec{E} – внешнее электрическое поле, \vec{P} – вектор поляризации молекулярной системы, $P_{||}$ – его составляющая вдоль направления электрического поля. Восприимчивость единицы объема $\chi_{PP}(\omega)/V$ – поляризуемость среды $\kappa(\omega)$ – связана с (комплексной) диэлектрической проницаемостью известным соотношением:

$$\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi\kappa(\omega). \quad (2.54)$$

Поэтому согласно ФДТ для мнимой части $\epsilon''(\omega)$ имеем

$$\epsilon''(\omega) = 4\pi \frac{\omega}{2\kappa T} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \langle P_{||}(t)P_{||}(0) \rangle_0 dt. \quad (2.55)$$

В (2.55) усреднение проводится по равновесной системе, в которой все направления равноправны. Следовательно, выбирая ось OZ в направлении поля, можно написать

$$\begin{aligned}\langle P_{\parallel}(t)P_{\parallel}(0)\rangle_0 &= \langle P_z(t)P_z(0)\rangle_0 = \langle P_x(t)P_x(0)\rangle_0 = \\ &= \langle P_y(t)P_y(0)\rangle_0 = \frac{1}{3}\langle \vec{P}(t)\vec{P}(0)\rangle_0.\end{aligned}\quad (2.56)$$

Предположим, что рассматриваемая система – разреженный газ, состоящий из дипольных молекул, так что

$$\vec{P}(t) = \sum_{i=1}^N \vec{p}_i(t) = \mu \sum_{i=1}^N \vec{u}_i(t), \quad (2.57)$$

где μ – величина дипольного момента, $\vec{u}_i(t)$ – единичный вектор в направлении дипольного момента i -й молекулы. В случае разреженного газа можно пренебречь корреляцией в ориентациях соседних молекул, тогда

$$\langle \vec{P}_i(t)\vec{P}_j(0)\rangle_0 = \delta_{ij}\mu^2\langle \vec{u}_i(t)\vec{u}_j(0)\rangle_0. \quad (2.58)$$

Учитывая соотношения (2.56) – (2.58), получим

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{2\pi\omega}{3\kappa T}\mu^2 n \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t}\langle \vec{u}(t)\vec{u}(0)\rangle_0 dt, \quad (2.59)$$

где $n = N/V$ – число молекул в единице объема. Таким образом, для мощности электромагнитного излучения, поглощаемого газом дипольных молекул в единице объема (в классическом пределе), получим, учитывая (2.51) и (2.54),

$$Q(\omega)/V = \left(\frac{2\pi\omega}{3\kappa T}\mu^2 n K_u(\omega) \right) I(\omega), \quad (2.60)$$

где $I(\omega) = E_{\omega}^2/8\pi$ – мощность падающего излучения в единице объема, $K_u(t)$ – функция корреляции ориентации молекул (см. (1.10)).

Совершенно аналогично можно рассмотреть поглощение СВЧ-излучения системой магнитных диполей (спинов).

Таким образом, ФДТ позволяет исследовать спектральную плотность молекулярного движения (а следовательно, и соответствующие временные корреляционные функции), измеряя спектр поглощения какого-либо внешнего воздействия.

2.3. Экспериментальные методы измерения спектральных плотностей молекулярного движения

Следуя обзору Берне и Харла [1], приведем таблицу, в которой показано, с помощью каких экспериментальных методов определяются те или иные корреляционные функции, измеряемые в эксперименте.

Таблица 1

Экспериментальный метод	Характеристика молекулы или системы молекул	Временная корреляционная функция, отвечающая экспериментальному методу
Инфракрасное поглощение, диэлектрическая релаксация	$\vec{u}(t)$ – единичный вектор, жестко связанный с молекулой	$K_u(t) = \langle \vec{u}(t)\vec{u}(0) \rangle$
Рамановское рассеяние, деполяризация флуоресценции	$\vec{u}(t)$ – единичный вектор, жестко связанный с молекулой	$\langle P_2[\vec{u}(t)\vec{u}(0)] \rangle$, $P_2(x)$ – полином Лежандра 2-го порядка
Измерение времени ЯМР-релаксации T_1, T_2 для спин-вращательного механизма релаксации	$\vec{J}(t)$ – момент импульса молекулы относительно центра масс	$K_J(t) = \langle \vec{J}(t)\vec{J}(0) \rangle$
Мёссбауэрская спектроскопия	\vec{r}_i – положение i -го атома	$F_s(t) = \frac{1}{N} \sum_i \langle a_i^*(0)a_i(t) \rangle$, $a_i(t) = \exp(i\vec{k}\vec{r}_i)$
Упругое и неупругое рассеяние нейтронов	\vec{r}_i – положение i -го атома	$F_s(t) = \frac{1}{N} \sum_i \langle a_i^*(0)a_i(t) \rangle$, $F = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle a_i^*(0)a_j(t) \rangle$, $a_i(t) = \exp(i\vec{k}\vec{r}_i)$
Брэллюэновское рассеяние света (поляризованное рассеяние)	α_i^I – след тензора поляризуемости i -й молекулы, $\alpha_i^I = \alpha_i^{xx} + \alpha_i^{yy} + \alpha_i^{zz}$	$\frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle a_i^*(0)a_j(t) \rangle$, $a_i(t) = \alpha_i^I(t) \exp(i\vec{k}\vec{r}_i)$
Брэллюэновское рассеяние света (деполяризованное рассеяние)	α_i^{xy} – недиагональный элемент тензора поляризуемости молекулы	$N^{-1} \sum_{i,j} \langle B_i^*(0)B_j(t) \rangle$, $B_i(t) = \alpha_i^{xy}(t) \exp(i\vec{k}\vec{r}_i)$

В табл.1 тензор поляризуемости молекулы $\hat{\alpha}_i(t)$ определяет значение ее дипольного момента \vec{P}_i во внешнем поле \vec{E} согласно соотношению $\vec{P}_i = \hat{\alpha}_i(t)\vec{E}$.

Часто возникает необходимость решения "обратной" задачи: прогнозирование спектрального отклика системы на внешнее воздействие. Согласно ФДТ для этого необходимо вычислить временные корреляционные функции молекулярных переменных в этой системе. Рассмотрим теперь, каким образом могут быть теоретически найдены временные корреляционные функции молекулярного движения в неупорядоченных средах.

ГЛАВА 3

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ ВРЕМЕННЫХ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СРЕДАХ

Как отмечалось в предыдущей главе, спектральную плотность (спектры) молекулярного движения и отвечающие им временные корреляционные функции можно определять в различных экспериментах. Одна из важных задач физики конденсированных сред – разработка методов теоретического вычисления этих величин. Рассмотрим основные подходы к построению теории молекулярного движения в неупорядоченных средах.

Одним из наиболее мощных является метод машинного эксперимента, или метод молекулярной динамики, в котором на основе численного решения уравнений движения Ньютона прослеживаются траектории для целого ансамбля частиц. Несмотря на то что число частиц в ансамбле часто не превосходит 1000, результаты численного моделирования дают достаточно точные значения для многих экспериментально измеряемых характеристик системы. В следующем параграфе обсуждаются основные идеи этого метода, его возможности и области применения.

Однако, несмотря на большие возможности численного эксперимента, этот метод не позволяет получить общих соотношений для описания поведения системы. Каждый раз при изменении каких-либо параметров необходимо вновь проводить вычисления. В связи с этим помимо метода машинного моделирования развивались и другие теоретические методы, в которых из полной системы выделяется отдельная частица (группа частиц), в то время как все остальные рассматриваются как среда, в которой происходит движение выделенной частицы. При этом возможны следующие подходы.

1. На основе физических представлений вводится наглядная "физическая" модель среды. Ниже мы будем называть такой подход "модельным".

2. В основе другого подхода используется представление о среде как об источнике внешнего случайного воздействия на частицу. Статистические свойства последнего выбираются исходя из удобства и простоты математической модели случайного процесса. Такой подход мы будем называть "стохастическим".

3. Наконец, возможен "безмодельный" подход, в котором разделение динамических переменных частицы и среды производится в общих уравнениях движения с помощью так называемого проекционного оператора. В этом случае получаемые строгие кинетические

уравнения, однако, достаточно сложны и для практического использования требуют тех или иных приближений. Тем не менее безмодельный подход дает возможность получить ряд общих соотношений, подобных ФДТ, установить немеханический характер случайной силы, действующей на частицу со стороны среды, определить связь функции памяти с корреляционной функцией случайной силы и т.д.

Рассмотрим подробнее каждый из указанных выше подходов.

§1. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Метод молекулярной динамики, или машинный эксперимент, основан на численном решении уравнений Ньютона для частиц, входящих в изучаемую систему:

$$dr_{\alpha i}/dt = V_{\alpha i}, \quad (3.1a)$$

$$dV_{\alpha i}/dt = a_{\alpha i} = m^{-1} \sum_{i,j} F_{\alpha ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j), \quad (3.1b)$$

где i, j – номера частиц, а индекс α отвечает декартовым координатам, $\alpha = x, y, z$. Дифференциальные уравнения заменяются конечно-разностными путем разбиения временной шкалы на интервалы Δt . Часто при вычислениях используют следующий алгоритм, который мы приведем для x -компоненты декартовых координат молекулы. Предполагая, что координаты всех молекул $\vec{x}_i^{(n-1)}$ заданы в момент времени t_{n-1} , а в момент времени t_n заданы координаты, скорости и ускорения всех частиц $\vec{x}_i^n, V_i^n, a_i^n$, для координат в момент времени t_{n+1} получим

$$\vec{x}_i^{n+1} = \vec{x}_i^{n-1} + 2\Delta t V_i^n. \quad (3.2)$$

Подставляя полученные из (3.2) величины \vec{x}_i^{n+1} в соотношения (3.1), можно вычислить ускорения частиц \vec{a}_i^{n+1} . С помощью полученных значений \vec{a}_i^{n+1} определяются уточненные значения координат и скоростей частиц для момента времени t_{n+1} :

$$\vec{V}_i^{n+1} = V_i^n + \frac{1}{2}\Delta t(\vec{a}_i^{n+1} + a_i^n), \quad (3.3a)$$

$$\vec{x}_i^{n+1} = \vec{x}_i^n + \frac{1}{2}\Delta t(\vec{V}_i^{n+1} + V_i^n). \quad (3.3b)$$

Указанная процедура повторяется нужное число раз до тех пор, пока разница между значениями величин при последующих итерациях не станет меньше определенного числа, после чего расчеты проводят для следующего момента времени t_{n+2} и т.д. Координаты, скорости, ускорения частиц во все моменты времени сохраняются в памяти

машины, так что результаты машинного эксперимента представляют собой запись траекторий всех частиц системы. После многократного повторения эксперимента получают ансамбль различных реализаций динамического поведения исследуемой системы.

Наиболее распространенным является машинный эксперимент при "постоянной температуре и объеме", в котором через определенное число шагов контролируется средняя кинетическая энергия в системе. Если наблюдается отклонение от заданного значения, проводится необходимая коррекция скоростей частиц. Используется также машинный эксперимент при "постоянном давлении и температуре" и т.д.

Обрабатывая информацию об ансамбле траекторий частиц, можно определить структурные и динамические характеристики системы, статические n -частичные корреляционные функции, временные корреляционные функции скорости, угловой скорости, ориентации и др. Число частиц в машинном эксперименте N обычно невелико. Оно лежит в интервале 10^2 – 10^4 , однако оказывается, что при решении многих задач система уже из 10^3 частиц ведет себя так же, как и рассматриваемая в термодинамическом пределе. Тем не менее существует ряд задач, для которых машинный эксперимент не позволяет пока получить количественные результаты. К ним относятся, например, кинетика фазовых переходов, когда в коллективные движения вовлечено очень большое число частиц, долговременная динамика конформационных переходов в макромолекулах и др. В этих случаях вычислительной мощности современных ЭВМ оказывается недостаточно.

§2. МОДЕЛЬНЫЙ И СТОХАСТИЧЕСКИЙ ПОДХОДЫ

Как уже отмечалось выше, в основе модельного подхода к описанию кинетики в неупорядоченных средах лежит простая, физически наглядная модель среды, окружающей выбранную частицу. Для объяснения многих экспериментальных зависимостей использовались решеточные, ячеекные модели жидкости, в которых предполагается, что частицу в среде можно представить как свободно перемещающуюся внутри клетки или ячейки, образованной ближайшим окружением. Для описания ориентационной динамики в воде используется модель ограниченных роторов. В этой модели диполь молекулы воды совершает поворотное движение внутри клина с определенным углом раствора. Для описания вращательного и поступательного движения молекул в жидкостях широко используется модель блуждающего осциллятора, в котором частица представляется как обычный или торсионный гармонический осциллятор, погруженный в среду, где он совершает броуновское движение.

Достоинством модельного подхода является то, что он дает простую, наглядную картину молекулярного движения, часто отражающую его наиболее существенные черты. В этом подходе обычно удается получить простые явные выражения для временных корреляционных функций, которые зависят от параметров модели. Исходя из физических соображений часто удается качественно оценить зависимость этих параметров от температуры, плотности и т.д., а значит, и дать соответствующий прогноз для временных корреляционных функций. К недостаткам данного подхода следует отнести значительный произвол в выборе модели, невозможность вычисления модельных параметров из первых принципов и др. Конкретные примеры модельного подхода приводятся в §2 гл.5.

В стохастическом подходе, более общем, но, практически, тоже модельном, среда рассматривается как источник внешней силы, действующей на частицу. Статистические свойства этой силы выбираются из удобства математической модели. В наиболее распространенных математических моделях характер случайной силы предполагается марковским (а часто и гауссовским).

§3. СТОХАСТИЧЕСКИЙ ПОДХОД. УРАВНЕНИЕ ЛАНЖЕВЕНА

Стochasticеский подход рассмотрим для случая, когда наблюдаемой величиной является скорость частицы \vec{V} . Силу \vec{F} , действующую на частицу со стороны среды, представим в виде суммы регулярной составляющей $-\gamma\vec{V}$, которая описывает торможение частицы, и стохастической составляющей $\vec{F}_{\text{сл}}(t)$. Тогда уравнение движения принимает вид

$$m d\vec{V}/dt = \vec{F} = -\gamma\vec{V} + \vec{F}_{\text{сл}}(t). \quad (3.4)$$

Уравнение (3.4) называется уравнением Ланжевена [3–8]. Как следует из уравнения (3.4), действие всех остальных частиц, составляющих среду, определяется коэффициентом трения γ и статистическими свойствами случайной силы $\vec{F}_{\text{сл}}(t)$. При этом предполагается, что

$$\langle \vec{F}_{\text{сл}}(t) \rangle = 0, \quad (3.5)$$

$$\langle \vec{F}_{\text{сл}}(t') \vec{F}_{\text{сл}}(t) \rangle = \Gamma \delta(t - t'). \quad (3.6)$$

Соотношение (3.5) означает, что случайная сила $\vec{F}_{\text{сл}}(t)$ в среднем равна нулю, так как среднее значение полной силы, действующей на частицу, определяется регулярной составляющей, равной $-\gamma\vec{V}$. Соотношение (3.6) означает, что флуктуации случайной силы не коррелируют в разные моменты времени. Такие процессы носят название

δ -коррелированных. Уравнение (3.4), в котором производная скорости определяется величинами, взятыми в тот же момент времени, называется уравнением марковского типа.

3.1. Флуктуационно-диссипационные соотношения для уравнения Ланжевена

После определения статистических свойств случайной силы встает вопрос об интерпретации уравнения Ланжевена, которое представляет собой стохастическое дифференциальное уравнение. Это означает, что оно записано не для конкретной функции $\vec{V}(t)$, а для целого ансамбля различных реализаций функции $\vec{V}(t, E)$, где E – некоторая конкретная реализация, порожденная реализацией случайной силы $\vec{F}_{\text{сл}}(t, E)$. Таким образом, стохастическое дифференциальное уравнение следует понимать как ансамбль обычных дифференциальных уравнений для каждой конкретной реализации E , т.е.

$$m \frac{d\vec{V}(t, E)}{dt} = -\gamma \vec{V}(t, E) + \vec{F}_{\text{сл}}(t, E). \quad (3.7)$$

Статистическое усреднение, обозначаемое символом $\langle \dots \rangle$, отвечающее усреднению, проводимому по всем реализациям. Уравнение Ланжевена (3.4) легко решается:

$$\vec{V}(t) = \vec{V}_0 \exp [-(\gamma/m)t] + \int_0^t d\tau \exp [-(\gamma/m)(t-\tau)] \vec{F}_{\text{сл}}(\tau)/m, \quad (3.8)$$

где \vec{V}_0 – значение скорости при $t = 0$. Проводя усреднение по ансамблю, для которого выполняется условие $\vec{V}(t=0) = \vec{V}_0$, получим

$$\langle \vec{V}(t) \rangle_{V_0} = \vec{V}_0 \exp [-(\gamma/m)t], \quad (3.9)$$

так как $\langle \vec{F}_{\text{сл}}(t) \rangle = 0$. Соотношение (3.9) означает, что если среди многих возможных траекторий выбираются те, для которых $\vec{V}(t=0) = \vec{V}_0$, то средняя скорость для этого ансамбля будет убывать экспоненциально со временем согласно соотношению (3.9) (рис.6). Для среднего квадрата скорости того же ансамбля получим, возводя в квадрат (3.8),

$$\begin{aligned} \langle \vec{V}(t)^2 \rangle_{V_0} &= \vec{V}_0^2 \exp [-(2\gamma/m)t] + \int_0^t \exp [-(\gamma/m)(t-\tau)] d\tau \times \\ &\times \int_0^t \exp [-(\gamma/m)(t-\tau')] \langle \vec{F}_{\text{сл}}(\tau) \vec{F}_{\text{сл}}(\tau') \rangle \frac{1}{m^2} d\tau'. \end{aligned} \quad (3.10)$$

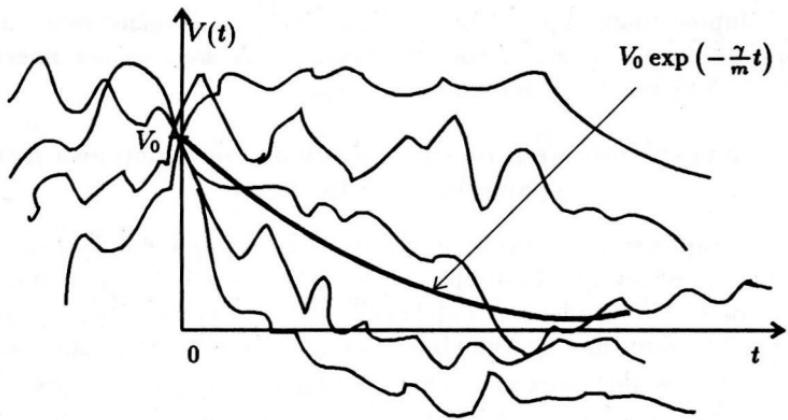


Рис. 6. Временные случайные реализации скорости и их среднее значение

Используя (3.6), будем иметь

$$\begin{aligned} \langle \vec{V}(t)^2 \rangle_{V_0} &= \vec{V}_0^2 \exp [(-2\gamma/m)t] + \\ &+ \exp [(-2\gamma/m)t] \int_0^t \exp [(-\gamma/m)\tau] d\tau \int_0^t \exp [(-\gamma/m)\tau'] \frac{\Gamma}{m^2} \delta(\tau - \tau') d\tau' = \\ &= \vec{V}_0^2 \exp [(-2\gamma/m)t] + \frac{\Gamma}{2\gamma m} [1 - \exp(-2\gamma t/m)]. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Переходя в (3.11) к пределу $t \rightarrow \infty$, получим

$$\langle \vec{V}(t \rightarrow \infty)^2 \rangle_{V_0} = \Gamma / (2\gamma m). \quad (3.12)$$

Как и следовало ожидать, средний квадрат скорости не зависит от начального значения V_0 , так как при $t \rightarrow \infty$ начальное значение полностью "забывается" частицей и она должна находиться в тепловом равновесии с окружающей средой. Средний квадрат ее скорости должен быть равен $3\kappa T/m$, т.е.

$$\langle \vec{V}(t \rightarrow \infty)^2 \rangle_{V_0} = \Gamma / (2\gamma m) = 3\kappa T / m. \quad (3.13)$$

Из соотношения (3.13) следует важный вывод о связи коэффициента трения γ и среднеквадратичной амплитуды флуктуаций случайной силы: $\Gamma = 6\kappa T \gamma$. Это позволяет записать условие (3.6) в виде

$$\langle \vec{F}_{\text{сл}}(t') \vec{F}_{\text{сл}}(t) \rangle = 6\kappa T \gamma \delta(t - t'). \quad (3.14)$$

Это важное соотношение, определяющее коррелятор флуктуаций случайной силы через коэффициент трения и температуру, Кубо

назвал II флуктуационно-диссипационной теоремой. Оно показывает, что при самосогласованном описании динамики системы квадрат флуктуаций амплитуды случайной силы не может быть задан произвольно, а должен определяться на основании флуктуационно-диссипационного соотношения (3.14).

Уравнение, аналогичное уравнению Ланжевена (3.4), может быть записано и для вращательного движения:

$$I d\vec{\Omega} / dt = -\gamma_R \vec{\Omega} + \vec{M}_{\text{сл}}(t), \quad (3.15a)$$

$$\langle \vec{M}_{\text{сл}}(t) \rangle = 0, \quad (3.15b)$$

$$\langle \vec{M}_{\text{сл}}(t') \vec{M}_{\text{сл}}(t) \rangle = 6\kappa T \gamma_R \delta(t - t'), \quad (3.15c)$$

где I – момент инерции частицы, γ_R – коэффициент вращательного трения, $\vec{M}_{\text{сл}}(t)$ – случайный момент сил, действующих на молекулу. Соотношения (3.15) записаны для случая, когда частица представляется собой сферический волчок.

3.2. Временные корреляционные функции для уравнения Ланжевена

Предполагая, что случайная сила (случайный момент сил) в момент времени t не коррелирует с начальным значением скорости (угловой скорости), т.е. $\langle \vec{V}(0) \vec{F}_{\text{сл}}(t) \rangle = 0$, получим, умножая уравнение (3.4) на $\vec{V}(0)$ и проводя усреднение, что

$$m d\langle \vec{V}(0) \vec{V}(t) \rangle / dt = -\gamma \langle \vec{V}(0) \vec{V}(t) \rangle. \quad (3.16)$$

Решая (3.16), найдем корреляционную функцию скорости:

$$\langle \vec{V}(0) \vec{V}(t) \rangle = \langle V(0)^2 \rangle \exp [-(\gamma/m)t] = (3\kappa T/m) \exp(-t/\tau_V), \quad (3.17)$$

где $\tau_V = (\gamma/m)^{-1}$. Аналогичное соотношение получается для корреляционной функции угловой скорости:

$$\langle \Omega(0) \Omega(t) \rangle = \langle \Omega^2 \rangle \exp [-(\gamma_R/I)t] = (3\kappa T/I) \exp(-t/\tau_\Omega); \quad (3.18)$$

здесь $\tau_\Omega = (\gamma_R/I)^{-1}$. Как следует из (3.17), (3.18), для уравнений Ланжевена (3.4), (3.15) марковского типа временные корреляционные функции экспоненциальны. Между тем хорошо известно, что в жидкостях и плотных газах указанные функции ведут себя значительно сложнее. Это свидетельствует об ограниченных возможностях подхода, основанного на уравнении Ланжевена. Другим недостатком метода является то, что он не позволяет вычислить такой ключевой параметр модели, как коэффициент трения γ . Последний выбирается

исходя из физических представлений о характере движения частицы в среде. Например, предполагают, что коэффициенты трения для сферической молекулы радиуса R можно определять по формулам Стокса, описывающим движение частиц в вязкой среде:

$$\gamma = 6\pi\eta R, \quad (3.19)$$

$$\gamma_R = 8\pi\eta R^3, \quad (3.20)$$

где η – вязкость среды.

§4. УРАВНЕНИЕ ФОККЕРА–ПЛАНКА

В рамках стохастического подхода не всегда пользуются стохастическим уравнением Ланжевена (3.4) или (3.15). Часто вместо стохастической переменной $V(E, t)$ имеют дело с функциями распределения вероятностей:

$$P_1(V_1, t_1), \quad P_2(V_2, t_2; V_1, t_1), \dots, P_n(V_n, t_n; \dots; V_1, t_1); \quad (3.21)$$

здесь $P_1(V_1, t_1)$ – вероятность того, что в момент времени t_1 скорость частицы была V_1 , $P_2(V_2, t_2; V_1, t_1)$ – что в момент времени t_2 скорость частицы – V_2 , а в момент времени t_1 – V_1 . Функция $P_n(V_n, t_n; \dots; V_1, t_1)$ задает n -временное распределение вероятностей. При $n \rightarrow \infty$ получаем функционал $P[V(t)]$.

Следует отметить, что функции $P_1(V_1, t_1)$, $P_2(V_2, t_2; V_1, t_1), \dots, P_n(V_n, t_n; \dots; V_1, t_1)$, а также их аргументы V_1, V_2, \dots, V_n – обычные (не стохастические) переменные. Соответственно и кинетические уравнения, которым удовлетворяют эти функции, – обычные уравнения в частных производных. По известным функциям распределения вероятностей легко находятся временные корреляционные функции. Например,

$$\langle \vec{V}(0)\vec{V}(t) \rangle = \iint P_2(\vec{V}_2, t_2; \vec{V}_1, 0)(\vec{V}_2 \vec{V}_1) d\vec{V}_2 d\vec{V}_1. \quad (3.22)$$

Часто рассматривают условные вероятности: например, $P_2(V_2, t_2 | V_1, t_1)$ определяет условную вероятность того, что скорость частицы в момент времени t_2 была V_2 при условии, что в момент времени t_1 ее значение было V_1 . $P_n(V_n, t_n | V_{n-1}, t_{n-1} | \dots | V_1, t_1)$ задает условную вероятность для V_n в момент времени t_n при условии, что в моменты времени t_1, \dots, t_{n-1} скорости были V_1, \dots, V_{n-1} . Для марковских процессов условная вероятность значения скорости в момент времени t_n зависит только от ее значения в предыдущий момент времени t_{n-1} , т.е. для марковских процессов справедливо соотношение

$$P_n(\vec{V}_n, t_n | \vec{V}_{n-1}, t_{n-1} | \dots | \vec{V}_1, t_1) = P_2(\vec{V}_n, t_n | \vec{V}_{n-1}, t_{n-1}). \quad (3.23)$$

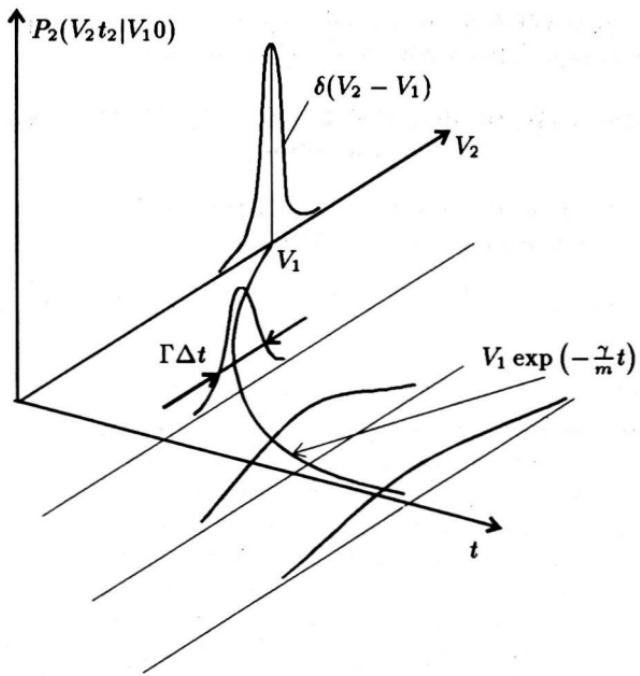


Рис. 7. Зависимость от времени условной вероятности $P_2(V_2 t_2 | V_1 0)$

Тогда для многовременной функции распределения вероятностей можно записать

$$\begin{aligned}
 P_n(\vec{V}_n, t_n; \vec{V}_{n-1}, t_{n-1}; \dots | \vec{V}_1, t_1) = \\
 = P_2(\vec{V}_n, t_n | \vec{V}_{n-1}, t_{n-1}) P_2(\vec{V}_{n-1}, t_{n-1} | \vec{V}_{n-2}, t_{n-2}) \dots \\
 \dots P_2(\vec{V}_2, t_2 | \vec{V}_1, t_1) P_1(\vec{V}_1, t_1).
 \end{aligned} \tag{3.24}$$

Как видно из (3.24), для марковских процессов функция $P_2(\vec{V}_2, t_2 | \vec{V}_1, t_1)$ играет особо важную роль. Для нее и составляют кинетические уравнения. Физический смысл функции $P_2(\vec{V}_2, t_2 | \vec{V}_1, t_1)$ проиллюстрирован графически на рис.7, где показано, как первоначальный ансамбль, состоящий в момент времени $t = 0$ исключительно из частиц со скоростью \vec{V}_1 , т.е. $P_2(\vec{V}_2, 0 | \vec{V}_1, 0) = \delta(\vec{V}_2 - \vec{V}_1)$, расплывается со временем и превращается при $t \rightarrow \infty$ в равновесный максвелловский ансамбль. Функция $P_2(\vec{V}_2, t | \vec{V}_1, 0)$ описывает эту трансформацию исходного ансамбля. Изменение со временем средней скорости, а также "ширины" ансамбля скоростей задается соотношениями (3.9) и (3.11), полученными из решения уравнения Ланжевена. Из рис.7 видно, что изменение средней скорости ансамбля от V до 0 или "снос"

центра распределения со временем определяется величиной γ/m , а его (диффузионное) расплывание – величиной Γ .

4.1. Вывод уравнения Фоккера–Планка. Сопряженное уравнение

Перейдем к выводу уравнения для функции $P_2(\vec{V}, t | \vec{V}_0, t_0)$. Заметим, что она удовлетворяет условию [3,4,8]

$$P_2(\vec{V}, t | \vec{V}_0, t_0) = \int P_2(\vec{V}, t | \vec{V}_1, t_1) P_2(\vec{V}_1, t_1 | \vec{V}_0, t_0) d\vec{V}_1. \quad (3.25)$$

Соотношение (3.25) следует из того, что переход от скорости \vec{V}_0 в момент времени t_0 к скорости \vec{V} в момент времени t может осуществляться через всевозможные значения скорости \vec{V}_1 в момент времени t_1 . Уравнение (3.25) носит название Колмогорова–Чепмена.

Рассмотрим случай, когда значение t_1 очень близко к значению t , т.е. $t_1 = t - \Delta t$. Предположим, что траектории достаточно плавные, так что если $\Delta t \rightarrow 0$, то вероятность значительного отклонения скорости \vec{V} от \vec{V}_1 очень мала и разность $\Delta \vec{V} = \vec{V} - \vec{V}_1$ можно считать малой. Для малых значений $\Delta \vec{V}$, Δt удобно ввести функцию $\varphi(\vec{V}, t; \Delta \vec{V}, \Delta t)$, которая определяет вероятность изменения скорости \vec{V} в момент времени t на величину $\Delta \vec{V}$ за малый промежуток времени Δt . Тогда

$$P_2(\vec{V}, t | \vec{V}_1, t_1) = P_2(\vec{V}, t | \vec{V} - \Delta \vec{V}, t - \Delta t) = \varphi(\vec{V} - \Delta \vec{V}, t - \Delta t; \Delta \vec{V}, \Delta t) \quad (3.26)$$

и уравнение (3.25) можно записать (учитывая, что $d\vec{V}_1 = d\Delta \vec{V}$) так:

$$P(V, t | V_0, t_0) = \int \varphi(V - \Delta V, t - \Delta t; \Delta V, \Delta t) P(V - \Delta V, t - \Delta t | V_0, t_0) d\Delta V. \quad (3.27)$$

В соотношении (3.27) для простоты мы перешли к рассмотрению одномерного движения и опустили для краткости индекс "2" у функции условной вероятности P_2 . Проводя в (3.27) разложение по малым ΔV и Δt , получим

$$\begin{aligned} P = & \int d(\Delta V)(\varphi P) - \int d(\Delta V) \Delta t \frac{\partial}{\partial t} (\varphi P) - \\ & - \int d(\Delta V)(\Delta V) \frac{\partial}{\partial V} (\varphi P) + \frac{1}{2} \int d(\Delta V)(\Delta V)^2 \frac{\partial^2}{\partial V^2} (\varphi P). \end{aligned} \quad (3.28)$$

В (3.28) мы использовали краткую запись: $P = P_2(V, t | V_0, t_0)$ и $\varphi = \varphi(V, t; \Delta V, \Delta t)$. Согласно определению функции φ имеем

$$\int \varphi d(\Delta V) = \int \varphi(V, t; \Delta V, \Delta t) d(\Delta V) = 1, \quad (3.29)$$

$$\int (\Delta V) \varphi d(\Delta V) = \int (\Delta V) \varphi(V, t; \Delta V, \Delta t) d(\Delta V) = \langle \Delta V \rangle_V, \quad (3.30)$$

$$\int (\Delta V)^2 \varphi d(\Delta V) = \int (\Delta V)^2 \varphi(V, t; \Delta V, \Delta t) d(\Delta V) = \langle (\Delta V)^2 \rangle_V, \quad (3.31)$$

где (3.29) следует из нормировки функции φ , а (3.30) и (3.31) задают значения среднего изменения скорости и среднего квадрата изменения скорости за интервал времени Δt при условии, что начальное значение скорости было V . Подставляя (3.29) – (3.31) в (3.28), получим

$$\Delta t \frac{\partial}{\partial t} P = -\frac{\partial}{\partial V} \langle \Delta V \rangle_V P + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial V^2} \langle (\Delta V)^2 \rangle_V P + \dots \quad (3.32)$$

При выводе (3.32) мы учли, что интегрирование по ΔV и дифференцирование по t и по V можно менять местами.

Если предположить, что $\langle \Delta V \rangle_V$ и $\langle (\Delta V)^2 \rangle_V$ линейны по Δt , т.е. $\langle \Delta V \rangle_V \propto \Delta t$ и $\langle (\Delta V)^2 \rangle_V \propto \Delta t$, в то время как все остальные моменты порядка n , $\langle (\Delta V)^n \rangle_V$, имеют более высокую степень по Δt , т.е. $\langle (\Delta V)^n \rangle_V \propto (\Delta t)^m$, $m > 1$ (такое предположение обычно оправданно), то получим, что все отброшенные в (3.28) члены имеют более высокий порядок по Δt , чем оставшиеся. Разделив тогда (3.32) на Δt и устремляя Δt к 0, получим уравнение, называемое уравнением Фоккера–Планка [4,7,8]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(V, t | V_0, t_0) = & -\frac{\partial}{\partial V} \frac{\langle \Delta V \rangle_V}{\Delta t} P(V, t | V_0, t_0) + \\ & + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial V^2} \frac{\langle (\Delta V)^2 \rangle_V}{\Delta t} P(V, t | V_0, t_0). \end{aligned} \quad (3.33)$$

Еще раз подчеркнем, что в основе вывода этого уравнения лежит предположение о плавности траекторий, вследствие чего функцию $P(V, t | V_0, t_0)$ можно разлагать в ряд по малому параметру, если $t - t_1$ мало. Если в системе существуют процессы, при которых возможно резкое изменение скорости за малый промежуток времени (например, "жесткие" соударения), такое разложение не оправдано и уравнение Фоккера–Планка не применяется [4].

Из уравнения Колмогорова–Чепмена (3.25) можно получить несколько иное дифференциальное уравнение, если рассмотреть случай, когда значение t_1 очень близко к t_0 , т.е. когда $t_1 - t_0 \rightarrow 0$. Рассуждая аналогично, получим сопряженное уравнение Фоккера–Планка:

$$-\frac{\partial}{\partial t_0} P(V, t | V_0, t_0) = \frac{\langle \Delta V \rangle_{V_0}}{\Delta t} \frac{\partial}{\partial V_0} P(V, t | V_0, t_0) +$$

$$+ \frac{1}{2} \frac{\langle (\Delta V)^2 \rangle_{V_0}}{\Delta t} \frac{\partial^2}{\partial V_0^2} P(V, t | V_0, t_0). \quad (3.34)$$

Моменты $\langle \Delta V \rangle_V$, $\langle (\Delta V)^2 \rangle_V$ в уравнении (3.33) или соответствующие моменты $\langle \Delta V \rangle_{V_0}$, $\langle (\Delta V)^2 \rangle_{V_0}$ в (3.34) можно вычислить на основе соотношений (3.9) и (3.11), полученных из решения уравнения Ланжевена. Например, для $\langle \Delta V \rangle_V$ получим, учитывая, что $\Delta t \rightarrow 0$,

$$\begin{aligned} \langle \Delta V \rangle_V &= \langle V(\Delta t) \rangle_V - V = V \exp\left(-\frac{\gamma}{m} \Delta t\right) - V = \\ &= V \left(1 - \frac{\gamma}{m} \Delta t + \dots - 1\right) = -\frac{\gamma}{m} V \Delta t. \end{aligned} \quad (3.35)$$

Аналогично для $\langle (\Delta V)^2 \rangle_V$ получим

$$\begin{aligned} \langle (\Delta V)^2 \rangle_V &= \langle [V(\Delta t) - V]^2 \rangle = \langle [V(\Delta t)]^2 \rangle_V + V^2 - 2 \langle V(\Delta t) \rangle_V V = \\ &= V^2 \exp\left(-2 \frac{\gamma}{m} \Delta t\right) + \frac{\Gamma}{2\gamma m} \left(1 - \exp\left(-2 \frac{\gamma}{m} \Delta t\right)\right) - 2V^2 \exp\left(-\frac{\gamma}{m} \Delta t\right) + V^2 = \\ &= V^2 \left(1 - 2 \frac{\gamma}{m} \Delta t + \dots - 2 + 2 \frac{\gamma}{m} \Delta t + \dots + 1\right) + \frac{\Gamma}{2\gamma m} \left(1 - 1 + 2 \frac{\gamma}{m} \Delta t + \dots\right) = \frac{\Gamma}{m^2} \Delta t. \end{aligned} \quad (3.36)$$

Подставляя (3.35) и (3.36) в уравнение (3.33), приходим к традиционной форме уравнения Фоккера–Планка [4,7,8]:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(V, t | V_0, t_0) = \frac{\gamma}{m} \frac{\partial}{\partial V} V P(V, t | V_0, t_0) + \frac{1}{2} \frac{\Gamma}{m^2} \frac{\partial^2}{\partial V^2} P(V, t | V_0, t_0). \quad (3.37)$$

В этом уравнении первый член в правой части с множителем (γ/m) определяет изменение средней скорости и поэтому называется дрейфовым членом; второй член, пропорциональный Γ , определяет расплывание со временем исходного ансамбля по скоростям и называется диффузионным. Легко показать, что стационарным (не зависящим от времени) решением уравнения Фоккера–Планка (3.37) будет распределение Максвелла.

4.2. Связь уравнений Фоккера–Планка и Ланжевена. Проблема интерпретации уравнений

Как было показано выше, уравнению Ланжевена (3.4) отвечает уравнение Фоккера–Планка (3.37). Вообще говоря, каждому стохастическому уравнению типа уравнения Ланжевена можно поставить в соответствие обычное (не стохастическое) дифференциальное уравнение для функции плотности распределения вероятности [3,5,7]. Например, если уравнение Ланжевена имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial t}y = A(y) + F(t), \quad (3.38a)$$

$$\langle F(t')F(t) \rangle = \Gamma \delta(t - t'), \quad (3.38b)$$

где y – некоторая стохастическая переменная, то ему соответствует уравнение Фоккера–Планка для функции $P(y, t | y_0, t_0)$

$$\frac{\partial}{\partial t}P = -\frac{\partial}{\partial y}A(y)P + \frac{\Gamma}{2}\frac{\partial^2}{\partial y^2}P. \quad (3.39)$$

Несколько сложнее обстоит дело, если при случайной силе в уравнении Ланжевена стоит коэффициент, зависящий от стохастической переменной:

$$\frac{\partial}{\partial t}y = A(y) + C(y)F(t), \quad (3.40a)$$

$$\langle F(t')F(t) \rangle = \Gamma \delta(t - t'). \quad (3.40b)$$

Такие стохастические дифференциальные уравнения называются неаддитивными или мультипликативными. В этом случае смысл уравнения Ланжевена (3.40) плохо определен. Дело в том, что δ -коррелированную случайную силу $F(t)$ можно представить как последовательность δ -функций. Согласно (3.40) каждая δ -функция в $F(t)$ приводит к скачку $y(t)$. Поэтому значение $y(t)$ в тот момент, когда воздействует эта δ -функция, не определено. Из уравнения (3.40) не видно, какие значения y следует подставлять в $C(y)$: перед скачком, после скачка или их среднее. В связи с этим возникает проблема построения математической интерпретации уравнения (3.40). Известна интерпретация Ито, которая предполагает, что в $C(y)$ подставляются значения y перед скачком. Это приводит к следующему уравнению Фоккера–Планка:

$$\frac{\partial}{\partial t}P = -\frac{\partial}{\partial y}A(y)P + \frac{\Gamma}{2}\frac{\partial^2}{\partial y^2}C(y^2)P. \quad (3.41)$$

С другой стороны, существует интерпретация Стратоновича, отвечающая требованию подставлять в $C(y)$ полусумму значений y до и после скачка. Она дает уравнение вида

$$\frac{\partial}{\partial t}P = -\frac{\partial}{\partial y}A(y)P + \frac{\Gamma}{2}\frac{\partial}{\partial y}C(y)\frac{\partial}{\partial y}C(y)P. \quad (3.42)$$

С математической точки зрения обе эти интерпретации эквивалентны, однако при использовании неаддитивного (мультипликативного) уравнения Ланжевена для анализа физических ситуаций следует тщательно рассмотреть вопрос его интерпретации [3,8]. Наконец, отметим, что сравнительно недавно Ю.Л.Климонтович [10]

предложил еще одну интерпретацию уравнения Ланжевена, которая имеет ряд преимуществ. Например, она сохраняет флюктуационно-диссипационные соотношения, справедливые для уравнения Ланжевена аддитивного типа.

Несмотря на то что описание динамики системы с помощью уравнений Ланжевена и Фоккера-Планка эквивалентно, часто (в зависимости от поставленной задачи) предпочтение отдается одному из этих подходов. Например, при вычислении временных корреляционных функций и спектров используют более "компактное" уравнение Ланжевена. В то же время при изучении процессов термической активации типа перехода частицей потенциального барьера, раз渲ала комплексов, изомеризации и др. предпочтение отдается уравнению Фоккера-Планка (уравнение в этом случае имеет несколько более сложный вид, чем рассмотренное в настоящем параграфе). Как будет показано ниже, уравнение Фоккера-Планка для указанных процессов можно решить, привлекая хорошо разработанные в квантовой механике методы решения уравнения Шредингера.

Подведем некоторые итоги. Как в модельном, так и в стохастическом подходе свойства среды не выводились из первых принципов на основе микроскопического рассмотрения, а просто постулировались либо в форме наглядной физической модели, либо в качестве математической модели стохастического процесса.

В следующем параграфе мы рассмотрим безмодельный подход, в котором предпринимается попытка описания динамических свойств среды на основе изначальных уравнений движения.

§5. БЕЗМОДЕЛЬНЫЙ ПОДХОД. ОБОБЩЕННОЕ УРАВНЕНИЕ ЛАНЖЕВЕНА

Рассмотренное в §3 феноменологическое уравнение Ланжевена имело вид марковского уравнения с δ -коррелированной случайной силой. Временные корреляционные функции, получаемые из решения таких марковских уравнений ((3.4), (3.15)), оказываются экспоненциальными (см. (3.17), (3.18)). В то же время в большинстве реальных систем (в плотных газах, жидкостях, растворах) эти функции сильно отличаются от экспоненты. В качестве естественного обобщения марковского уравнения Ланжевена используют его немарковский аналог – обобщенное уравнение Ланжевена [1,4]:

$$m \frac{d\vec{V}}{dt} = - \int_0^t \gamma(t-\tau) \vec{V}(\tau) d\tau + \vec{F}_{\text{сл}}(t). \quad (3.43a)$$

В (3.43a) обычный коэффициент трения γ заменен обобщенным, зависящим от времени коэффициентом трения $\gamma(t)$, который также

называют функцией памяти, поскольку он показывает влияние на динамику системы ее состояния в предыдущие моменты времени. По аналогии с (3.14) предполагают, что коррелятор силы связан с обобщенным коэффициентом трения соотношением

$$\langle \vec{F}_{\text{сл}}(t') \vec{F}_{\text{сл}}(t) \rangle = 6\kappa T \gamma \delta(t - t'). \quad (3.43б)$$

В безмодельном подходе уравнение (3.43а) выводится из общих принципов, а соотношение (3.43б) доказывается строго.

5.1. Вывод обобщенного уравнения Ланжевена. Проекционные операторы

Основная идея безмодельного подхода к описанию молекулярной динамики неупорядоченных сред заключается в попытке разделения двух видов движения: "релевантного", связанного с движением выбранной молекулы (группы молекул), и "нерелевантного", связанного с остальными видами движения в среде (или, как говорят, с динамикой термостата). Вся динамика системы делится на две составляющие: коррелирующие с выбранным движением и некоррелирующие.

Пусть интересующее нас релевантное движение связано с динамическими переменными (скоростью, координатой, угловой скоростью и т.д.) некоторой молекулы. Пусть это будет функция динамических переменных молекулы с номером 1, т.е. $A = A(r_1, V_1, \dots)$. Тогда любую функцию B , зависящую от динамических переменных других молекул, можно представить как сумму двух частей – коррелирующей и некоррелирующей с A :

$$B = B_c + B_{ac}. \quad (3.44)$$

Коррелирующая, или релевантная, часть переменной B определяется соотношением

$$B_c = A \langle A^* B \rangle / \langle A^* A \rangle = P_A B, \quad (3.45)$$

а некоррелирующая, или нерелевантная, –

$$B_{ac} = B - B_c = (1 - P_A) B. \quad (3.46)$$

Здесь, как и ранее, $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по равновесному ансамблю:

$$\langle A^* B \rangle = \frac{1}{2} \text{Sp}\{[A^* B]_+ \rho_0\}, \quad (3.47а)$$

$$\langle A^* B \rangle = \int d\Gamma A^*(\Gamma) B(\Gamma) \rho_0(\Gamma). \quad (3.47б)$$

Формула (3.47а) относится к квантовому, а (3.47б) – к классическому случаю; ρ_0 – равновесная функция распределения, Γ – краткая запись

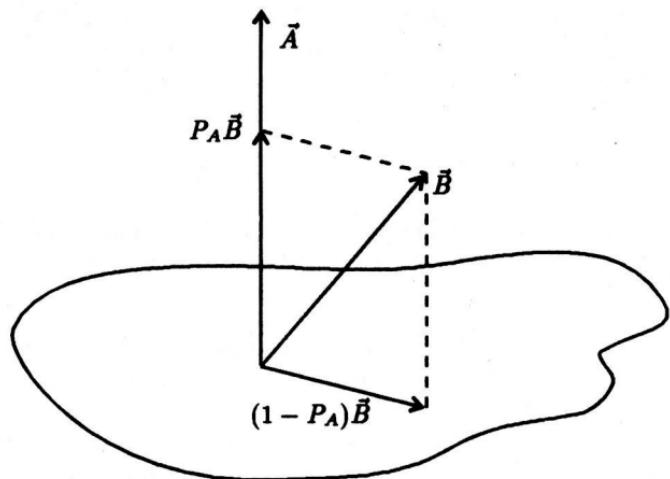


Рис. 8. Схематическое изображение действия проекционного оператора

для набора динамических переменных всех молекул в системе, так что $d\Gamma = d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{V}_1 d\vec{V}_2 \dots$

Соотношениям (3.45), (3.46) можно дать наглядную геометрическую интерпретацию (рис.8). Можно сказать, что оператор P_A , выделяющий из переменной B ее часть, коррелирующую с переменной A , является "проекционным оператором", который проектирует переменную B на A . Соответственно оператор $(1 - P_A)$ – оператор, проектирующий переменную B на множество функций, ортогональных к A . Можно показать, что определенный таким образом оператор P_A обладает всеми свойствами проекционного оператора, например

$$P_A^2 = P_A, \quad P_A(1 - P_A) = 0, \quad (1 - P_A)^2 = (1 - P_A). \quad (3.48)$$

Среднее от произведения двух величин $\langle A^* B \rangle$ можно формально рассматривать как скалярное произведение двух векторов: "кет-вектора" $|B\rangle$ и "бра-вектора" $\langle A|$. При такой интерпретации переменных A^* и B как векторов в абстрактном пространстве и среднего от их произведения как скалярного произведения этих векторов сохраняются все обычные свойства скалярного произведения [1,7]. Заметив, что (3.45) можно записать в виде

$$P_A B = |A\rangle\langle A^* B\rangle/\langle A^* A\rangle = \frac{|A\rangle\langle A|}{\langle A | A^*\rangle} |B\rangle, \quad (3.49)$$

приходим к выводу, что проекционный оператор P_A можно формально записать следующим образом:

$$P_A = \frac{|A\rangle\langle A|}{\langle A | A\rangle} = |A\rangle. \quad (3.50)$$

Из (3.50) легко получаются очевидные соотношения

$$\begin{aligned} P_A | A \rangle &= \frac{| A \rangle \langle A |}{\langle A | A \rangle} | A \rangle = | A \rangle, \\ (1 - P_A) | A \rangle &= | A \rangle - | A \rangle = 0, \\ \langle A | P_A &= \langle A | \end{aligned} \quad (3.51)$$

и др. Временные корреляционные функции для удобства могут быть представлены в форме скалярных произведений, например:

$$\langle A^*(0)A(t) \rangle = \langle A | A(t) \rangle = K_A(t). \quad (3.52)$$

При выводе кинетического уравнения удобно перейти к нормированным переменным $| a \rangle = | A \rangle / (\langle A | A \rangle)^{1/2}$, так, чтобы $\langle a | a \rangle = 1$, $P_a = | a \rangle \langle a |$. Например, в случае когда переменная $| A \rangle$ представляет собой скорость молекулы, т.е. $A = V$, мы переходим к переменной $a = V/\langle V^2 \rangle = V/(3kT/m)^{1/2}$. Уравнение движения для переменной a можно записать в самом общем виде:

$$\frac{da}{dt} = \{a, H\} = iLa, \quad (3.53)$$

где H – гамильтониан системы, $\{\dots\}$ – скобки Пуассона, которые могут быть либо классическими, если мы рассматриваем классическую систему, либо квантовыми, если необходимо рассматривать динамику на квантовом уровне. Оператор L называется оператором Лиувилля системы, который согласно (3.53) определяется соотношением

$$iL = \{\dots, H\}. \quad (3.54)$$

Мнимая единица в (3.53), (3.54) используется для того, чтобы оператор Лиувилля был самосопряженный (эрмитов), если его рассматривать в базисе введенных выше "бра" и "кет"-векторов с соответствующим скалярным произведением. Эрмитовость означает, что для любых двух векторов A и B выполняется соотношение $\langle A | L | B \rangle = \langle (L^+ A) | B \rangle$ и $L^+ = L$, где L^+ означает оператор, эрмитово-сопряженный с L . Записывая уравнение (3.53) в векторных обозначениях:

$$\frac{d}{dt} | a(t) \rangle = iL | a(t) \rangle, \quad (3.55)$$

приходим к следующему формальному "решению" этого уравнения:

$$| a(t) \rangle = \exp(iLt) | a(0) \rangle = \exp(iLt) | a \rangle, \quad (3.56)$$

где $| a \rangle = | a(0) \rangle$. Эта формальная, но очень удобная запись решения аналогична соответствующему "решению" уравнения Шредингера в

квантовой механике. Из (3.56) следует, что корреляционную функцию можно представить в виде

$$K_a(t) = \langle a^*(0)a(t) \rangle = \langle a | a(t) \rangle = \langle a | \exp(iLt) | a \rangle. \quad (3.57)$$

В дальнейшем нам также понадобятся соотношения

$$\langle a | \dot{a} \rangle = \langle a | iL | a \rangle = 0, \quad (3.58)$$

$$(1 - P_a) iL | a \rangle = iL | a \rangle, \quad (3.59)$$

которые легко доказываются. Действительно, из микроскопической обратимости уравнений движения следует, что инверсия времени (замена t на $(-t)$) не изменяет величину $a(t)$, тогда как ее производная по времени меняет знак, поэтому

$$\langle a(t) \frac{d}{dt} | a(t) \rangle = \langle a(-t) | \frac{d}{d(-t)} | a(-t) \rangle = -\langle a(t) | \frac{d}{dt} | a(t) \rangle = 0. \quad (3.60)$$

Соотношение (3.59) следует непосредственно из (3.55).

Выделим теперь в уравнении эволюции (3.53) релевантную и нерелевантную составляющие. Релевантной будем считать часть переменной $| a(t) \rangle$, которая коррелирует со своим начальным значением $| a(0) \rangle$ и, очевидно, равна $| a \rangle \langle a | a(t) \rangle$. Действуя проекционным оператором $P_a = | a \rangle \langle a |$ на общее уравнение эволюции, получим

$$\frac{d}{dt} P_a | a(t) \rangle = P_a iL P_a | a(t) \rangle + P_a iL (1 - P_a) | a(t) \rangle. \quad (3.61)$$

В (3.61) мы использовали очевидное соотношение $1 = P + (1 - P)$. Подставляя в (3.61) явное выражение для проекционного оператора $P_a = | a \rangle \langle a |$ и умножая на вектор $\langle a |$ слева, получим

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle a | a \rangle \langle a | a(t) \rangle &= \langle a | a \rangle \langle a | iL | a \rangle \langle a | a(t) \rangle + \\ &+ \langle a | a \rangle \langle a | iL (1 - P_a) | a(t) \rangle. \end{aligned} \quad (3.62)$$

Учитывая, что $\langle a | a \rangle = 1$ и $\langle a | iLa \rangle = 0$, приходим к соотношению

$$\frac{d}{dt} K_a(t) = \langle a | iL (1 - P_a) | a(t) \rangle. \quad (3.63)$$

Подействуем теперь на общее уравнение (3.55) оператором $(1 - P_a)$:

$$\frac{d}{dt} (1 - P_a) | a(t) \rangle = (1 - P_a) iL P_a | a(t) \rangle + (1 - P_a) iL (1 - P_a) | a(t) \rangle. \quad (3.64)$$

Рассмотрим уравнение (3.64) как уравнение относительно неизвестной величины $(1 - P_a) | a(t) \rangle$, выражая его через функцию

$(1 - P_a) i L P_a | a(t) \rangle$. В этом случае (3.64) решается как обычное неоднородное дифференциальное уравнение первой степени:

$$(1 - P_a) | a(t) \rangle = \exp((1 - P_a) i L t) (1 - P_a) | a \rangle +$$

$$+ \int_0^t \exp((1 - P_a) i L(t - \tau)) (1 - P_a) i L P_a | a(\tau) \rangle d\tau. \quad (3.65)$$

Учитывая, что $(1 - P_a) | a \rangle = 0$, $(1 - P_a) i L | a \rangle = i L | a \rangle$, получим

$$(1 - P_a) | a(t) \rangle = \int_0^t \exp[(1 - P_a) i L(t - \tau)] i L | a \rangle K_a(\tau) d\tau. \quad (3.66)$$

Подставляя (3.66) в (3.63), приходим к соотношению

$$\frac{d}{dt} K_a(t) = - \int_0^t K_a(\tau) \langle i L a | \exp[(1 - P_a) i L(t - \tau)] | i L a \rangle d\tau. \quad (3.67a)$$

При выводе (3.67a) мы учли, что L – эрмитов оператор, так что $(iL)^+ = -(iL)$. Таким образом, мы приходим к уравнению вида

$$\frac{d}{dt} K_a(t) = \int_0^t K_a(\tau) M_a(t - \tau) d\tau, \quad (3.67b)$$

где $M_a(t) = \langle i L a | \exp[(1 - P_a) i L(t)] | i L a \rangle$. Совершенно аналогично, но несколько более громоздко выводится кинетическое уравнение не для корреляционной функции $K_a(t)$, а для самой переменной $a(t)$. В результате получается следующее уравнение:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} a(t) = & - \int_0^t a(\tau) \langle i L a | \exp[(1 - P_a) i L(t - \tau)] | i L a \rangle + \\ & + \exp[(1 - P_a) i L t] | i L | a \rangle. \end{aligned} \quad (3.68)$$

Уравнение (3.68) имеет вид обобщенного уравнения Ланжевена, которое мы перепишем для ненормированной переменной $A(t)$, умножая (3.68) на $[\langle | A |^2 \rangle]^{1/2}$:

$$\dot{A} = - \int_0^t A(\tau) M_a(t - \tau) d\tau + F_1(t). \quad (3.69)$$

Здесь роль случайной силы играет величина

$$F_1(t) = \exp [(1 - P_a)iLt] | iLA \rangle = \exp [(1 - P_a)iLt] | \dot{A}(0) \rangle, \quad (3.70)$$

а роль обобщенного коэффициента трения – функция $M_a(t)$, которую также называют функцией памяти. Оказывается, что функция памяти выражается через коррелятор случайной силы, т.е.

$$M_a(t) = \langle \dot{a} | \exp [(1 - P_a)iLt] | \dot{a} \rangle = \langle F_1(0)F_1(t) \rangle / \langle |\dot{A}|^2 \rangle. \quad (3.71)$$

Подчеркнем, что это общее флюктуационно-диссипационное соотношение получено строго и не связано с какой-либо моделью молекулярного движения или моделью случайного процесса. Также отметим, что размерность переменной F_1 в (3.70), (3.71) не обязательно совпадает с размерностью силы, но определяется переменной A . Так, если A является угловой скоростью молекулы, то размерность F_1 будет совпадать с размерностью момента силы. Рассмотрим конкретный пример, когда $A = V$ (скорость молекулы), соответственно $a = V(m/3\kappa T)^{1/2}$ – нормированная скорость, тогда $\dot{a} = \dot{V}(m/3\kappa T)^{1/2} = F(0)/(3\kappa T m)^{1/2}$, где F – полная сила, действующая на частицу. Согласно (3.71) имеем

$$M_a(t) = \langle F(0) | \exp [(1 - P_a)iLt] | F(0) \rangle / (3\kappa T m). \quad (3.72)$$

Корреляционную функцию в (3.72) можно представить в виде $\langle F_{\text{сл}}(0)F_{\text{сл}}(t) \rangle$, где $F_{\text{сл}}(t) = \exp [(1 - P_a)iLt] F(0)$. Эта корреляционная функция отличается от корреляционной функции полной силы, действующей на частицу:

$$\langle F(0)F(t) \rangle = \langle F(0) | \exp(iLt) | F(0) \rangle. \quad (3.73)$$

Эволюция случайной силы определяется оператором $\exp [(1 - P_a)iL]$, тогда как для обычной силы оператор эволюции имеет вид $\exp(iLt)$. В связи с этим принято считать, что случайная сила является немеханической переменной, так как в ее оператор эволюции включена немеханическая (статистическая) операция усреднения по ансамблю. Используя (3.72), перепишем обобщенное уравнение Ланжевена (3.69) для скорости частицы $V = a(3\kappa T/m)^{1/2}$:

$$m \frac{d\vec{V}}{dt} = - \int_0^t \vec{V}(\tau) \gamma(t - \tau) d\tau + F_{\text{сл}}(t). \quad (3.74)$$

Здесь случайная сила $F_{\text{сл}}(t)$ отличается от обычной силы немеханическим характером ее эволюции, а корреляционная функция выражается через обобщенный коэффициент трения:

$$\langle F_{\text{сл}}(0)F_{\text{сл}}(t) \rangle = 3\kappa T \gamma(t). \quad (3.75)$$

Сравнивая (3.74), (3.75) с соотношениями (3.43), приходим к выводу, что обобщенное уравнение Ланжевена и флюктуационно-диссипационные соотношения выводятся строго из первых принципов, при этом также проясняется физический смысл регулярной и случайной составляющих силы, действующих на частицу.

5.2. Представление цепных дробей Мори

Введем обозначения $L_1 = (1 - P)L$, тогда, дифференцируя (3.70), получим уравнение движения для случайной силы $F_1(t)$:

$$\frac{d}{dt}F_1(t) = iL_1F_1(t). \quad (3.76)$$

Вводя нормированную случайную силу

$$f_1(t) = \frac{F_1(t)}{\langle |F_1(0)|^2 \rangle^{1/2}} = [\langle \dot{a} | \dot{a} \rangle]^{-1/2} \exp(iL_1 t) | \dot{a} \rangle, \quad (3.77)$$

для которой $\langle f_1 | f_1 \rangle = \langle f_1(0) | f_1(0) \rangle = 1$, можно определить проекционный оператор

$$P_1 = | f_1 \rangle \langle f_1 |. \quad (3.78)$$

Повторяя рассуждения, приводящие к уравнению (3.67), получим

$$\frac{d}{dt} \langle f_1 | f_1(t) \rangle = - \int_0^t \langle f_1 | f_1(\tau) \rangle \langle iL_1 f_1 | \exp[(1-P_1)iL_1(t-\tau)] | iL_1 f_1 \rangle d\tau. \quad (3.79)$$

Таким образом, функцией памяти для корреляционной функции $\langle f_1(0) | f_1(t) \rangle$ является

$$M_1(t) = \langle iL_1 f_1 | \exp[(1 - P_1)iL_1 t] | iL_1 f_1 \rangle = \langle F_2(0) F_2(t) \rangle. \quad (3.80)$$

Здесь "вторая" случайная сила определена соотношением

$$F_2(t) = \exp[(1 - P_1)iL_1 t] | iL_1 f_1 \rangle = \exp[(1 - P_1)iL_1 t] | F_2(0) \rangle, \quad (3.81)$$

а ее уравнение движения имеет вид

$$\frac{d}{dt} F_2(t) = (1 - P_1)iL_1 F_2(t) = iL_2 F_2(t), \quad (3.82)$$

где $L_2 = (1 - P_1)L_1$. Эту процедуру можно продолжить, вводя нормированную "вторую" случайную силу и соответствующий проекционный оператор P_2 :

$$f_2(t) = \frac{F_2(t)}{\langle |F_2(0)|^2 \rangle^{1/2}} = [\langle \dot{f}_1 | \dot{f}_1 \rangle]^{-1/2} \exp((1 - P_1)iL_1 t) | iL_1 f_1 \rangle, \quad (3.83a)$$

$$P_2 = |f_2\rangle\langle f_2| \quad (3.836)$$

Затем получают уравнение вида (3.79) для "второй" случайной силы, "третьей" и т.д.

Если ненормированные переменные обозначить заглавными буквами, а нормированные – малыми, указанную процедуру можно проиллюстрировать схемой:

$$\begin{array}{ccccccc} |F_0\rangle & \rightarrow & |F_1\rangle & \rightarrow & |F_2\rangle & \rightarrow & |F_3\rangle \rightarrow \dots \\ \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\ |f_0\rangle & \rightarrow & |f_1\rangle & \rightarrow & |f_2\rangle & \rightarrow & |f_3\rangle \rightarrow \dots \\ \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\ P_0 & \rightarrow & P_1 & \rightarrow & P_2 & \rightarrow & P_3 \rightarrow \dots \\ \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\ L_0 & \rightarrow & L_1 & \rightarrow & L_2 & \rightarrow & L_3 \rightarrow \dots \\ \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\ K_0 & \rightarrow & K_1 & \rightarrow & K_2 & \rightarrow & K_3 \rightarrow \dots \end{array} \quad (3.84)$$

Здесь для единобразия введены обозначения $F_0 = A$, $f_0 = a = A/\langle |A|^2 \rangle^{1/2}$, $P_0 = P$, $L_0 = L$, $K_0(t) = K_A(t)$; величины F_n , f_n , P_n , L_n определены соотношениями

$$\begin{aligned} iL_n &= (1 - P_{n-1})iL_{n-1}, \\ |F_n\rangle &= (1 - P_{n-1})iL_{n-1}|f_{n-1}\rangle, \\ |f_n\rangle &= |F_n\rangle\langle F_n|F_n\rangle^{-1/2}, \\ P_n &= |f_n\rangle\langle f_n|, \end{aligned} \quad (3.85)$$

а система функций памяти $K_n(t)$ – соотношением

$$K_n(t) = \langle F_n(0) | F_n(t) \rangle = \langle F_n | \exp(iL_n t) | F_n \rangle. \quad (3.86)$$

В этой системе $K_0(t) = K_A(t) = \langle A | A(t) \rangle$ и $K_1(t)/\langle |A|^2 \rangle = M_A(t)$. Методом индукции легко показать, что эти функции памяти образуют зацепляющуюся цепочку интегродифференциальных уравнений [1,7]:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}K_0(t) &= - \int_0^t K_0(\tau)K_1(t-\tau)d\tau = -K_0 * K_1, \\ \frac{d}{dt}K_1(t) &= - \int_0^t K_1(\tau)K_2(t-\tau)d\tau = -K_1 * K_2, \\ \frac{d}{dt}K_n(t) &= - \int_0^t K_n(\tau)K_{n+1}(t-\tau)d\tau = -K_n * K_{n+1}. \end{aligned} \quad (3.87)$$

Здесь, как обычно, * означает свертку функций. Начальные условия для (3.87) имеют вид

$$\begin{aligned} K_0(0) &= \langle |A|^2 \rangle = \Delta_0^2, \\ K_1(0) &= \langle |F_1|^2 \rangle = \langle iLa | iLa \rangle = \langle |\dot{A}|^2 \rangle / \langle |A|^2 \rangle = \Delta_1^2, \\ K_2(0) &= \langle iL_1 f_1 | iL_1 f_1 \rangle = \langle |\ddot{A}|^2 \rangle / \langle |\dot{A}|^2 \rangle - \langle |\dot{A}|^2 \rangle / \langle |A|^2 \rangle = \Delta_2^2, \\ \dots \\ K_n(0) &= \Delta_n^2. \end{aligned} \quad (3.88)$$

Заметим, что величины $\Delta_0^2, \Delta_1^2, \Delta_n^2$ выражаются через средние значения временных производных переменной A порядка $0, 1, \dots, n$, взятых в начальный момент времени. Для вычисления указанных величин достаточно знать равновесные многочастичные функции распределения. В этом смысле можно считать, что задача вычисления динамических характеристик системы – временных корреляционных функций – сводится к расчету статических характеристик $\Delta_0^2, \Delta_1^2, \Delta_n^2$, определяемых равновесной структурой неупорядоченных сред.

Например, в случае $A = V$ имеем

$$\Delta_0^2 = 3\kappa T/m, \quad (3.89)$$

$$\Delta_1^2 = \langle F(0)^2 \rangle / (3\kappa T m) = (3\kappa T m)^{-1} n \int_0^\infty 4\pi r^2 g_2(r) (\partial \Phi / \partial r)^2 dr,$$

где n – число молекул в единице объема, $\Phi(r)$ – парный потенциал взаимодействия, $g_2(r)$ – равновесная парная функция распределения, от которой зависит вероятность нахождения двух частиц на расстоянии r друг от друга.

Проведем преобразование Лапласа системы уравнений (3.87). Лаплас-образ производной df/dt равен $s\tilde{f}(s) - f(0)$, где $\tilde{f}(s)$ – лаплас-образ функции $f(t)$, а лаплас-образ свертки равен произведению лаплас-образов функций. Тогда, используя обозначения (3.88), получим

$$\begin{aligned} s\tilde{K}_0(s) - \Delta_0^2 &= -\tilde{K}_0(s)\tilde{K}_1(s), \\ \dots \\ s\tilde{K}_n(s) - \Delta_n^2 &= -\tilde{K}_n(s)\tilde{K}_{n+1}(s). \end{aligned} \quad (3.90)$$

Выразим $\tilde{K}_0(s)$ в первом уравнении через функцию $\tilde{K}_1(s)$, $\tilde{K}_1(s)$ – через $\tilde{K}_2(s)$ и т.д. Тогда

$$\tilde{K}_0(s) = \frac{\Delta_0^2}{s + \frac{\Delta_1^2}{s + \frac{\Delta_2^2}{s + \dots \frac{\Delta_{n-1}^2}{s + \frac{\Delta_n^2}{s + \dots}}}}} \quad (3.91)$$

Представление корреляционной функции в виде бесконечной цепной дроби называется представлением цепных дробей Мори [9].

Как следует из (3.91), проблема вычисления временной корреляционной функции (или ее лаплас-образа) с любой заданной точностью сводится к вычислению равновесных характеристик $\Delta_0^2, \Delta_1^2, \Delta_n^2$.

Для практического использования иерархической цепочки уравнений (3.87) или соответствующей цепной дроби (3.91) необходимо ввести и каким-то образом обосновать процедуру обрыва, позволяющую от бесконечной системы уравнений перейти к конечной.

§6. ВЫЧИСЛЕНИЕ ВРЕМЕННЫХ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ В БЕЗМОДЕЛЬНОМ ПОДХОДЕ

Для вычисления временных корреляционных функций (ВКФ) с помощью бесконечной системы "закрепляющихся" уравнений (3.87) или соответствующей непрерывной дроби (3.91) необходимо ввести и обосновать процедуру обрыва, позволяющую перейти от бесконечной системы к конечной. При этом на каком-то шаге (например, на n -м) необходимо предположить, что функция $K_n(t)$ известна. В настоящее время разработаны два основных подхода к этой проблеме [1,7].

6.1. Метод обрыва цепной дроби

Первый подход основан на том, что последовательность функций памяти представляет собой последовательность корреляционных функций переменных F_1, F_2, F_3 , которые являются временными производными возрастающего порядка от исходной переменной A . Из физических соображений ясно, что времена корреляции этих переменных уменьшаются с ростом номера n (например, время корреляции скорости больше, чем время корреляции ускорения, и т.д.). Следовательно, представляется разумным приближение, в котором считается, что времена корреляции переменной F_n бесконечно мало и что эту функцию можно аппроксимировать дельта-функцией:

$$K_n(t) = 2\Gamma_n \delta(t). \quad (3.92)$$

Тогда $\tilde{K}_n(s) = \Gamma_n$ и

$$\tilde{K}_0(s) = \frac{\Delta_0^2}{s + \frac{\Delta_1^2}{s + \frac{\Delta_2^2}{s + \dots \frac{\Delta_{n-1}^2}{s + \Gamma_n}}}} \quad (3.93)$$

Аппроксимация (3.92) очевидно эквивалентна обрыву цепной дроби на n -м шаге.

Обрыв цепочки на 1-м шаге эквивалентен предположению, что случайная сила δ -коррелирована, т.е.

$$K_1(t) = 2\Gamma_1\delta(t). \quad (3.94)$$

Из (3.94) получаем, что функция корреляции равна

$$K_0(t) = K_0(0) \exp(-\Gamma_1 |t|). \quad (3.95)$$

Если в качестве переменной A выбрать скорость частицы V , получим, используя (3.95),

$$K_0(0) = \langle V(0) | V(t) \rangle = \langle V^2 \rangle \exp(-\Gamma_1 |t|), \quad (3.96)$$

$$\begin{aligned} K_1(t) &= \langle \dot{V} | \exp(iL_1 t) | \dot{V} \rangle (m/3\kappa T) = \\ &= (m/3\kappa T) \langle F_{cl}(0) | F_{cl}(t) \rangle / m^2. \end{aligned} \quad (3.97)$$

Воспользовавшись соотношением (3.14), для коррелатора случайной силы в уравнении Ланжевена получим

$$K_1(t) = 6\kappa T \gamma \delta(t) / (3\kappa T m) = 2(\gamma/m)\delta(t) = 2\Gamma_1\delta(t). \quad (3.98)$$

Из соотношений (3.98) и (3.94) следует, что $\Gamma_1 = \gamma/m$, поэтому

$$\langle V(0)V(t) \rangle = (3\kappa T/m) \exp(-(\gamma/m)|t|). \quad (3.99)$$

Сравнивая (3.99) и (3.17), приходим к выводу, что обрыв цепочки уравнений на 1-м шаге эквивалентен обычному феноменологическому уравнению Ланжевена. Для лаплас-образов функций обрыв на первом шаге приводит к соотношениям

$$\tilde{K}_1(s) = \Gamma_1, \quad \tilde{K}_0(s) = \Delta_0^2(s + \Gamma_1)^{-1}. \quad (3.100)$$

При проведении обрыва на 2-м шаге предполагают, что "вторая случайная сила" δ -коррелирована:

$$K_2(t) = 2\Gamma_2\delta(t); \quad (3.101)$$

тогда $\tilde{K}_2(s) = \Gamma_2$, $\tilde{K}_1(s) = \Delta_1^2(s + \Gamma_2)^{-1}$ (ср. с (3.100)), т.е. $K_1(t) = K_1(0) \exp(-\Gamma_2 t)$. Это означает, что предположение о δ -коррелированности второй случайной силы приводит к экспоненциальной функции корреляции для обычной случайной силы. Для исходной функции корреляции имеем

$$\tilde{K}_0(s) = \frac{\Delta_0^2}{s + \Delta_1^2/(s + \Gamma_2)} = \Delta_0^2 \frac{s + \Gamma_2}{s^2 + \Gamma_2 s + \Delta_1^2}. \quad (3.102)$$

Разлагая дробь в (3.102) на простые дроби, приводим это соотношение к виду

$$\tilde{K}_0(s) = \frac{B_+}{s - s_+} + \frac{B_-}{s - s_-},$$

$$s_{\pm} = (-\Gamma_2 \pm (\Gamma_2^2 - 4\Delta_1^2)^{1/2})/2, \quad (3.103)$$

$$B_+ = \Delta_0^2 \frac{\Gamma_2 + s_+}{s_+ - s_-}; \quad B_- = \Delta_0^2 \frac{\Gamma_2 + s_-}{s_- - s_+}.$$

Обратное преобразование Лапласа дает

$$K_0(t) = (2\Delta_0^2/d)(a \exp(-b|t|) - b \exp(-a|t|)); \quad (3.104)$$

$$2a = (\Gamma_2 + d), \quad 2b = (\Gamma_2 - d), \quad d = (\Gamma_2^2 - \Delta_1^2)^{1/2}.$$

Как следует из (3.104), при обрыве цепочки на 2-м шаге корреляционная функция переменной A является суммой двух экспонент, т.е. представляет собой немонотонную знакопеременную функцию. Более того, если $\Gamma_2^2 - 4\Delta_1^2 < 0$, (3.104) выражается суммой осциллирующих затухающих функций. Заметим, что именно такое качественное поведение наблюдается у временных корреляционных функций в конденсированных средах.

Продолжая приведенные рассуждения, можно показать, что при обрыве цепочки на n -м шаге получим

$$\tilde{K}_n(s) = \Gamma_n, \quad (3.105)$$

$$\tilde{K}_0(s) = \frac{R_{n-1}(s)}{Q_n(s)},$$

где $R_{n-1}(s)$ и $Q_n(s)$ – соответственно полиномы $(n-1)$ -й и n -й степени. Обратное преобразование Лапласа (3.105) дает

$$K_A(t) = K_0(t) = \sum_{i=1}^n A_i \exp(-a_i |t|), \quad (3.106)$$

где a_1, \dots, a_n – корни полинома $Q_n(s)$, A_i – вычеты $K_0(s)$ в точках a_i .

Таким образом, можно сделать вывод, что указанный способ обрыва цепной дроби эквивалентен разложению корреляционных функций в экспоненциальный ряд. Несмотря на то что данный метод качественно верно описывает ВКФ в конденсированных средах, сходимость экспоненциального ряда (3.106) к точному значению функции $K_A(t)$ достаточно медленная. Регулярных исследований этого вопроса не проводилось, однако известно, что в некоторых случаях приходится брать около 20 членов, чтобы получить приемлемую точность.

6.2. Метод модельной функции памяти

Медленная сходимость ряда (3.106) свидетельствует о том, что экспоненциальная корреляционная функция в конденсированных средах является плохим нулевым приближением. Кроме того, она не удовлетворяет общему требованию к корреляционным функциям о равенстве нулю первой временной производной при $t = 0$. Действительно,

$$\frac{d}{dt} \sum_i^n A_i \exp(-a_i |t|) \Big|_{t=0} = - \sum_i^n A_i a_i \neq 0, \quad (3.107)$$

тогда как из общих соотношений (3.57) и (3.58) следует, что

$$\frac{d}{dt} K_0(t) = \frac{d}{dt} \langle A(0) | A(t) \rangle \Big|_{t=0} = \langle A | iL | A \rangle = 0. \quad (3.108)$$

Первая, не исчезающая при $t = 0$ производная этой функции – производная второго порядка:

$$\begin{aligned} \ddot{K}_0(t) &= \frac{d^2}{dt^2} \langle A(0) | A(t) \rangle \Big|_{t=0} = \langle A | (iL)(iL)A \rangle = - \langle iLA | iLA \rangle = \\ &= -\langle \dot{A} | \dot{A} \rangle = \langle |\dot{A}|^2 \rangle / \langle |A|^2 \rangle. \end{aligned} \quad (3.109)$$

В соотношении (3.109) мы использовали эрмитовость оператора L . Аналогичные соотношения можно записать для функции памяти $\dot{K}_1(0) = 0$, в то время как

$$\begin{aligned} \ddot{K}_1(t) &= \frac{d}{dt} \langle \dot{a} | \exp((1-P)iLt) \dot{a} \rangle \Big|_{t=0} = \langle \dot{a} | (1-P)iL(1-P)iL | \dot{a} \rangle = \\ &= -\langle (1-P)iL\dot{a} | (1-P)iL\dot{a} \rangle. \end{aligned} \quad (3.110)$$

Используя представление проекционного оператора $P = |a\rangle\langle a|$ и эрмитовость оператора L , получим

$$|(1-P)iL\dot{a}\rangle = |iL\dot{a}\rangle - |a\rangle\langle a|iL\dot{a}\rangle = |iL\dot{a}\rangle + |a\rangle\langle \dot{a}|\dot{a}\rangle. \quad (3.111)$$

Записывая аналогичные соотношения для сопряженной величины, перемножая и проводя несложные преобразования с использованием эрмитовости \hat{L} , получаем

$$\ddot{K}_1(0) = \langle \ddot{a} | \ddot{a} \rangle - (\langle \dot{a} | \dot{a} \rangle)^2 = \frac{\langle |\ddot{A}|^2 \rangle}{\langle |\dot{A}|^2 \rangle} - \frac{(\langle |\dot{A}|^2 \rangle)^2}{(\langle |A|^2 \rangle)^2}. \quad (3.112)$$

Таким образом, представляется обоснованным и другой подход к обрыву бесконечной цепочки уравнений: аппроксимация n -й функции памяти функциональной зависимостью с нужными свойствами. Например, можно потребовать, чтобы при $t = 0$ эта функция имела правильное значение самой функции, ее первой и второй производных, а также чтобы она достаточно быстро убывала со временем. Указанным требованиям удовлетворяет гауссоида, у которой производная при $t = 0$ равна нулю.

Как правило, такую аппроксимацию используют для функции $K_1(t)$ (ВКФ случайной силы):

$$K_1(t) = B \exp(-bt^2). \quad (3.113)$$

Константы B и b определяются из соотношений

$$K_1(0) = B = \langle \dot{a} | \dot{a} \rangle,$$

$$\ddot{K}_1(0) = -2Bb = \langle \ddot{a} | \ddot{a} \rangle - (\langle \dot{a} | \dot{a} \rangle)^2. \quad (3.114)$$

Подставляя в (3.114) B и b , определенные из (3.113), получим

$$K_1(t) = \langle |\dot{a}|^2 \rangle \exp \left\{ -(t^2/2)(\langle |\ddot{a}|^2 \rangle / \langle |\dot{a}|^2 \rangle - \langle |\dot{a}|^2 \rangle) \right\}. \quad (3.115)$$

Напомним, что $|a\rangle = |A\rangle / \langle |A|^2 \rangle^{1/2}$, а значение величин $\langle |\dot{a}|^2 \rangle$, $\langle |\ddot{a}|^2 \rangle$ можно вычислить, используя равновесные функции распределения (см, например, (3.89)). Функцию $K_1(t)$ подставляют в уравнение

$$\frac{d}{dt} K_0(t) = - \int_0^t K_0(\tau) K_1(t - \tau) d\tau, \quad (3.116)$$

которое, к сожалению, можно решить только численно. Интересно отметить, что аппроксимация функции памяти гауссоидой часто дает вполне приемлемые результаты при вычислении ВКФ [1].

§7. ВРЕМЕНА КОРРЕЛЯЦИИ И КОЭФФИЦИЕНТЫ ПОСТУПАТЕЛЬНОЙ И ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ДИФФУЗИИ

В некоторых случаях интерес представляют не сами ВКФ, а их нулевые моменты. Нулевой момент нормированной корреляционной функции называется временем корреляции этой переменной:

$$\begin{aligned}\tau_A &= \int_0^\infty dt K_A(t)/K_A(0) = (K_A(0))^{-1} \int_0^\infty K_A(t) \exp(-st) dt|_{s=0} = \\ &= \tilde{K}_A(s=0)/\Delta_0^2.\end{aligned}\quad (3.117)$$

Как видно из (3.117), время корреляции можно выразить через значение лаплас-образа ВКФ при $s = 0$. В частности, для времени корреляции скорости τ_V и угловой скорости τ_Ω имеем

$$\tau_V = (m/3\kappa T)\tilde{K}_V(0) = \tau_P,\quad (3.118)$$

$$\tau_\Omega = (I/3\kappa T)\tilde{K}_\Omega(0) = \tau_J.\quad (3.119)$$

Несложно видеть, что τ_V и τ_Ω равны соответственно τ_P и τ_J – временам корреляции импульса $P = mV$ и момента импульса $J = I\Omega$. Для функции корреляции ориентации $K_u(t) = \langle \vec{u}(0)\vec{u}(t) \rangle$, где \vec{u} – единичный вектор, жестко связанный с молекулой, имеем аналогичное соотношение ($K_u(0) = 1$):

$$\tau_u = \tilde{K}_u(s=0).\quad (3.120)$$

Коэффициенты вращательной и поступательной диффузии также могут быть выражены через нулевые моменты соответствующих корреляционных функций. Действительно, для смещения частицы за время t имеем

$$\Delta \vec{R}(t) = \int_0^t \vec{V}(\tau) d\tau.\quad (3.121)$$

Тогда при $t \rightarrow \infty$ имеем согласно определению коэффициента самодиффузии или трансляционной диффузии

$$\begin{aligned}\langle [\Delta \vec{R}(t)]^2 \rangle|_{t \rightarrow \infty} &= 6Dt = \\ &= \langle \int_0^t \vec{V}(\tau) d\tau \int_0^t \vec{V}(\tau') d\tau' \rangle = \int_0^t d\tau \int_0^t d\tau' K_V(\tau - \tau').\end{aligned}\quad (3.122)$$

В (3.122) мы использовали свойство ВКФ в равновесной системе: функции зависят только от разности временных аргументов. Приведем преобразование переменных $\xi = \tau - \tau'$, $\eta = \tau + \tau'$ (якобиан этого преобразования равен 1/2). В новых переменных получим

$$\begin{aligned} \langle [\Delta \vec{R}(t)]^2 \rangle &= \frac{1}{2} \int_{-t}^0 d\xi \int_{-\xi}^{2t+\xi} d\eta K_V(\xi) + \frac{1}{2} \int_0^t d\xi \int_{\xi}^{2t-\xi} d\eta K_V(\xi) = \\ &= \int_{-t}^0 d\xi K_V(\xi)(t+\xi) + \int_0^t d\xi K_V(\xi)(t-\xi) = 2t \int_0^t d\xi K_V(\xi) - 2 \int_0^t d\xi K_V(\xi)\xi. \end{aligned} \quad (3.123)$$

В (3.123) использовалось свойство четности корреляционных функций, т.е. $K_V(-\xi) = K_V(\xi)$. При $t \rightarrow \infty$ (точнее, при $t \gg \tau_V$) первый член в правой части (3.123), пропорциональный t , много больше второго члена. Тогда в этом пределе получим

$$\langle [\Delta \vec{R}(t)]^2 \rangle|_{t \rightarrow \infty} = 6Dt = 2t \int_0^\infty d\tau K_V(\tau). \quad (3.124)$$

В результате приходим к соотношению

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \vec{V}(0)\vec{V}(t) \rangle dt = \frac{1}{3} \tilde{K}_V(s=0). \quad (3.125)$$

Наконец, используя (3.118), получим

$$D = (\kappa T / m) \tau_V. \quad (3.126)$$

Соотношение (3.126) определяет связь коэффициента трансляционной диффузии и времени корреляции скорости. Аналогичное соотношение для коэффициента вращательной диффузии имеет вид

$$D_R = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \vec{\Omega}(0)\vec{\Omega}(t) \rangle dt = \frac{\kappa T}{I} \tau_\Omega = \frac{\kappa T}{I} \tau_J. \quad (3.127)$$

Напомним, что, если это специально не оговаривается, вращательное движение рассматривается для сферических волчков, для которых $I_x = I_y = I_z$.

Используя представление цепных дробей и соотношение (3.118), запишем (3.126) в виде

$$D = \frac{\kappa T}{m} \frac{1}{s + \tilde{K}_1(s=0)}. \quad (3.128)$$

При обрыве цепной дроби на 1-м шаге с использованием приближения $K_1(t) = 2\Gamma_1\delta(t)$, или $\tilde{K}_1(s) = \Gamma_1$, получаем

$$D = \frac{\kappa T}{m\Gamma_1} = \frac{\kappa T}{\gamma}, \quad (3.129)$$

где γ – коэффициент трения. Соотношение (3.129), связывающее коэффициент диффузии с коэффициентом трения, называется соотношением Эйнштейна. При выводе (3.129) использовалась связь Γ_1 и γ (см. (3.13) и (3.98)). Если в качестве коэффициента трения выбрать его гидродинамическое значение (3.19), получим

$$D = \frac{\kappa T}{6\pi\eta R}, \quad (3.130)$$

где η – вязкость среды, R – радиус частицы. Аналогичное выражение для коэффициента вращательной диффузии имеет вид

$$D_r = \frac{\kappa T}{8\pi\eta R^3}. \quad (3.131)$$

Соотношение (3.131) для коэффициента вращательной диффузии называется соотношением Стокса–Дебая–Эйнштейна.

Обрыв цепной дроби на 2-м шаге дает

$$\begin{aligned} \tilde{K}_2(s) &= \Gamma_2, \\ \tilde{K}_1(s=0) &= \frac{\Delta_1^2}{s + \Gamma_2} |_{s=0} = \langle |\dot{a}|^2 \rangle / \Gamma_2. \end{aligned} \quad (3.132)$$

Подставляя (3.132) в (3.128), получаем

$$D = 3(\kappa T/m)^2 \Gamma_2 / \langle |\dot{V}|^2 \rangle, \quad (3.133)$$

откуда $\Gamma_2 = D\langle \dot{V}^2 \rangle (m/\kappa T)^2 / 3$. Это соотношение позволяет по известным значениям среднеквадратичного ускорения $\langle \dot{V}^2 \rangle$ и коэффициента диффузии D определить Γ_2 и затем рассчитать $K_1(t)$ по формуле (3.104), в которой $\Delta_1^2 = \langle \dot{V}^2 \rangle / \langle V^2 \rangle$.

С другой стороны, в соотношении (3.129) можно использовать модельную функцию памяти (3.113). Тогда для $\tilde{K}_1(s)$ имеем

$$\tilde{K}_1(0) = \int_0^\infty B \exp(-bt^2) dt = (B/2)(\pi/b)^{1/2}. \quad (3.134)$$

Подставляя B и b из (3.115) в (3.129), получим для коэффициента диффузии [1]

$$D = \frac{\kappa T \langle V^2 \rangle}{m \langle \dot{V}^2 \rangle} \left\{ \frac{2}{\pi} \left(\frac{\langle \ddot{V}^2 \rangle}{\langle \dot{V}^2 \rangle} - \frac{\langle \dot{V}^2 \rangle}{\langle V^2 \rangle} \right) \right\}^{1/2}. \quad (3.135)$$

Для коэффициента вращательной диффузии аналогичное соотношение получается заменой t на I и V на Ω . Если известны значения $\langle \ddot{V}^2 \rangle, \langle \dot{V}^2 \rangle$, которые вычисляются с помощью равновесных структурных функций распределения (или методом Монте-Карло), можно определить коэффициент диффузии. Интересно отметить, что такой способ расчета коэффициента диффузии дает неплохие результаты для плотных конденсированных сред (жидкий аргон), однако согласие с экспериментом ухудшается при понижении плотности и повышении температуры.

§8. ФУНКЦИИ КОРРЕЛЯЦИИ И ВРЕМЕНА КОРРЕЛЯЦИИ ОРИЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛЫ

Функции корреляции ориентации молекулы, одни из наиболее важных временных корреляционных функций, могут измеряться различными экспериментальными методами. Существует несколько различных определений ВКФ ориентации, различающихся в зависимости от метода их измерения [11].

Если $\vec{u}(t)$ – единичный вектор, жестко связанный с молекулой, то его ориентация в лабораторной системе координат определяется азимутальным углом $\theta(t)$ и полярным углом $\phi(t)$ (рис.9). Совокупность этих углов мы будем обозначать переменной $\Omega(t)$. Помимо простейшей корреляционной функции $K_u(t) = \langle \vec{u}(0)\vec{u}(t) \rangle$, которая была введена выше, определяют целый ряд ориентационных корреляционных функций, например:

$$\Psi_{lm} = \langle Y_{lm}^*(\Omega(0))Y_{lm}(\Omega(t)) \rangle / \langle |Y_{lm}(\Omega(0))|^2 \rangle, \quad (3.136)$$

где $Y_{lm}(\Omega) = Y_{lm}(\theta, \phi)$ – сферические гармоники, определяемые соотношением

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right]^{1/2} P_l^m(\cos \theta) \exp(im\phi). \quad (3.137)$$

Здесь $P_l^m(\cos \theta)$ – присоединенный полином Лежандра. Для заданного значения l (ранга гармоники) m меняется в интервале $-l \leq m \leq l$.

Гармоники с положительными и отрицательными значениями m связаны соотношением

$$Y_{l-m}(\theta, \phi) = (-1)^m Y_{lm}^*(\theta, \phi). \quad (3.138)$$

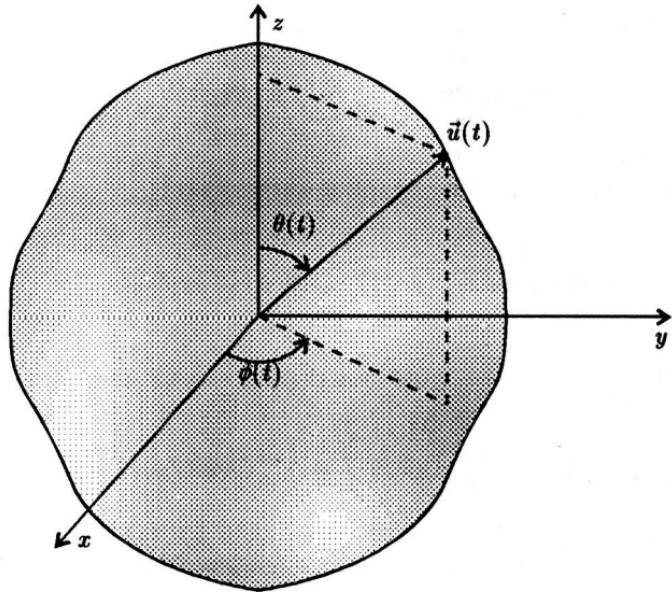


Рис. 9. Координаты для вычисления функции корреляции ориентации

Приведем выражения для нескольких первых сферических гармоник:

$$\begin{aligned}
 l = 0 \quad & Y_{00}(\theta, \phi) = (4\pi)^{-1/2}, \\
 l = 1 \quad & \left\{ \begin{array}{l} Y_{11}(\theta, \phi) = -(3/8\pi)^{1/2} \sin(\theta)e^{i\phi}, \\ Y_{10}(\theta, \phi) = (3/4\pi)^{1/2} \cos(\theta), \\ Y_{1-1}(\theta, \phi) = (3/8\pi)^{1/2} \sin(\theta)e^{-i\phi}, \end{array} \right. \\
 l = 2 \quad & \left\{ \begin{array}{l} Y_{20}(\theta, \phi) = (1/4)(15/2\pi)^{1/2} \sin^2(\theta)e^{2i\phi}, \\ Y_{21}(\theta, \phi) = -(15/8\pi)^{1/2} \sin(\theta) \cos(\theta)e^{i\phi}, \\ Y_{2-1}(\theta, \phi) = (5/4\pi)^{3/2} (3 \cos^2(\theta) - 1)/2, \\ \dots \end{array} \right. \tag{3.139}
 \end{aligned}$$

Для компактности обозначений часто используют "векторную" (спинорную) запись для компонент сферических гармоник [11]:

$$\mathbf{Y}_l(\Omega) = \{Y_{ll}(\Omega), Y_{l(l-1)}(\Omega), \dots, Y_{l-1l}(\Omega)\}; \tag{3.140}$$

здесь $\mathbf{Y}_l(\Omega) - (2l+1)$ – компонентный вектор. Скалярные произведения двух "векторов" ранга l определяются как сумма произведений

их компонент:

$$\mathbf{Y}_l^+(\Omega_1) \cdot \mathbf{Y}_l(\Omega_2) = \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\Omega_1) Y_{lm}(\Omega_2). \quad (3.141)$$

Сферические гармоники ортонормированы:

$$\int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (3.142)$$

Поэтому

$$\langle |Y_{lm}[\Omega(0)]|^2 \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) = \frac{1}{4\pi}. \quad (3.143)$$

Часто пользуются и другим определением ориентационных ВКФ:

$$\Psi_{\theta,l} = \langle P_l[\vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t)] \rangle = \langle P_l[\cos(\gamma(t))] \rangle, \quad (3.144)$$

где $P_l(x)$ – полином Лежандра, γ – угол между единичными векторами $\vec{u}(0)$ и $\vec{u}(t)$. Отметим, что как $\Psi_{lm}(t)$, так и $\Psi_{\theta,l}(t)$ – нормированные функции, т.е. $\Psi_{lm}(0) = \Psi_{\theta,l}(0) = 1$.

Теорема сложения сферических гармоник

$$P_l[\vec{u}_1 \cdot \vec{u}_2] = P_l[\cos \gamma_{12}] = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\vec{u}_1) Y_{lm}(\vec{u}_2) \quad (3.145)$$

(γ_{12} – угол между единичными векторами \vec{u}_1 и \vec{u}_2 , $Y_{lm}(\vec{u}) = Y_{lm}(\theta, \phi)$, где θ и ϕ – углы задающие направление вектора \vec{u}) позволяет установить связь функций $\Psi_{lm}(t)$ и $\Psi_{\theta,l}(t)$:

$$\begin{aligned} \Psi_{\theta,l}(t) &= \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \langle Y_{lm}^*[\vec{u}(0)] Y_{lm}[\vec{u}(t)] \rangle = \\ &= \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \Psi_{lm}(t) \langle |Y_{lm}|^2 \rangle. \end{aligned} \quad (3.146)$$

В изотропной системе, в которой все направления равноправны (гамильтониан системы инвариантен по отношению к вращениям), ориентационные ВКФ, как было показано Хаббардом [14], не зависят от индекса m , т.е.

$$\langle Y_{lm}^*[\vec{u}(0)] Y_{lm'}[\vec{u}(t)] \rangle = \delta_{mm'} \langle Y_{l0}^*[\vec{u}(0)] Y_{l0}[\vec{u}(t)] \rangle. \quad (3.147)$$

Подставляя (3.147) в (3.146), с учетом (3.143) получим

$$\Psi_{\theta,l}(t) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \Psi_{l0}(t)(4\pi)^{-1} = \Psi_{l0}(t). \quad (3.148)$$

Таким образом, мы приходим к выводу, что в изотропной системе определенные выше ориентационные корреляционные функции совпадают:

$$\Psi_{\theta,l}(t) = \Psi_{l0}(t) = \Psi_{lm}(t), \quad m = -l, \dots, l. \quad (3.149)$$

Заметим, что если ввести новую векторную переменную

$$\mathbf{A}_l(t) = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} \mathbf{Y}_l(t), \quad (3.150)$$

то, согласно (3.141), (3.148), указанные ВКФ можно представить в виде скалярного произведения:

$$\Psi_{\theta,l}(t) = \Psi_{lm}(t) = \langle \mathbf{A}_l^+(0) \cdot \mathbf{A}_l(t) \rangle. \quad (3.151)$$

Такое представление корреляционных функций через переменную \mathbf{A} удобно тем, что она является унитарной, т.е. $\mathbf{A}^+ \cdot \mathbf{A} = 1$. Это следует из соотношения

$$\mathbf{A}_l^+ \cdot \mathbf{A}_l = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \langle Y_{lm}^*(\vec{u}) Y_{lm}(\vec{u}) \rangle = P_l[\cos(\vec{u} \cdot \vec{u})] = 1. \quad (3.152)$$

В (3.152) мы использовали теорему сложения (3.145) и равенство $P_l(1) = 1$.

Рассмотрим теперь, как связаны корреляционные функции угловой скорости молекулы (углового момента) и ориентации молекулы. Основные идеи вывода соотношения, связывающего эти функции, покажем на простейшем примере одномерного ротатора. В этом случае единичный вектор $\vec{u}(t)$, характеризующий ориентацию частицы, находится в фиксированной плоскости, а вектор угловой скорости $\vec{\Omega}(t)$ всегда перпендикулярен этой плоскости. Кинематическое уравнение, связывающее $\vec{u}(t)$ и $\vec{\Omega}(t)$, имеет вид

$$\frac{d}{dt} \vec{u}(t) = [\vec{\Omega}(t) \times \vec{u}(t)]. \quad (3.153)$$

Перепишем (3.153) в интегральной форме:

$$\vec{u}(t) = \vec{u}(0) + \int_0^t [\vec{\Omega}(\tau) \times \vec{u}(\tau)] d\tau, \quad (3.154)$$

где $\vec{u}(0) = \vec{u}(t = 0)$ определяет начальную ориентацию. Подставим $\vec{u}(t)$ из (3.154) в (3.153), раскрывая двойное векторное произведение:

$$\frac{d}{dt} \vec{u}(t) = [\vec{\Omega}(t) \times \vec{u}(0)] + \int_0^t \vec{\Omega}(\tau)(\vec{\Omega}(t) \cdot \vec{u}(\tau)) d\tau - \int_0^t \vec{u}(t)(\vec{\Omega}(t) \cdot \vec{\Omega}(\tau)) d\tau. \quad (3.155a)$$

Умножим теперь (3.155a) скалярно на $\vec{u}(0)$ и проведем усреднение по ансамблю. Учитывая, что $\vec{\Omega}(t) \cdot \vec{u}(\tau) = 0$, так как эти векторы всегда перпендикулярны, а $\vec{\Omega}(t) \times \vec{u}(0) \cdot \vec{u}(0) = 0$ в силу свойств смешанного произведения, получим

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t) \rangle = - \int_0^t \langle \vec{\Omega}(\tau) \cdot \vec{\Omega}(t) \vec{u}(0) \cdot \vec{u}(\tau) \rangle d\tau. \quad (3.155b)$$

Предположим теперь, что заметная переориентация частицы происходит благодаря большому числу малых поворотов, как это имеет место в жидкостях. В этом случае угловую скорость $\vec{\Omega}(t)$ можно рассматривать как быстро флюктуирующую переменную на фоне сравнительно медленных ориентационных движений и провести расщепление средних в корреляторе в правой части (3.155b). В результате получаем уравнение движения для одномерного ротатора:

$$\frac{d}{dt} K_u(t) = - \int_0^t K_u(\tau) K_\Omega(t - \tau) d\tau. \quad (3.156)$$

Уравнение (3.156) имеет вид обобщенного уравнения Ланжевена для ВКФ ориентации $K_u(t)$, в котором роль функции памяти играет ВКФ угловой скорости $K_\Omega(t)$.

Аналогичный (но несколько более громоздкий) вывод можно провести и в случае трехмерного вращения для функций корреляции ориентации общего вида, таких, как $\Psi_{lm}(t)$ и $\Psi_{\theta,l}(t)$. В случае $\tau_{\theta,l} \gg \tau_\Omega$ (быстрые флюктуации $\vec{\Omega}(t)$ при медленной переориентации частицы) может быть получено следующее соотношение [11,12]:

$$\frac{d}{dt} \Psi_{\theta,l}(t) = - \int_0^t \Psi_{\theta,l}(\tau) l(l+1)(\kappa T/I) \Psi_\Omega(t - \tau) d\tau. \quad (3.157)$$

Функцией памяти здесь служит функция $l(l+1)(\kappa T/I)\Psi_\Omega(t - \tau)$, где $\Psi_\Omega(t)$ – нормированная ВКФ угловой скорости молекулы:

$$\Psi_\Omega(t) = \frac{\langle \vec{\Omega}(0) \cdot \vec{\Omega}(t) \rangle}{\langle \vec{\Omega}(0)^2 \rangle}. \quad (3.158)$$

Проведем преобразование Лапласа уравнения (3.157):

$$s\tilde{\Psi}_{\theta,l}(s) - 1 = \tilde{\Psi}_{\theta,l}(s)l(l+1)(\kappa T/I)\tilde{\Psi}_{\Omega}(s). \quad (3.159)$$

Учитывая, что $\tilde{\Psi}_{\theta,l} = \tau_{\theta,l}$ – время корреляции ориентации, а $\tilde{\Psi}_{\Omega}(s=0) = \tau_{\Omega} = \tau_J$ – время корреляции угловой скорости или углового момента, и полагая $s = 0$, получим из (3.159)

$$\tau_J \tau_{\theta,l} = I/[l(l+1)\kappa T]. \quad (3.160)$$

Соотношение (3.160) носит название соотношения Хаббарда [14], область применимости которого ограничивается условием $\tau_{\theta,l} \gg \tau_J$, выполняющимся в плотных конденсированных средах.

В экспериментах по диэлектрической релаксации измеряются функции корреляции ориентации с $l = 1$, тогда как в экспериментах по ЯМР-релаксации $l = 2$. В последнем случае $\tau_{\theta,2} = (I/6\kappa T)\tau_J^{-1}$. Если выразить τ_J через коэффициент вращательной диффузии $(\kappa T/I)\tau_J = D_R$ (см.(3.129)), а для D_R использовать соотношение Стокса–Дебая–Эйнштейна (3.131), получим выражение для $\tau_{\theta,1}$, которое также называют временем релаксации Дебая [11–13]:

$$\tau_{\theta,1} = \tau_D = \frac{4\pi\eta R^3}{\kappa T}, \quad (3.161)$$

и выражение для $\tau_{\theta,2}$, часто используемое в теории ЯМР-релаксации [1,2]:

$$\tau_{\theta,2} = 1/(6D_R) = V\eta/(\kappa T). \quad (3.162)$$

Здесь $V = (4/3)\pi R^3$ – объем частицы, η – вязкость среды.

ЧАСТЬ II

ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СРЕДАХ

В предыдущих главах мы рассмотрели определение и основные методы вычисления временных корреляционных функций. Используя общий аппарат теории корреляционных функций, изложенный выше, перейдем теперь к описанию конкретных форм молекулярного движения в таких неупорядоченных средах, как газы, простые жидкости, растворы. Анализ значительно упрощается, если известны особенности молекулярного движения в среде, которые дают возможность использовать те или иные приближения, в основе которых лежит некоторая "физическая" модель теплового движения. Ниже мы не будем рассматривать внутримолекулярное движение, молекулы будут считаться абсолютно жесткими. Начнем с наиболее простой системы – газов.

ГЛАВА 4

МОЛЕКУЛЯРНОЕ ДВИЖЕНИЕ И ВРЕМЕННЫЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ В ГАЗАХ

Рассмотрим сначала разреженные газы, для которых длина свободного пробега L намного превышает размер молекул d , т.е. $d \ll L$. Движение молекул в таких системах представляет собой последовательность свободных пролетов со средней продолжительностью $\tau_0 \simeq L/\bar{v}$, где \bar{v} – среднетепловая скорость молекулы, и соударений продолжительностью $\tau_c \simeq r_0/\bar{v}$, где r_0 – характерный радиус действия межмолекулярных сил. В разреженных газах $\tau_c \ll \tau_0$, поэтому хорошим приближением будет приближение мгновенных соударений. Рассмотрим простейший способ вычисления временных корреляционных функций, в котором наиболее явно проявляются основные физические посылки, используемые в более строгих, но и значительно более сложных теориях.

§1. ПРОСТЕЙШИЕ МОДЕЛИ. M- И J-ДИФФУЗИЯ

Предположим, что процесс соударений молекул в разреженных газах – пуассоновский. Это означает, что вероятность соударения за

малый промежуток времени dt зависит только от продолжительности этого интервала:

$$p_1(dt) = \nu dt = dt/\tau_0, \quad (4.1)$$

где τ_0 – среднее время между последовательными соударениями, $\nu = \tau_0^{-1}$ – средняя частота соударений. При этом вероятность того, что соударение не произойдет в течение интервала времени Δt (не обязательно малого), равна

$$p_0(\Delta t) = e^{-\Delta t/\tau_0}. \quad (4.2)$$

Поэтому вероятность того, что на интервале времени $(0, t)$ произошло n соударений в моменты времени t_1, t_2, \dots, t_n , может быть записана в виде

$$\begin{aligned} p_n(t_1, t_2, \dots, t_n) &= e^{-(t_1-0)/\tau_0} \left(\frac{dt_1}{\tau_0} \right) e^{-(t_2-t_1)/\tau_0} \left(\frac{dt_2}{\tau_0} \right) \dots \times \\ &\times e^{-(t_n-t_{n-1})/\tau_0} \left(\frac{dt_n}{\tau_0} \right) e^{-(t-t_n)/\tau_0}. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Соотношение описывает вероятность того, что на интервале $(0, t_1)$ соударений не было, затем первое соударение произошло в момент времени, лежащий внутри бесконечно малого интервала $(t_1, t_1 + dt_1)$, затем на интервале $t_2 - t_1$ соударений не было, второе соударение произошло на малом интервале $(t_2, t_2 + dt_2)$ и т.д. Последний множитель в (4.3), $e^{-(t-t_n)/\tau_0}$, определяет вероятность того, что после последнего соударения в момент времени t_n на интервале $t - t_n$ больше соударений не было.

Как несложно видеть, (4.3) можно записать в виде $p_n(t_1, t_2, \dots, t_n) = e^{-t/\tau_0} dt_1 dt_2 \dots dt_n (\tau_0^{-1})^n$. Если интерес представляет вероятность того, что на интервале $(0, t)$ произошло n соударений, но конкретные значения величин t_1, t_2, \dots, t_n не существенны, следует проинтегрировать (4.3) по этим величинам:

$$p_n(t) = \int_0^t dt_n \int_0^{t_n} dt_{n-1} \dots \int_0^{t_2} dt_1 e^{-t/\tau_0} (\tau_0^{-1})^n = \frac{t^n}{n! \tau_0^n} e^{-t/\tau_0}. \quad (4.4)$$

Результат (4.4) – это хорошо известная формула для вероятности n событий на интервале времени $(0, t)$ для пуассоновского процесса.

Рассмотрим сначала вычисление корреляционных функций скорости (импульса) и угловой скорости (момента импульса). Как уже отмечалось выше, значения $V(P)$ и $\Omega(J)$ не изменяются в процессе свободного пролета и резко меняются в результате соударений. Поэтому значения \vec{P} и \vec{J} в момент времени t определяются лишь начальными значениями \vec{P}_0 и \vec{J}_0 при $t = 0$ и количеством соударений,

которые молекула испытала к моменту времени t . Тогда ВКФ для этих переменных можно записать в виде

$$K_P(t) = \langle \vec{P}(0)\vec{P}(t) \rangle = K_V(t) = \sum_{n=0}^{\infty} p_n(t) \langle \vec{P}_0 \vec{P}_n \rangle. \quad (4.5)$$

Здесь \vec{P}_n – значение импульса после n соударений. Аналогичное соотношение записывается для $K_\Omega(t) = K_J(t)$. Обозначим через $W_n(\vec{P}_0, \vec{P}_1, \dots, \vec{P}_n) w_M(\vec{P}_0)$ вероятность того, что при n соударениях значения импульсов были $\vec{P}_0, \vec{P}_1, \dots, \vec{P}_n$. Здесь $w_M(\vec{P}_0)$ – распределение Максвелла, задающее вероятность начального значения импульса \vec{P}_0 . Если процесс соударений марковский, вероятность $W_n(\vec{P}_0, \vec{P}_1, \dots, \vec{P}_n)$ представляется в виде произведения парных условных вероятностей:

$$W_n(\vec{P}_0, \vec{P}_1, \dots, \vec{P}_n) = W_2(\vec{P}_0 | \vec{P}_1) \dots W_2(\vec{P}_{n-1} | \vec{P}_n); \quad (4.6)$$

это означает, что вероятность того или иного значения импульса после соударения зависит только от его значения непосредственно перед соударением и не зависит от всех предыдущих значений.

Более того, в силу изотропности газа среднее направление импульса после соударения должно совпадать с его направлением до соударения, например:

$$\int \vec{P}_n W_2(\vec{P}_{n-1} | \vec{P}_n) d\vec{P}_n = \xi_p \vec{P}_{n-1}. \quad (4.7)$$

Интеграл по переменной \vec{P}_n в левой части (4.7) задает среднее значение вектора \vec{P}_n после соударения при условии, что до соударения его значение было \vec{P}_{n-1} . Величина ξ_p носит название "сохраняемости" импульса при соударении и определяет среднее значение проекции \vec{P}_n на \vec{P}_{n-1} .

Используя (4.6), получим

$$\langle \vec{P}_0 \vec{P}_n \rangle = \int \vec{P}_0 w_M(\vec{P}_0) d\vec{P}_0 \int \vec{P}_1 W_2(\vec{P}_1 | \vec{P}_0) d\vec{P}_1 \dots \int \vec{P}_n W_2(\vec{P}_{n-1} | \vec{P}_n) d\vec{P}_n. \quad (4.8)$$

Предположим теперь, что $\xi_p = \text{const}$, тогда, последовательно интегрируя в (4.8) по $\vec{P}_n, \vec{P}_{n-1}, \dots, \vec{P}_1$ и используя соотношение (4.7), получим

$$\langle \vec{P}_0 \vec{P}_n \rangle = \int \xi_p^n (\vec{P}_0 \vec{P}_0) w_M(\vec{P}_0) d\vec{P}_0 = \xi_p^n \langle P_0^2 \rangle. \quad (4.9)$$

Тогда, подставляя (4.4), (4.9) в (4.5), найдем $K_p(t)$:

$$K_p(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n! \tau_0^n} e^{-t/\tau_0} \xi_p^n \langle P_0^2 \rangle = \langle P_0^2 \rangle e^{-t/\tau_p}, \quad (4.10)$$

где

$$\tau_p = \frac{\tau_0}{1 - \xi_p}. \quad (4.11)$$

Аналогичные соотношения получаются и для момента импульса:

$$K_J(t) = \langle J_0^2 \rangle e^{-t/\tau_J},$$
$$\tau_J = \frac{\tau_0}{1 - \xi_J}. \quad (4.12)$$

Так как

$$\int_0^\infty dt K_{p,J}(t)/K_{p,J}(0) = \int_0^\infty dt e^{-t/\tau_{p,J}} = \tau_{p,J}, \quad (4.13)$$

то, следовательно, τ_p и τ_J в (4.11) и (4.12) – времена корреляции импульса и момента импульса.

Если $\xi_{p,J} \rightarrow 0$, то $\tau_{p,J} \rightarrow \tau_0$. Это означает, что при полной стохастизации \vec{P} или \vec{J} при соударениях (когда $\xi_{p,J} = 0$) время корреляции совпадает со средним временем свободного пролета. При этом строгий расчет процесса соударений в газах показывает, что ξ_p и ξ_J зависят от импульса, однако эта зависимость слабая (например, при изменении P от 0 до ∞ ξ_p изменяется от 1/2 до 1/3).

Несколько сложнее вычисляется корреляционная функция ориентации. В этом случае переменная \vec{u} , задающая ориентацию молекулы, изменяется и между соударениями. Поэтому для ВКФ ориентации имеем

$$K_u(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^t dt_n \int_0^{t_n} dt_{n-1} \dots \int_0^{t_2} dt_1 \langle \vec{u}(0)\vec{u}(t) \rangle_n p_n(t_1, t_2, \dots, t_n); \quad (4.14)$$

здесь $\langle \vec{u}(0)\vec{u}(t) \rangle_n$ означает ВКФ ориентации для той части молекул, которые к моменту времени t испытали n соударений. Вычисление $K_u(t)$ проведем для линейных молекул, для которых \vec{u} всегда перпендикулярно $\vec{\Omega}$. Если $n = 0$, имеем

$$\langle \vec{u}(0)\vec{u}(t) \rangle_0 = \langle \cos(\Omega_0 t) \rangle, \quad (4.15)$$

где $\Omega_0 t$ – угол поворота вектора \vec{u} при вращении с угловой скоростью $\Omega_0 = J_0/I$.

Пусть для $n = 1$ соударение произошло в момент времени t_1 (так что угловая скорость $\vec{\Omega}_0$ стала равной $\vec{\Omega}_1$ после соударения). При этом на интервале $(0, t_1)$ молекула вращалась с угловой скоростью $\vec{\Omega}_0$ и исходное направление вектора $\vec{u}(0)$ при $t = 0$ перешло в $\vec{u}_1 = \vec{u}(t_1)$ в момент времени t_1 . Далее, на интервале (t_1, t) молекула вращается

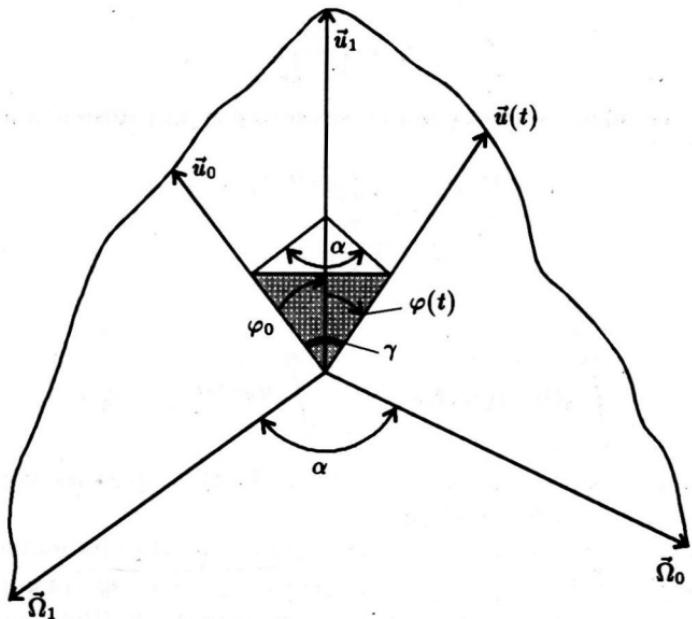


Рис. 10. Схема изменения ориентации \vec{u} и угловой скорости $\vec{\Omega}$ молекулы

вокруг вектора $\vec{\Omega}_1$, составляющего угол α с направлением $\vec{\Omega}_0$. Из рис.10 видно, что

$$\langle \vec{u}(0)\vec{u}(t) \rangle_1 = \langle \cos \gamma \rangle = \langle \cos(\Omega_0 t_1) \cos \Omega_1(t - t_1) \rangle - \langle \cos \alpha \rangle \langle \sin(\Omega_0 t_1) \sin \Omega_1(t - t_1) \rangle. \quad (4.16)$$

Далее можно предположить, что после соударения направления вектора $\vec{\Omega}_1$ равномерно "размазаны" по сфере, так что $\langle \cos \alpha \rangle = 0$. Это предположение отвечает условию $\xi_{\Omega} = \xi_J = 0$. Тогда

$$\langle \vec{u}(0)\vec{u}(t) \rangle_1 = \langle \cos(\Omega_0 t_1) \cos \Omega_1(t - t_1) \rangle. \quad (4.17)$$

Аналогичные рассуждения для $n = 2$ приводят к результату

$$\langle \vec{u}(0)\vec{u}(t) \rangle_2 = \langle \cos(\Omega_0 t_1) \cos \Omega_1(t_2 - t_1) \cos \Omega_2(t - t_2) \rangle. \quad (4.18)$$

Продолжая рассмотрение для $n = 3, 4, \dots$, получаем общую формулу:

$$K_u(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^t dt_n \int_0^{t_n} dt_{n-1} \dots \int_0^{t_2} dt_1 p_n(t_1, t_2, \dots, t_n) \langle \cos(\Omega_0 t_1) \cos \Omega_1(t_2 - t_1) \cos \Omega_2(t - t_2) \dots \times \cos \Omega_{n-1}(t_n - t_{n-1}) \cos \Omega_n(t - t_n) \rangle. \quad (4.19)$$

Для того чтобы продвинуться в вычислениях далее, необходимо принять определенную модель соударений. Известны две модели [15]:

1) модель *M*-диффузии, в которой предполагается, что угловая скорость после соударения принимает произвольное направление, но величина ее сохраняется, т.е.

$$|\vec{\Omega}_0| = |\vec{\Omega}_1| = |\vec{\Omega}_2| = \dots = |\vec{\Omega}_n|; \quad (4.20)$$

2) модель *J*-диффузии, в которой предполагается, что соударение полностью стохастизирует угловой момент, так что произвольно меняется не только величина, но и направление угловой скорости.

В настоящее время принято считать, что модель *M*-диффузии неадекватна, поэтому ниже она рассматриваться не будет. Для *J*-диффузии

$$\begin{aligned} \langle \cos(\Omega t) \dots \cos[\Omega_n(t - t_n)] \rangle = \\ \langle \cos(\Omega_0 t_1) \rangle \langle \cos \Omega_1(t_2 - t_1) \rangle \dots \langle \cos \Omega_n(t - t_n) \rangle. \end{aligned} \quad (4.21)$$

Для корреляционной функции $\langle \cos(\Omega_n t) \rangle$ имеем

$$\langle \cos(\Omega_n t) \rangle = \int_0^\infty d\Omega_n w_M(\Omega_n) \cos(\Omega_n t) = \Phi_0(t), \quad (4.22)$$

где $\Phi_0(t)$ – ВКФ для свободных ротаторов. Для линейных молекул максвелловское распределение $w_M(\Omega_n)$ имеет вид $w_M(\Omega) = (I/\kappa T)\Omega \exp(-I\Omega^2/2\kappa T)$. Следовательно,

$$\begin{aligned} \Phi_0(t) &= \int_0^\infty \frac{I}{\kappa T} \Omega \exp(-I\Omega^2/2\kappa T) \cos(\Omega t) d\Omega = \\ &= \int_0^\infty e^{-Z} \cos \left(\left(\frac{2\kappa T}{I} Z \right)^{1/2} t \right) dZ. \end{aligned} \quad (4.23)$$

Используя (4.22), (4.21), (4.3), запишем (4.19) в виде

$$\begin{aligned} K_u(t) &= \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^t dt_n \int_0^{t_n} dt_{n-1} \dots \int_0^{t_2} dt_1 e^{-t/\tau_0} (\tau_0^{-1})^n \times \\ &\quad \times \Phi_0(t - t_n) \Phi_0(t_n - t_{n-1}) \dots \Phi_0(t_1). \end{aligned} \quad (4.24)$$

Выполним преобразование Лапласа соотношения (4.24), заметив, что в правой части (4.24) под интегралом находится $(n+1)$ -кратная свертка функций $\Phi_0(t_n - t_{n-1})$, которая, как известно, трансформируется в $(n+1)$ -кратное произведение. Множитель $\exp(-t/\tau_0)$ при

преобразовании Лапласа приводит к сдвигу лапласовского аргумента s на τ_0^{-1} (теорема о сдвиге), в результате получаем

$$\tilde{K}_u(s) = \sum_{n=0}^{\infty} (\tau_0^{-1})^n (\tilde{\Phi}_0(s + \tau_0^{-1}))^{n+1} = \frac{\tilde{\Phi}_0(s + \tau_0^{-1})}{1 - \tau_0^{-1} \tilde{\Phi}_0(s + \tau_0^{-1})}. \quad (4.25)$$

Как следует из (4.25), ВКФ ориентации может быть выражена через ВКФ свободных ротаторов $\tilde{\Phi}_0(s)$. Для $\tilde{\Phi}_0(s)$ имеем, используя (4.23),

$$\tilde{\Phi}_0(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} \Phi_0(t) dt = \int_0^{\infty} e^{-Z} \frac{s}{s^2 + (2\kappa T/I)Z} dZ, \quad (4.26)$$

где мы учли, что лаплас-образ $\cos(bt)$ равен $s/(s^2 + b^2)$. Для времени корреляции $\tau_u = \tau_{\theta,1} = \tilde{K}_u(0)$ получим из (4.25), (4.26)

$$\begin{aligned} \tau_{\theta,1} &= \frac{\tilde{\Phi}_0(\tau_0^{-1})}{1 - \tau_0^{-1} \tilde{\Phi}_0(\tau_0^{-1})} = \\ &= \left(\int_0^{\infty} e^{-Z} \frac{\tau_0}{1 + \tau_0^2 (2\kappa T/I)Z} dZ \right) \left(1 - \tau_0^{-1} \int_0^{\infty} e^{-Z} \frac{\tau_0}{1 + \tau_0^2 (2\kappa T/I)Z} dZ \right)^{-1}. \end{aligned} \quad (4.27)$$

Если $(2\kappa T/I)^{1/2} \tau_0 = \bar{\Omega} \tau_0 \ll 1$, что соответствует пределу очень малых поворотов между соударениями, можно провести в (4.27) разложение по малому параметру $2\kappa T/I$. В результате получим

$$\tau_{\theta,1} = \frac{\tau_0 (1 - \bar{\Omega}^2 \tau_0^2)}{1 - \tau_0^{-1} \tau_0 (1 - \bar{\Omega}^2 \tau_0^2)} = \frac{I}{2\kappa T \tau_0} \quad (4.28)$$

или окончательно, учитывая, что $\tau_0 = \tau_J$,

$$\tau_{\theta,1} \tau_J = \frac{I}{2\kappa T}; \quad (4.29)$$

это выражение совпадает с полученным выше соотношением Хаббарда (3.160) для $l = 1$.

§2. МОДЕЛЬ ТВЕРДЫХ ШЕРОХОВАТЫХ СФЕР

Выше мы рассматривали вычисление временных корреляционных функций в газах, исходя из "физических" представлений о характере молекулярного движения. Переходим теперь к рассмотрению более общего подхода. Можно ожидать, что наиболее простым будет подход, основанный на модели с простейшим типом межмолекулярных взаимодействий – модели жестких упругих сфер.

2.1. Оператор Лиувилля для системы твердых сфер

Рассмотрение начнем с общего уравнения движения, которое для какой-либо переменной a можно записать в виде

$$\frac{da}{dt} = \{a, H\} = iLa, \quad (4.30)$$

где H – гамильтониан системы, равный

$$H = \sum_{i=1}^N P_i^2/2m + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \Phi(\vec{r}_i - \vec{r}_j); \quad (4.31)$$

здесь \vec{r}_i, \vec{P}_i – координата и импульс i -й частицы, $\Phi(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$ – потенциал взаимодействия частиц. Скобки Пуассона определяются соотношением

$$\{\dots, H\} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial H}{\partial \vec{P}_i} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} - \frac{\partial H}{\partial \vec{r}_i} \frac{\partial}{\partial \vec{P}_i} \right). \quad (4.32)$$

Тогда для лиувиллиана iL получаем

$$iL = \sum_{i=1}^N V_i \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} - \frac{1}{2m} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_j} \Phi(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \left(\frac{\partial}{\partial \vec{V}_i} - \frac{\partial}{\partial \vec{V}_j} \right) = iL_0 + iL', \quad (4.33)$$

где $\vec{V} = \vec{P}/m$ – скорость частицы, iL_0 – лиувиллиан свободного движения частиц, iL' – лиувиллиан взаимодействия. Как следует из (4.33), выражение $iL_0 = \sum_{i=1}^N V_i \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i}$ хорошо определено независимо от вида потенциала взаимодействия. В то же время использование указанного выражения для оператора iL' в случае системы твердых сфер (ТС) невозможно.

Действительно, потенциал взаимодействия для системы твердых сфер диаметра a задается соотношением

$$\Phi_{TC}(r) = \begin{cases} 0, & r > a, \\ \infty, & r \leq a, \end{cases} \quad (4.34)$$

из которого видно, что точка $r = a$ является точкой разрыва, где значение $\frac{\partial \Phi}{\partial r}$ не определено. Таким образом, обычный подход нельзя применять для описания системы ТС. Тем не менее, несмотря на сингулярный характер взаимодействия, результат взаимодействия (столкновения) частиц может быть легко описан. Действительно, значения величин после соударения (импульсов, моментов импульсов и т.д.) однозначно задаются их значениями до соударения и параметрами, описывающими соударения, такими, как прицельное расстояние, относительная скорость и т.д. Это позволяет переформулировать динамику

этих систем в терминах новых величин – операторов бинарных соударений \hat{T}_{ij} i -й и j -й частиц. При этом лиувиллиан взаимодействия iL' представляется в виде суммы операторов бинарных соударений по всем парам частиц системы:

$$iL' = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \hat{T}_{ij}. \quad (4.35)$$

Операторы \hat{T}_{ij} описывают процесс рассеяния твердых сфер друг на друге при соударении и задаются соотношением

$$\hat{T}_{12} = a \int d^2 \vec{e} \Theta(-\vec{V}_{12} \vec{e}) |\vec{V}_{12} \vec{e}| \delta(\vec{r}_{12} - a \vec{e}) (\hat{B}_{12}^{\vec{e}} - 1). \quad (4.36)$$

Этот $\Theta(x)$ – функция Хевисайда ($\Theta(x) = 0$ при $x < 0$, $\Theta(x) = 1$ при $x \geq 0$), \vec{e} – единичный вектор, задающий направление, $\int d^2 \vec{e}$ обозначает интегрирование по всем направлениям этого вектора, $\vec{V}_{12} = \vec{V}_1 - \vec{V}_2$, $\vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, а действие оператора $\hat{B}_{12}^{\vec{e}}$ на произвольную функцию $f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{V}_1, \vec{V}_2 \dots)$ отвечает замене соответствующих величин до соударения на их значения после соударения при условии, что в момент соударения радиус-вектор, соединяющий центры частиц, был $a\vec{e}$:

$$\hat{B}_{12}^{\vec{e}} f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{V}_1, \vec{V}_2 \dots) = f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{V}'_1, \vec{V}'_2 \dots), \quad (4.37a)$$

где \vec{V}_1, \vec{V}_2 – скорости частиц до соударения, \vec{V}'_1, \vec{V}'_2 – после соударения.

В общем случае, когда рассматривается и вращательное движение, соотношение (4.37a) можно записать в виде

$$\hat{B}_{12}^{\vec{e}} f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{V}_1, \vec{V}_2, \vec{\Omega}_1, \vec{\Omega}_2 \dots) = f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{V}'_1, \vec{V}'_2, \vec{\Omega}'_1, \vec{\Omega}'_2 \dots). \quad (4.37b)$$

Заметим, что действие оператора $\hat{B}_{12}^{\vec{e}}$ на координаты частиц \vec{r}_1, \vec{r}_2 , а также на все остальные величины частиц, не участвующих в соударении (с $i, j \neq 1, 2$), не меняет их значения, например:

$$\hat{B}_{12}^{\vec{e}} f(\vec{V}_i, \vec{V}_j) = f(\vec{V}_i, \vec{V}_j), \quad i, j \neq 1, 2. \quad (4.38)$$

Таким образом, полный лиувиллиан системы ТС имеет вид

$$iL = iL_0 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \hat{T}_{ij}. \quad (4.39)$$

Следует отметить, что при строгом определении оператора бинарного соударения перед интегралом в (4.36) добавляют множитель вида $S_\eta = \lim_{\eta \rightarrow 0} \exp(\eta \vec{V}_{12} \partial / \partial \vec{r}_{12})$, который исключает возможность повторного соударения пары частиц, если не было "промежуточных"

соударений с другими частицами. В этом случае описание динамики системы твердых сфер с помощью лиувиллиана полностью эквивалентно описанию обычных систем с несингулярным потенциалом. Вывод соотношений (4.35) – (4.39) можно найти в специальной литературе (см., например, [4]).

2.2. Приближение некоррелированных последовательных бинарных соударений

Рассмотрим теперь, как можно вычислить корреляционные функции, используя операторы бинарных соударений, определенные выше.

Учитывая, что $A(t) = \exp(iLt)A(0)$, запишем корреляционную функцию переменной A в виде

$$\langle A(0)A(t) \rangle = \langle A(0)^2 \rangle \frac{\langle A(0) \exp(iLt)A(0) \rangle}{\langle A(0)^2 \rangle} = \langle A(0)^2 \rangle \langle \langle \exp(iLt) \rangle \rangle_A, \quad (4.40)$$

где операция $\langle \langle \dots \rangle \rangle_A$ определена соотношением (4.40).

Рассмотрим величину $\ln[\langle \langle \exp(iLt) \rangle \rangle_A]$:

$$\ln[\langle \langle \exp(iLt) \rangle \rangle_A] = \ln \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \langle \langle (iL)^n \rangle \rangle_A t^n / n! \right). \quad (4.41)$$

Разлагая логарифм в правой части (4.41) и группируя члены одинаковой степени по t , получим так называемое кумулянтное разложение:

$$\begin{aligned} \ln \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \langle \langle (iL)^n \rangle \rangle_A t^n / n! \right) &= \sum_{n=1}^{\infty} \langle \langle (iL)^n \rangle \rangle_A t^n / n! - \\ - \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} \langle \langle (iL)^n \rangle \rangle_A \langle \langle (iL)^l \rangle \rangle_A t^{(n+l)} / (n! l!) + \dots &= \sum_{n=1}^{\infty} \kappa_n t^n / n!. \end{aligned} \quad (4.42)$$

Здесь кумулянты $\kappa_1, \kappa_2, \dots$ определены соотношениями $\kappa_1 = \langle \langle (iL) \rangle \rangle_A$, $\kappa_2 = \langle \langle (iL)^2 \rangle \rangle_A - \langle \langle (iL) \rangle \rangle_A^2, \dots$. Окончательно получаем

$$\langle A(0)A(t) \rangle = \langle A(0)^2 \rangle \exp \left(\sum_{n=1}^{\infty} \kappa_n t^n / n! \right). \quad (4.43)$$

Проводя обрыв разложения на 1-м шаге, т.е. предполагая, что $\langle \langle (iL)^2 \rangle \rangle_A = \langle \langle (iL) \rangle \rangle_A^2$, приходим к результату

$$\langle A(0)A(t) \rangle = \langle A^2 \rangle \exp(-t/\tau_A), \quad (4.44)$$

где $\tau_A^{-1} = -\kappa_1 = -\langle A(iL)A \rangle / \langle A^2 \rangle$. Отличие от нуля первой производной ВКФ при $t = 0$, которое следует из (4.43) и (4.44), связано с сингулярностью потенциала твердых сфер.

Если переменная A не зависит от координат r (или от угловых координат), например $A = V$ или $A = \Omega$, то имеем $L_0 A = 0$. Пусть A – импульс или момент импульса (скорость или угловая скорость) молекулы с номером 1, тогда

$$\langle A_1(iL)A_1 \rangle = \langle A_1(iL_0 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{T}_{ij}) A_1 \rangle = (N-1) \langle A_1 \hat{T}_{12} A_1 \rangle. \quad (4.45)$$

Как следует из (4.45), обрыв кумулянтного ряда на 1-м шаге отвечает приближению $\langle \langle (\hat{T}_{12})^n \rangle \rangle_A = \langle \langle \hat{T}_{12} \rangle \rangle_A^n$, физический смысл которого заключается в предположении о независимости друг от друга n последовательных соударений. Поэтому данное приближение носит название приближения некоррелированных последовательных бинарных соударений (НПБС). Таким образом, мы можем записать для корреляционных функций

$$K_V(t) = \langle V^2 \rangle e^{-t/\tau_V},$$

$$\tau_V = -(N-1) \langle \vec{V}_1 \hat{T}_{12} \vec{V}_2 \rangle / \langle V^2 \rangle. \quad (4.46)$$

Совершенно аналогичное выражение можно записать для корреляционной функции угловой скорости, заменив в (4.46) переменную \vec{V}_1 на $\vec{\Omega}_1$.

Для вычисления величин $\kappa_1, \kappa_2, \dots$ необходимо знать значение $\hat{T}_{12} \vec{A}_1$, т.е. значение переменной A_1 после бинарного соударения. Следовательно, требуется задать микроскопическую модель бинарного соударения.

2.3. Микроскопическая модель бинарных соударений. Шероховатые сферы

Предположим вначале, что вращение не влияет на процесс соударения (так называемая модель гладких сфер). В этом случае продольная составляющая относительной скорости \vec{V}_{12} вдоль вектора $a\vec{e}$, соединяющего центры частиц, равная $(\vec{V}_{12}\vec{e})$, меняет знак на противоположный, а поперечная знак не меняет (рис.11). В самом деле, силы, действующие между гладкими частицами, направлены нормально к поверхности контакта, при этом тангенциальные силы, действующие вдоль поверхности, равны нулю. Учитывая, что для соударяющихся гладких сфер $\vec{V}'_1 - \vec{V}_1 = -(\vec{V}'_2 - \vec{V}_2)$, запишем следующее соотношение:

$$(\hat{B}_{12}^{\vec{e}} - 1) \vec{V}_1 = \vec{V}'_1 - \vec{V}_1 = \frac{1}{2} (\vec{V}'_{12} - \vec{V}_{12}) =$$

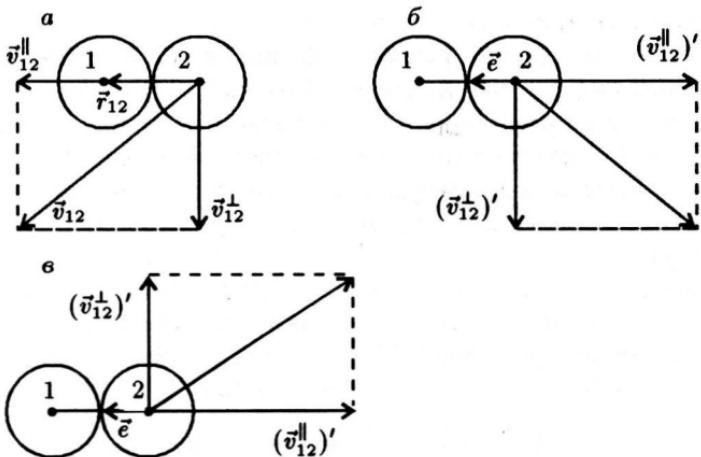


Рис. 11. Схема изменения скоростей при соударении твердых сфер: а – до соударения; б – после соударения гладких сфер; в – после соударения абсолютно шероховатых сфер

$$= \frac{1}{2}((\vec{V}_{12}^{\parallel})' - \vec{V}_{12}^{\parallel} + (\vec{V}_{12}^{\perp})' - \vec{V}_{12}^{\perp}) = \frac{1}{2}2(\vec{V}_{12}^{\parallel})' = -(\vec{e}\vec{V}_{12})\vec{e}. \quad (4.47)$$

В (4.47) мы учли, что перпендикулярная вектору \vec{e} (т.е. тангенциальная) составляющая \vec{V}_{12}^{\perp} при соударениях не меняется. Подставляя (4.47) в (4.36), получим определение оператора бинарных взаимодействий для системы гладких сфер. Умножая \tilde{T}_{12} справа и слева на \vec{V}_1 и проводя усреднение по равновесному (максвелловскому) ансамблю, получим согласно (4.46) следующее выражение для времени корреляции скорости (мы не приводим здесь несложные, но громоздкие вычисления):

$$\tau_V^{-1} = (8/3)(\pi\kappa T/m)^{1/2}na^2 = \tau_E^{-1}, \quad (4.48)$$

где $n = N/V$ – плотность частиц в газе.

Как следует из соотношения (4.48), время корреляции скорости для системы гладких сфер τ_V , которое также принято называть энскоговским временем релаксации τ_E , пропорционально среднему времени свободного пролета частиц в газе. Последнее согласно кинетической теории газов равно

$$\tau_0^{-1} = 4(\pi\kappa T/\bar{m})^{1/2}na^2. \quad (4.49)$$

Таким образом, $\tau_E = 3/2\tau_0$, откуда можно сделать вывод, что эффективная сохраняемость скорости ξ_v , которая была введена выше для модели гладких сфер, равна $1/3$, поскольку $\tau_V = \tau_0(1 - \xi_v)^{-1}$ (см. (4.11)).

В модели гладких сфер соударения не оказывают воздействия на вращательное движение молекул, так как при соударении нет тангенциальных сил в точке контакта. Поэтому в этой модели угловая скорость частицы не изменяется с течением времени. Для описания вращательной релаксации в газах вводят модель шероховатых сфер, в которой учитывается изменение как продольной составляющей относительной скорости при соударении, так и перпендикулярной составляющей.

Рассмотрим соударение двух сфер, имеющих скорости \vec{V}_1, \vec{V}_2 и угловые скорости $\vec{\Omega}_1, \vec{\Omega}_2$. Пусть в точке контакта радиус-вектор, соединяющий их центры, равен $\vec{r}_{12} = a\vec{e}$. Тогда относительная скорость поверхностей сфер в точке контакта \vec{g}_{12} равна

$$\vec{g}_{12} = \vec{V}_{12} + (\vec{\Omega}_1 + \vec{\Omega}_2) \times \vec{e} \cdot a/2. \quad (4.50)$$

При выводе (4.50) мы учли, что скорость точки контакта на поверхности первой сферы равна $\vec{V}_1 + \vec{\Omega}_1 \times ((-a/2)\vec{e})$, а второй сферы – $\vec{V}_2 + \vec{\Omega}_2 \times ((+a/2)\vec{e})$. Разность этих выражений равна \vec{g}_{12} . Заметим, что продольная составляющая g''_{12} совпадает с последней для модели гладких сфер, так как $\vec{g}''_{12} = (\vec{g}_{12}\vec{e})\vec{e} = (\vec{V}_{12}\vec{e})\vec{e}$. Поэтому для модели гладких сфер имеем

$$(\vec{g}''_{12})' = -(\vec{g}''_{12}), \quad (\vec{g}^\perp_{12})' = \vec{g}^\perp_{12}. \quad (4.51)$$

Одной из первых была введена модель абсолютно шероховатых сфер, в которой как продольная, так и поперечная составляющая относительной скорости в точке контакта меняют знак при соударении. Для модели твердых, абсолютно шероховатых сфер принимается, что

$$(\vec{g}''_{12})' = -\vec{g}''_{12}, \quad (4.52)$$

$$(\vec{g}^\perp_{12})' = -\vec{g}^\perp_{12},$$

т.е. $\vec{g}_{12}' = -\vec{g}_{12}$. Для того чтобы определить величины $\vec{V}'_1 - \vec{V}_1 = (B_{12}\vec{e} - 1)V_1, \vec{\Omega}'_1 - \vec{\Omega}_1 = (B_{12}\vec{e} - 1)\vec{\Omega}'_1$, которые необходимы для вычисления выражений вида $\langle \vec{V}_1 \hat{T}_{12} \vec{V}_1 \rangle, \langle \vec{\Omega}_1 T_{12} \vec{\Omega}_1 \rangle$, воспользуемся законом сохранения импульса

$$m(\vec{V}'_1 - \vec{V}_1) = -m(\vec{V}'_2 - \vec{V}_2) \quad (4.53)$$

и законом динамики вращательного движения

$$\frac{dI\vec{\Omega}_1}{dt} = \vec{r} \times \vec{f}_{12}, \quad (4.54)$$

где $\vec{f}_{12} = -\vec{f}_{21}$ – силы, действующие между частицами в точке контакта, \vec{r} – радиус-вектор, который определяет момент силы, действующей на частицу, и который равен $(a/2)\vec{e}$ для первой частицы и $-(a/2)\vec{e}$

для второй. Уравнение (4.54) для твердых сфер следует переписать в виде

$$dI\vec{\Omega}_1 = I\vec{\Omega}'_1 - I\vec{\Omega}_1 = \vec{r} \times \vec{f}_{12} dt = \vec{r} \times m(\vec{V}'_1 - \vec{V}_1). \quad (4.55)$$

Таким образом, получаем систему уравнений:

$$I(\vec{\Omega}'_1 - \vec{\Omega}_1) = \frac{a}{2}\vec{e} \times m(\vec{V}'_1 - \vec{V}_1),$$

$$I(\vec{\Omega}'_2 - \vec{\Omega}_2) = \frac{a}{2}\vec{e} \times m(\vec{V}'_2 - \vec{V}_2), \quad (4.56)$$

$$\vec{V}'_{12} + ((\vec{\Omega}'_1 + \vec{\Omega}'_2) \times \vec{e}) \cdot \frac{a}{2} = -\vec{V}_{12} - (\vec{\Omega}_1 + \vec{\Omega}_2) \times \vec{e} \left(\frac{a}{2} \right).$$

Решая (4.56) совместно с (4.53), находим:

$$\vec{V}'_1 - \vec{V}_1 = -\frac{K}{K+1}(g_{12} + K^{-1}\vec{e}(\vec{e}\vec{V}_{12})), \quad (4.57)$$

$$\vec{\Omega}'_1 - \vec{\Omega}_1 = \left[\frac{a}{2}(K+1) \right]^{-1} \vec{e} \times \left[\vec{e} \times (\vec{\Omega}_1 + \vec{\Omega}_2) \frac{a}{2} - V_{12} \right], \quad (4.58)$$

где $K = \frac{4I}{ma^2}$. Вычисления по формулам (4.46), (4.47) дают следующие выражения для времен корреляции скорости и угловой скорости для модели абсолютно шероховатых твердых сфер:

$$\begin{aligned} \tau_V &= \frac{K+1}{2K+1}\tau_E = \frac{3}{2}\frac{K+1}{2K+1}\tau_0, \\ \tau_\Omega &= (K+1)\tau_E = \frac{3}{2}(K+1)\tau_0, \end{aligned} \quad (4.59)$$

где τ_E определяется соотношением (4.48). Заметим, что при изменении K от 0, когда вся масса молекулы расположена в центре, до 1, когда вся масса равномерно размещена по поверхности, τ_V уменьшается от τ_E до $(2/3)\tau_E = \tau_0$, а τ_Ω возрастает от τ_E до $2\tau_E$. Такому изменению этих величин отвечает изменение сохраняемости скорости ξ_V от 1/3 до 0 и сохраняемости угловой скорости от 1/3 до 2/3.

Мы видим, что по мере увеличения параметра K участие вращательных степеней свободы в соударении увеличивается, что приводит к уменьшению сохраняемости скорости и увеличению сохраняемости угловой скорости.

Как модель гладких сфер, так и модель абсолютно шероховатых сфер являются предельными случаями модели частично шероховатых сфер, которая более адекватно описывает столкновения молекул в газе.

В литературе рассматривались различные варианты моделей частичной шероховатости. Например, предполагалось, что молекулы

соударяются как абсолютно шероховатые или как гладкие в зависимости от взаимной ориентации при соударении либо в зависимости от энергии относительного движения [16]. Рассматривались также и более формальные определения шероховатости [17]. Несмотря на многообразие моделей шероховатости, можно получить соотношение, которое следует из общих законов сохранения и не связано с конкретной моделью. Оно имеет вид [18]

$$\tau_V^{-1} - K \tau_\Omega^{-1} = \tau_E^{-1} \quad (4.60)$$

(τ_E определено в (4.48)). Соотношение (4.60) устанавливает связь между временами корреляции τ_V и τ_Ω для системы твердых сфер с произвольной степенью шероховатости. В (4.60) входит величина τ_E , которая определяется только плотностью, температурой и диаметром твердых сфер (см. (4.48)).

2.4. Вычисление корреляционных функций в приближении некоррелированных последовательных бинарных соударений (НПБС)

Рассмотрим теперь вычисление корреляционных функций переменных, зависящих от координат частиц. Заметим, что приближение $\langle\langle L^n \rangle\rangle = \langle\langle L \rangle\rangle^n$, где $\langle\langle \dots \rangle\rangle = \langle A L A \rangle / \langle A^2 \rangle$, которое для скорости или угловой скорости частицы (т.е. для $A = V$ или $A = \Omega$) отвечает приближению некоррелированных последовательных бинарных соударений, оказывается слишком грубым для переменных, зависящих от координат.

Действительно, в данном случае $L_0 A \neq 0$ и приближение $\langle\langle L_0^n \rangle\rangle = \langle\langle L_0 \rangle\rangle^n$ отвечает предположению о траектории, все участки которой статистически независимы, что является физически невыполнимым в большинстве ситуаций.

Для того чтобы использовать приближение НПБС в рассматриваемом случае, можно поступить следующим образом: выразить исковую корреляционную функцию через корреляционные функции переменной B , для которой $L_0 B = 0$.

Пусть $A_1 = A_1(\vec{r}_1)$ или $A_1 = A_1(\vec{u}_1)$, где \vec{r}_1 и \vec{u}_1 – радиус-вектор центра частицы и единичный вектор, задающий ориентацию молекулы. Определим переменную B :

$$B = \dot{A}_1 = i L A_1 = i L_0 A = B_0. \quad (4.61)$$

В соотношении (4.61) используется определение оператора Лиувилля (4.33), из которого следует, что на функцию, зависящую только от координат, действует часть оператора Лиувилля $i L_0$, отвечающая

системе невзаимодействующих частиц. Согласно общей теории корреляционных функций имеем (см.(3.90))

$$\tilde{K}_0(s) = \frac{K_0(0)}{s + \tilde{K}_1(s)}, \quad (4.62)$$

где $\tilde{K}_0(s)$ – лаплас-образ корреляционной функции $\langle A_1^*(0)A_1(t) \rangle$, $\tilde{K}_1(s)$ – лаплас-образ функции памяти:

$$K_1(t) = \langle iLA_1 | e^{i(1-P)Lt} | iLA_1 \rangle = \langle |B_0|^2 \rangle \langle \langle e^{i(1-P)Lt} \rangle \rangle_B. \quad (4.63)$$

Так как переменная B определена как производная переменной A , (например, если $\vec{A} = \vec{u}$, то $B = \vec{\Omega} \times \vec{u}$ для линейных молекул), приближение НПБС, использованное для переменной B , оказывается не таким грубым, как для исходной переменной A . Записывая выражение $\langle \langle \exp[i(1-P)Lt] \rangle \rangle_B$, как и прежде, с помощью кумулянтного ряда, получим (см. (4.43))

$$\begin{aligned} K_1(t) &= \langle |B_0|^2 \rangle \exp \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \kappa_n t^n / n! \right\} = \\ &= \langle |B_0|^2 \rangle \exp \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \kappa_n - \kappa_n^0 t^n / n! F10 \right\} \exp \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \kappa_n^0 t^n / n! \right\}. \end{aligned} \quad (4.64)$$

Здесь κ_n – кумулянты n -го порядка, κ_n^0 – соответствующие кумулянты для системы невзаимодействующих частиц (с лиувиллианом iL_0). Таким образом, получаем

$$K_1(t) = K_1^{(0)}(t) \exp \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} (\kappa_n - \kappa_n^{(0)}) t^n / n! \right\}, \quad (4.65)$$

где $K_1^{(0)}(t)$ – функция памяти для системы невзаимодействующих частиц, например для газа свободных ротаторов. Обрывая, как и прежде, ряд на 1-м шаге, имеем

$$K_1(t) = K_1^{(0)} e^{-t/\tau_B},$$

$$\tau_B^{-1} = -(\kappa_1 - \kappa_1^{(0)}) = -[\langle \langle iL \rangle \rangle_B - \langle \langle iL_0 \rangle \rangle_B] = \quad (4.66)$$

$$= \langle \langle (iL - iL_0) \rangle \rangle_B = -(N-1) \langle \dot{A}_1 \hat{T}_{12} \dot{A}_1 \rangle / \langle |\dot{A}|^2 \rangle.$$

Здесь мы использовали определение операции $\langle \langle \dots \rangle \rangle_B$, соотношения (4.61) и (4.39).

В качестве примера рассмотрим случай линейной молекулы, для которой $\vec{A}_1 = \vec{u}_1$. Тогда $\vec{A}_1 = \dot{\vec{u}}_1 = \vec{\Omega}_1 \times \vec{u}_1$. Из соотношения (4.66) получаем

$$\begin{aligned}\tau_B^{-1} &= -(N-1)((\vec{\Omega}_1 \times \vec{u}_1) \cdot \hat{T}_{12} \cdot (\Omega_1 \times u_1)) = \\ &= -(N-1)\langle(\vec{\Omega}_1 \hat{T}_{12} \vec{\Omega}_1) \cdot u_1^2\rangle - \langle(\vec{\Omega}_1 \vec{u}_1) \hat{T}_{12} (\vec{\Omega}_1 \vec{u}_1)\rangle = \\ &= -(N-1)\langle\vec{\Omega}_1 \hat{T}_{12} \vec{\Omega}_1\rangle = -\tau_\Omega^{-1}.\end{aligned}\quad (4.67)$$

В (4.67) мы учли, что оператор \hat{T}_{12} не действует на переменную \vec{u}_1 , использовали известное векторное соотношение $(a \times b) \cdot (c \times d) = (\vec{a} \cdot \vec{c})(\vec{b} \cdot \vec{d}) - (\vec{a} \cdot \vec{d})(\vec{b} \cdot \vec{c})$. Мы также учли, что $\vec{u}^2 = 1$ и $\langle\vec{\Omega}_1 \vec{u}_1\rangle = 0$ для линейной молекулы. Следовательно, функция памяти $K_1(t)$ равна $K_1^{(0)}(t) \exp(-t/\tau_\Omega)$, а ее лаплас-образ определяется с помощью теоремы о сдвиге, т.е.

$$\tilde{K}_1(s) = \int_0^\infty e^{-st} K_1^{(0)}(t) e^{-t/\tau_\Omega} dt = \tilde{K}_1^{(0)}(s + \tau_\Omega^{-1}).\quad (4.68)$$

Тогда из (4.62) получаем следующее выражение для лаплас-образа корреляционной функции ориентации:

$$\tilde{K}_u(s) = \frac{1}{s + \tilde{K}_1^{(0)}(s + \tau_\Omega^{-1})}.\quad (4.69)$$

Соотношение (4.69) можно записать и в другом виде, если выразить функцию памяти невзаимодействующих частиц $\tilde{K}_1^{(0)}(s)$ через саму функцию корреляции $\tilde{K}_u^{(0)}(s)$ системы свободных ротаторов. Учитывая, что $K_u(0) = 1$, и используя соотношение (4.62), связывающее лаплас-образы корреляционной функции и функции памяти, найдем: $\tilde{K}_1^{(0)}(s) = [\tilde{K}_u^{(0)}(s)]^{-1} - s$. Тогда окончательно

$$\tilde{K}_u(s) = \frac{\tilde{K}_u^{(0)}(s + \tau_\Omega^{-1})}{1 - \tilde{K}_u^{(0)}(s + \tau_\Omega^{-1})\tau_\Omega^{-1}}.\quad (4.70)$$

Таким образом, мы получили очень интересный результат: корреляционную функцию ориентации можно выразить через соответствующую функцию для системы невзаимодействующих частиц $\tilde{K}_u^{(0)}(s)$ и время корреляции угловой скорости τ_Ω . Функция $\tilde{K}_u^{(0)}(s)$ легко рассчитывается. Следует отметить, что в общем случае $\tau_\Omega \geq \tau_0$, где τ_0 — время свободного пролета молекул. Это означает, что формула (4.70) служит обобщением соотношения (4.25) для модели J-диффузии на

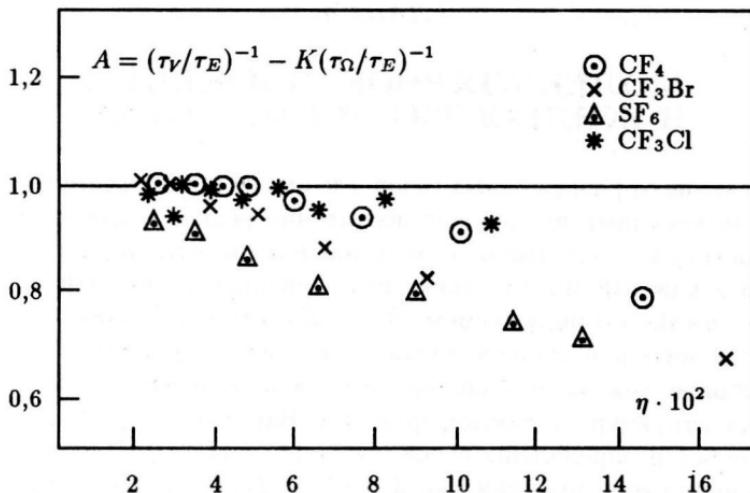


Рис. 12. Зависимость $(\tau_V/\tau_E)^{-1} - K(\tau_\Omega/\tau_E)^{-1}$ от приведенной плотности $\eta = \frac{\pi}{6} n a^3$

случай неравной нулю сохраняемости угловой скорости (напомним, что в модели J -диффузии угловая скорость стохастизируется при каждом соударении, так что $\xi_\Omega = 0$). Тем не менее существенным ограничением применимости результата (4.70) является использование приближения НПБС, которое, как будет показано ниже, неприменимо в плотных жидкостях.

Модель твердых сфер достаточно адекватно описывает молекулярную динамику разреженных и умеренно плотных газов. Основным параметром модели является диаметр твердых сфер a , методы определения которого для данного термодинамического состояния рассмотрены ниже. Второй параметр, задающий степень шероховатости, определяется путем подгонки теоретических зависимостей под экспериментальную. Тем не менее, несмотря на некоторую неопределенность, связанную с выбором модели шероховатости, адекватность модели твердых сфер и приближения НПБС можно проверить с помощью соотношения (4.60), которое не связано с определенной моделью шероховатости. На рис. 12 приведена зависимость величины $(\tau_V/\tau_E)^{-1} - K(\tau_\Omega/\tau_E)^{-1}$ от плотности η для различных газов [18]. Как видно из рисунка, модель ТС, включая приближение НПБС, является достаточно адекватной вплоть до плотностей порядка $\eta \approx 0,1$. Перейдем теперь к рассмотрению более сложных систем – жидкостей и растворов.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ ДВИЖЕНИЕ В ЖИДКОСТЯХ И РАСТВОРАХ

В отличие от разреженных газов, где интенсивные взаимодействия между молекулами происходят достаточно редко, а основную часть времени молекулы двигаются свободно, в жидкостях и растворах молекулы в каждый момент времени интенсивно взаимодействуют со своим ближайшим окружением. Это приводит к образованию в жидкости сравнительно долгоживущих локальных структур.

Наиболее важными функциями, описывающими эволюцию локальных структур, являются функции Ван-Хова $G_s(r, t)$ и $G_d(r, t)$, которые были определены выше (см.(1.11) – (1.13)). Напомним, что собственная часть функции Ван-Хова $G_s(r, t)$ определяет вероятность того, что частица, находившаяся в точке \vec{r}_1 в момент времени $t = 0$, переместится в точку $\vec{r}_1 + \vec{r}$ к моменту времени t :

$$G_s(r, t) = \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}_1(t) + \vec{r}_1(0)) \rangle. \quad (5.1a)$$

Функция $G_s(r, t)$ описывает, таким образом, одночастичное движение молекулы жидкости и показывает, как исходно локализованная при $t = 0$ частица, для которой $G_s(r, 0) = \delta(r)$, постепенно "размазывается" по всему объему. При достаточно больших временах $G_s(r, t)$ эволюционирует по диффузионному закону:

$$G_s(r, t) = (4\pi Dt)^{-3/2} \exp\{-r^2/(4Dt)\}, \quad (5.16)$$

где D – коэффициент самодиффузии молекул.

Несобственная часть функции Ван-Хова

$$G_d(r, t) = \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}_2(t) + \vec{r}_1(0)) \rangle (N - 1) \quad (5.2)$$

определяет вероятность того, что вторая частица будет находиться в точке $\vec{r}_1 + \vec{r}$ в момент времени t , если первая частица при $t = 0$ находилась в точке \vec{r}_1 .

Так как $G_d(r, 0) = ng_2(r)$, где $g_2(r)$ – парная корреляционная функция, описывающая равновесную структуру жидкости (см.(1.15)), функция $G_d(r, t)$ описывает динамику разрушения локальной структуры.

Пространственный фурье-образ функции Ван-Хова называется промежуточной функцией рассеяния (см.также (1.16)–(1.18)):

$$F(\vec{k}, t) = \int e^{i\vec{k}\vec{r}} G(\vec{r}, t) d\vec{r}, \quad (5.3)$$

которую можно представить в виде суммы собственной и несобственной частей:

$$F(\vec{k}, t) = F_s(\vec{k}, t) + F_d(\vec{k}, t). \quad (5.4)$$

Как следует из приведенных выше определений, $F_s(\vec{k}, 0) = 1$ и при $t \gg 1$ эта функция имеет очень простой вид:

$$F_s(\vec{k}, t) = \exp(-k^2 D t). \quad (5.5)$$

Наконец, временной фурье-образ носит название динамического структурного фактора:

$$S(\vec{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} F(\vec{k}, t) dt = S_s(\vec{k}, \omega) + S_d(\vec{k}, \omega). \quad (5.6)$$

Отметим, что корреляционная функция скорости может быть выражена через собственную часть промежуточной функции рассеяния:

$$\langle V_x(0)V_x(t) \rangle = \langle V_x^2 \rangle \lim_{k \rightarrow 0} k^{-2} \frac{d^2}{dt^2} F_s(k, t). \quad (5.7)$$

Рассмотренные корреляционные функции $G(\vec{r}, t)$, $F(\vec{k}, t)$ играют важную роль в современной теории жидкости, а динамический структурный фактор $S(\vec{k}, \omega)$ непосредственно измеряется в экспериментах по рассеянию нейтронов.

Сильное взаимодействие молекул жидкости со своим ближайшим окружением затрудняет выбор адекватной модели, однако, если сравнить интенсивность сил отталкивания и притяжения между молекулами, оказывается, что первые намного превосходят вторые, когда молекулы сильно сближаются друг с другом. Поэтому можно говорить, что движение молекулы представляет собой последовательность перемещений в относительно "гладком" потенциальном поле, образованном притягивающей частью потенциала взаимодействия соседних молекул, и "жестких" взаимодействий с отталкивающей "сердцевиной" соседних молекул. Продолжительность "жестких" взаимодействий достаточно мала, что позволяет говорить о "жестких" взаимодействиях как о соударениях.

§1. МОДЕЛЬ ТВЕРДЫХ СФЕР И МОЛЕКУЛЯРНОЕ ДВИЖЕНИЕ В ЖИДКОСТЯХ И ПЛОТНЫХ ГАЗАХ

Наиболее просто молекулярное движение в жидкостях и плотных газах может быть описано с помощью модели твердых сфер. При этом движение молекул в гладком потенциальном поле рассматривается

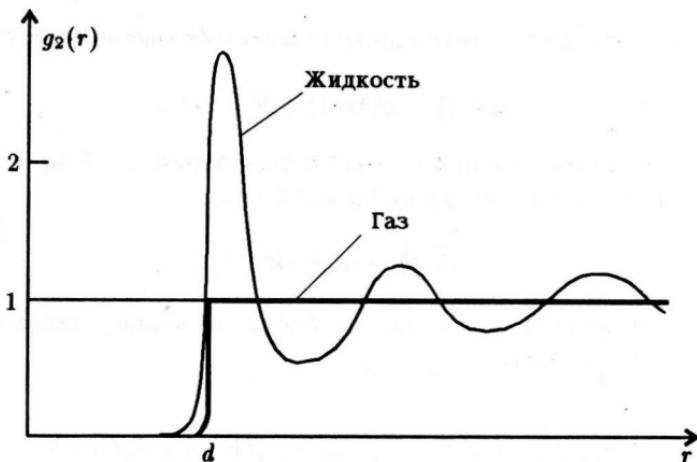


Рис. 13. Парная корреляционная функция в жидкости и газе

как свободное, а жесткое отталкивающее взаимодействие с сердцевиной – как мгновенное парное соударение. Впервые модель ТС для описания динамики жидкостей и плотных газов применениил Энског [4]. Он использовал обычную для разреженных газов твердых сфер процедуру расчета, однако учел: 1) мгновенность переноса импульса и энергии частицы при соударении на расстояние порядка диаметра твердой сферы, что существенно из-за малой длины свободного пробега частицы в плотных газах и приводит к зависимости вязкости и теплопроводности от плотности, а также 2) пространственную корреляцию частиц, которая увеличивает частоту соударений, зависящую в этом случае от равновесной парной корреляционной функции $g_2(a)$ в точке контакта твердых сфер.

Напомним, что парная корреляционная функция определяется так, что $4\pi r^2 g_2(r) dr \cdot n$ задает число частиц, находящихся на расстоянии r от выделенной частицы в тонком слое $(r, r + dr)$, где n – плотность числа частиц. В разреженном газе $g_2(r) = 1$ при $r \geq a$ и $g_2(r) = 0$ при $r < a$. В плотном газе или жидкости $g_2(r)$ имеет довольно сложную осциллирующую зависимость (рис.13), причем максимальное значение эта функция имеет в точке контакта при $r = a$. Таким образом, отличие $g_2(a)$ от 1 говорит о том, что вероятность нахождения двух частиц на расстоянии a в плотном газе и жидкости в $g_2(a)$ раз выше, чем в разреженном газе. Это означает, что частота соударений будет в $g_2(a)$ раз выше. В результате для среднего времени свободного пролета в системе ТС получим

$$\tau_0^{-1} = 4(\pi \kappa T / m)^{1/2} a^2 n g_2(a). \quad (5.8)$$

Для системы твердых сфер известно значение $g_2(r)$ в точке кон-

такта, полученное из решения интегрального уравнения Перкуса – Йевика (ПИ) для равновесной парной корреляционной функции:

$$g_2(a) = \frac{2 - \eta}{2(1 - \eta)^3}, \quad (5.9)$$

где $\eta = \pi a^3 n / 6$ – доля объема, занятого частицами. Несмотря на то что уравнение ПИ приближенное, значение $g_2(a)$ близко к точному, вычисляемому в машинных экспериментах (см., например, [6,8]).

Далее при вычислении ВКФ используют, как и в случае разреженных газов, приближение НПБС, в котором учитывается отличие $g_2(a)$ от 1. Поэтому для плотных газов и жидкостей в рамках указанного подхода получают аналогичные выражения с единственным отличием: плотность n во всех выражениях заменяется произведением $ng_2(a)$. В частности, для времени свободного пролета и энскоговского времени релаксации, равного времени корреляции скорости τ_V в модели гладких сфер, имеем

$$\tau_0^{-1} = 4(\pi \kappa T / m)^{1/2} a^2 n g_2(a), \quad (5.10)$$

$$\tau_E^{-1} = \left(\frac{3}{2} \tau_0 \right)^{-1} = \frac{8}{3} \left(\frac{\pi \kappa T}{m} \right)^{1/2} a^2 n g_2(a). \quad (5.11)$$

Очевидно, что в указанном подходе никак не учитываются динамические корреляции в системе.

Динамические свойства модели твердых сфер изучались во многих компьютерных экспериментах. Сравнение результатов машинного эксперимента с теорией показало следующее: 1) зависимость коэффициента диффузии $D = (\kappa T / m) \tau_V$ от плотности отличается от соответствующей зависимости $D_E = (\kappa T / m) \tau_E$, где τ_E определяется соотношением (5.11); 2) корреляционная функция скорости $K_V(t) = \langle \vec{V}(0) \vec{V}(t) \rangle$ не является простой экспонентой вида (4.46), а при высоких плотностях имеет отрицательный участок, $K_V(t) < 0$.

Остановимся подробнее на результатах машинного эксперимента. На рис.14 показана зависимость от плотности отношения "экспериментального" коэффициента диффузии для системы гладких сфер к теоретическому. Из рисунка видно, что теория, в основе которой лежит приближение НПБС, неплохо работает до плотностей $\eta \sim 0,1$. С повышением плотности до $\eta \approx 0,4$ теория дает заниженное значение коэффициента D ($D/D_E > 1$). При $\eta > 0,4$ теоретическое значение D оказывается завышенным ($D/D_E < 1$).

Рис. 15 иллюстрирует качественное изменение вида корреляционной функции скорости частицы $K_V(t)$ при изменении плотности [19]. Как следует из рисунка, в интервале $0,1 < \eta < 0,4$ $K_V(t)$ спадает медленнее, чем предписано теорией, что показывает наличие положительных корреляций при последовательных соударениях

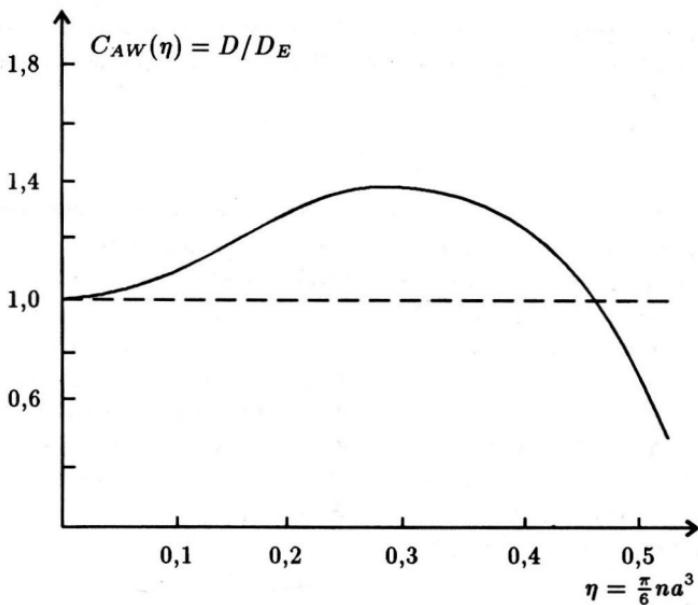


Рис. 14. Зависимость отношения D/D_E от приведенной плотности $\eta = \frac{\pi}{6}na^3$

(в теории все соударения считаются некоррелированными). В то же время при $\eta > 0,4$ (интервал η , отвечающий плотной жидкости) наблюдается переход $K_V(t)$ в отрицательную область, что говорит о наличии отрицательных корреляций скоростей при последовательных соударениях. Так как

$$D = \int_0^\infty \langle V_x(0)V_x(t) \rangle dt, \quad (5.12)$$

то положительные корреляции увеличивают коэффициент диффузии, а отрицательные уменьшают.

Таким образом, мы видим, что приближение НПБС, игнорирующее наличие корреляций, неприменимо для системы ТС высокой плотности. Возникает естественный вопрос: может ли модель ТС, в которой учитываются корреляции, служить адекватной моделью для реальных жидкостей?

Оказывается, что зависимость коэффициента диффузии от плотности для многих одноатомных жидкостей, включая инертные газы, жидкие металлы, близка к соответствующей зависимости для ТС, показанной на рис.14. Это позволяет использовать модель твердых сфер в качестве базовой модели для расчета D [20]. На практике

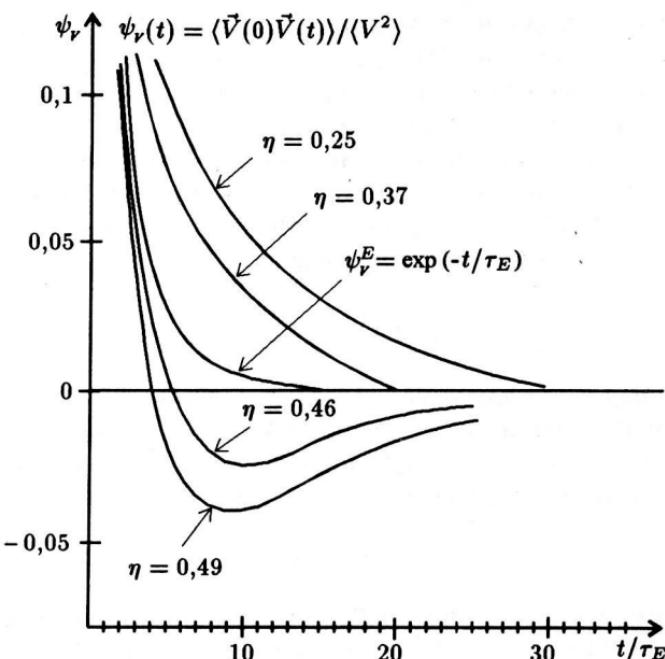


Рис. 15. Нормированная функция корреляции скорости $\psi_v(t) = K_v(t)/\langle V^2 \rangle$ в системе твердых сфер при различных плотностях. τ_E — время релаксации Энскога. (Результаты машинного эксперимента [19])

часто используют следующую формулу, аппроксимирующую машинный эксперимент для гладких ТС [21]:

$$D_{shs} = \frac{3}{8} \left(\frac{\kappa T}{\pi m} \right)^{1/2} a \frac{C(a^3 n)}{n a^3}, \quad (5.13)$$

где $C(na^3) = 0,9789 - 0,5280 na^3 - 0,4316 (na^3)^2$.

Интересно отметить, что при правильном выборе диаметра твердых сфер (a является единственным модельным параметром) соотношение (5.13) хорошо описывает коэффициент диффузии для многих жидкостей, включая и некоторые молекулярные жидкости.

Существует ряд методов для вычисления диаметра твердых сфер, который отвечает заданному термодинамическому состоянию системы, так что диаметр "опорной" системы ТС является функцией температуры и плотности. В большинстве этих методов для определения $a(T, \rho)$ необходимо знать потенциал взаимодействия молекул жидкости $\Phi(r)$ [22]. В простейшем случае диаметр a определяют из условия

$$\Phi(a) = 2\kappa T. \quad (5.14)$$

К сожалению, потенциал взаимодействия молекул в реальных жидкостях часто неизвестен. Поэтому с точки зрения практических расчетов удобно использовать метод, основанный на выборе диаметра ТС по кривой плавления вещества.

Из результатов машинного эксперимента известно, что система ТС кристаллизуется, когда доля заполненного объема достигает значения $\eta_0 \approx 0,475$. Это позволяет записать следующее условие для линии плавления (см., например, [23]):

$$\frac{\pi}{6} n_m a^3 (n_m, T) = \eta_0, \quad (5.15)$$

где $n_m = n_m(T)$ – плотность жидкости на линии плавления.

Пренебрегая зависимостью a от плотности, получим, что зависящий от температуры диаметр опорной системы определяется только плотностью жидкости на линии плавления:

$$a(T) = [6\eta_0 / \pi n_m(T)]^{1/3}. \quad (5.16)$$

Зависимость $a(T)$ очень слабая, так что обычно используют приближение $a(T) \approx a(T_0)$, где T_0 – некоторая средняя температура из исследуемого температурного интервала.

Несмотря на то что модель ТС позволяет количественно описывать зависимость D от плотности и температуры, она дает качественно неверную картину молекулярного движения на временах порядка времени одного свободного пролета в системе ТС.

Последнее связано с тем, что характер взаимодействия частиц со своим локальным окружением в реальных жидкостях принципиально иной, чем в системе твердых сфер. Остановимся на этом вопросе подробнее.

§2. МОДЕЛЬ ДИНАМИЧЕСКИХ ЛОКАЛЬНЫХ СТРУКТУР В ЖИДКОСТИ

На рис.16 сравниваются результаты машинного эксперимента для системы ТС и системы с леннард-джонсовским потенциалом:

$$\Phi_{LJ}(r) = 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] \quad (5.17)$$

(где σ – параметр, задающий размер частицы, ε определяет энергию взаимодействия), который значительно более реалистично описывает парное взаимодействие в реальных жидкостях. Из рисунка видно, что характер молекулярного движения в этих двух системах качественно различен. В системе с мягким потенциалом наблюдается "отскок" назад после первого соударения, тогда как в системе ТС отрицательные корреляции развиваются после нескольких соударений.

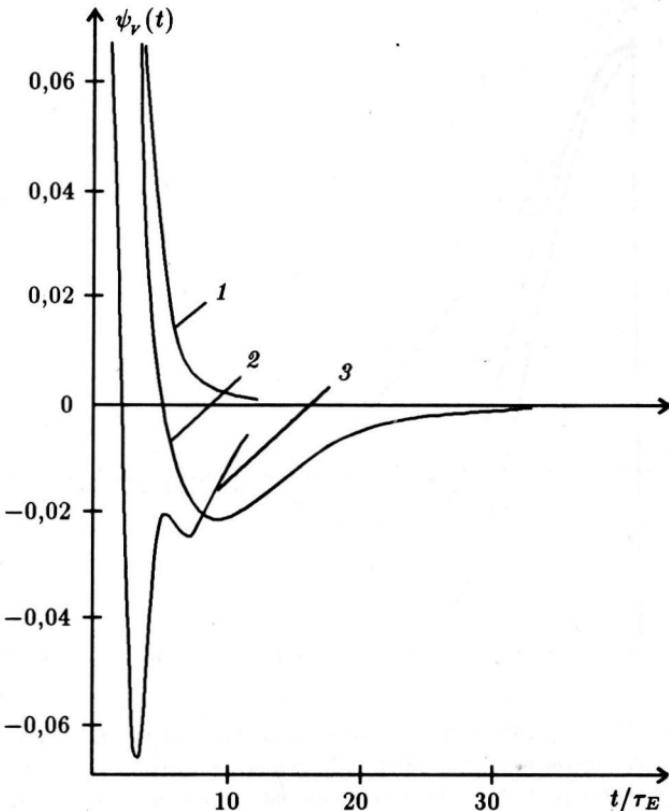


Рис. 16. Сравнение нормированной функции корреляции скорости $\psi_V(t)$ для системы твердых сфер и системы с потенциалом взаимодействия Леннарда-Джонса (по результатам машинного эксперимента [19, 24]): 1 — модель Энскога: $\psi_V^E(t) = \exp(-t/\tau_E)$; 2 — модель твердых сфер; 3 — модель Леннарда-Джонса (жидкий Аг)

Более детальный анализ показывает, что данное качественное различие не связано с наличием притягивающей части у потенциала Леннарда-Джонса, а определяется его "мягкостью". Поясним это подробнее. В случае твердых сфер, потенциал взаимодействия которых имеет вид (4.34), соударения происходят мгновенно и поэтому многочастичные соударения невозможны (любое многочастичное соударение будет последовательностью парных). В то же время для потенциалов типа (5.17) со степенной зависимостью отталкивающей части $\Phi_{\text{отт}}(r) \sim r^{-\alpha}$ соударения имеют конечную длительность. В результате частица может одновременно сталкиваться (т.е. взаимодействовать через отталкивающую часть потенциала) с несколькими соседями. Чем мягче потенциал, т.е. чем ниже степень α для отталкивающей части потенциала, тем большую роль будут играть многочастичные соударения. При многочастичном соударении частица

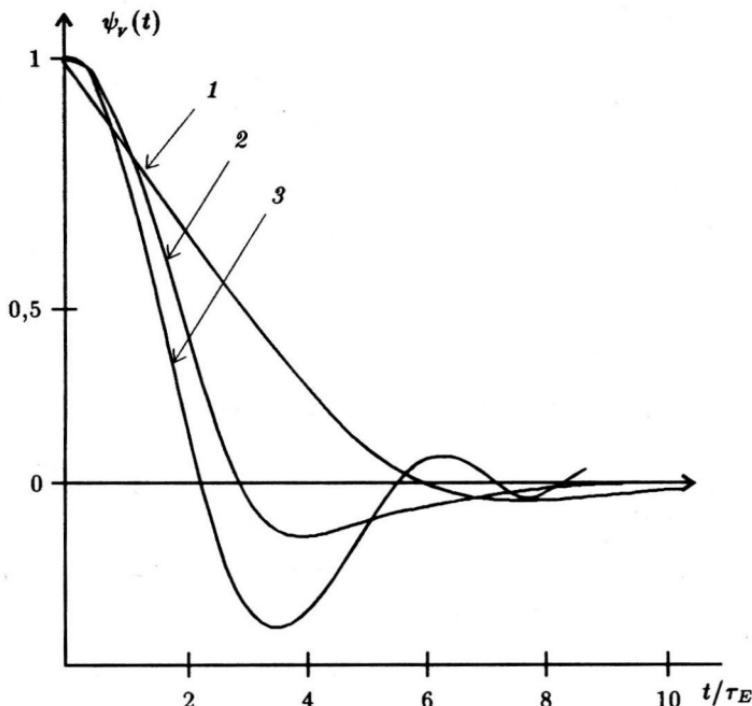


Рис. 17. Нормированная корреляционная функция скорости для системы твердых сфер [19], жидкого аргона [24] и жидкого натрия [25]: 1 — твердые сферы ($\eta = 0,46$); 2 — жидкий аргон ($\eta = 0,45$); 3 — жидкий натрий ($\eta = 0,43$). 2 и 3 — леннард-джонсовский потенциал

сталкивается с массивным "сгустком" частиц и поэтому преимущественно отскакивает назад. Для более мягких потенциалов (например, для жидких металлов) отражение назад будет выражено сильнее [25,26]. Рис.17 дает представление о качественном изменении $K_V(t)$ с переходом от жестких к более мягким потенциалам.

Аналогичная картина наблюдается и для вращательного движения молекул в жидкости: корреляционная функция угловой скорости не экспоненциальна, а имеет осциллирующий характер (рис.18,б).

Такое поведение корреляционной функции также свидетельствует об определяющей роли многочастичных соударений во вращательной динамике молекул.

Подчеркнем, что указанные особенности молекулярного движения проявляются на временах порядка времени одного свободного пролета $t \sim \tau_0$. При $t \gg \tau_0$ корреляционные функции $K_V(t)$, $K_\Omega(t)$ имеют степенной характер: $K_V(t) \sim t^{-3/2}$, $K_\Omega(t) \sim t^{-5/2}$ [1,4,8,27] и не зависят от вида потенциала. Последнее связано с тем, что при $t \gg \tau_0$

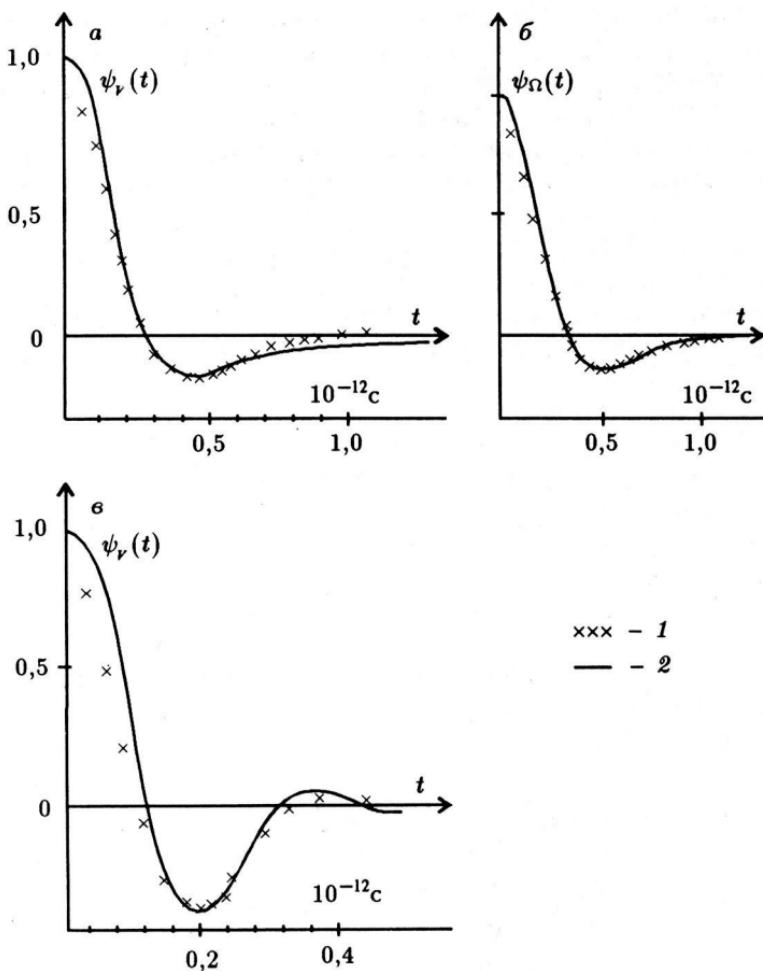


Рис. 18. Сравнение нормированных функций корреляции для ячеичной модели, вычисленных по формулам (5.19), (5.20) (1), с машинным экспериментом (2): а — жидкий CBr₄ [32] ($\xi_P = -0,38$); б — жидкий CBr₄ [32] ($\xi_J = -0,546$); в — жидкий Na [25] ($\xi_P = -0,75$)

поведение корреляционных функций определяется крупномасштабными коллективными движениями в среде, для которых не важны детали потенциала взаимодействия.

В то же время коротковременные движения, т.е. движения на временах $\sim \tau_0$, полностью определяются видом парного потенциала взаимодействия и также носят в плотных газах и жидкостях ярко выраженный коллективный характер.

Существует большое число моделей коротковременных колективных движений в плотных газах и жидкостях, однако нет какой-либо завершенной строгой теории. Это связано с огромными сложностями учета многочастичных соударений.

Рассмотрим некоторые модели локальных структур. В ряде моделей учитывается, что при рассмотрении коротковременных движений в плотных жидкостях можно выделить два масштаба времени. На временах порядка τ_0 направление скорости и угловой скорости успевает стохастизироваться, но при этом ближайшее окружение выбранной молекулы остается практически неизменным [28,30,31]. Первая координационная сфера молекулы разрушается (т.е. происходит смена ближайших соседей) на временах порядка $50 - 100\tau_0$ [29]. Это позволяет рассматривать различные ячеичные, квазиячеичные модели. Например, в одной из таких моделей используются параметры сохраняемости, которые описывают многочастичные соударения в жидкости и аналогичны параметрам, введенным для описания парных соударений в газе:

$$\langle \vec{A}\vec{A}' \rangle = \xi_A \langle A^2 \rangle, \quad (5.18)$$

где A – скорость или угловая скорость молекулы. Для корреляционных функций $K_V(t)$ и $K_\Omega(t)$ в этой модели были получены следующие соотношения [30]:

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{array}{l} K_V(t) \\ K_\Omega(t) \end{array} \right\} &= \frac{(1 - \xi_{v,\Omega})^2}{\xi_{v,\Omega}} \sum_{k=1}^{\infty} \xi_{v,\Omega}^k \frac{\tau}{\sqrt{\pi}} \times \\ &\times \left\{ \sqrt{\pi} \left(\frac{k}{\tau} \right) \operatorname{erf} \left(\frac{k}{\tau} \right) + \left\{ \begin{array}{c} 8/3 \\ 2 \end{array} \right\} (\exp[-(k/\tau)^2] - 1) + \right. \\ &\left. + \left\{ \begin{array}{c} 2/3 \\ 0 \end{array} \right\} \left(\frac{k}{\tau} \right)^2 \exp[-(k/\tau)^2] + \dots \right\} \left\{ \begin{array}{c} \langle V^2 \rangle \\ \langle \Omega^2 \rangle \end{array} \right\}, \end{aligned} \quad (5.19)$$

где ξ_v , ξ_Ω – сохраняемость скорости и угловой скорости, $\tau = t/(\Delta(m/2\kappa T)^{1/2})$, Δ – размер ячейки, который можно оценить, как $2(2^{1/6}n^{-1/3} - a)$, n – плотность числа частиц, a – диаметр молекулы, а в записи $\left\{ \begin{array}{c} a \\ b \end{array} \right\}$ верхнее число – коэффициент для функции $K_V(t)$, нижнее – для функции $K_\Omega(t)$.

Для времен корреляции из (5.19) получаются простые соотношения:

$$\tau_{V,\Omega} = \pi^{-1/2} \left\{ \begin{array}{c} 2/3 \\ 1 \end{array} \right\} \frac{1 + \xi_{v,\Omega}}{1 - \xi_{v,\Omega}} \cdot \Delta \left(\frac{m}{2\kappa T} \right)^{1/2}. \quad (5.20)$$

Соотношения (5.19), (5.20) хорошо описывают функции $K_V(t)$, $K_\Omega(t)$ в плотных жидкостях (рис.18), однако для этих функций отсутствует необходимый переход к описанию долговременной динамики.

Многие авторы развивали так называемую модель "блуждающего осциллятора", в которой предпринята попытка в рамках единого подхода описать долговременную и коротковременную динамику [33]. В этой модели предполагается, что движение молекулы можно представить как суперпозицию двух движений – гармонического колебания в потенциальной яме, образованной ближайшими соседями, и диффузионного движения потенциальной ямы в жидкости.

Данный подход используется для описания как поступательного, так и ориентационного движения молекул. Рассмотрим случай поступательного движения. Пусть $\vec{r}(t)$ и $\vec{R}(t)$ – соответственно координаты молекулы и центра потенциальной ямы, в которой перемещается молекула. Тогда для $\vec{R}(t)$ имеем

$$\vec{R}(t) = \tau^{-1} \int_{t-\tau}^{t+\tau} \vec{r}(t') dt', \quad (5.21)$$

где τ – порядка нескольких периодов колебания. Для $\vec{r}(t)$ и $\vec{R}(t)$ записывают систему уравнений Ланжевена:

$$m\ddot{\vec{r}} + m\omega_0(\vec{r}(t) - \vec{R}(t)) + \mu m\dot{\vec{r}}(t) = A(t), \quad (5.22)$$

$$m\ddot{\vec{R}}(t) + m\gamma\dot{\vec{R}}(t) = B(t), \quad (5.23)$$

где ω_0 – частота осцилляций молекулы в потенциальной яме, μ – коэффициент трения, описывающий затухание осцилляций, γ – коэффициент трения, описывающий движение блуждающего осциллятора как целого. $A(t)$ и $B(t)$ – соответствующие случайные силы, для которых записываются флуктуационно-диссипационные соотношения

$$\langle A(0)A(t) \rangle = 2\kappa T \mu \delta(t), \quad (5.24)$$

$$\langle B(0)B(t) \rangle = 2\kappa T \gamma \delta(t). \quad (5.25)$$

Коэффициент трения γ можно выразить через коэффициент сомодиффузии D с помощью соотношения Эйнштейна: $\gamma = \kappa T / mD$. В более общем подходе рассматриваются обобщенные, немарковские уравнения Ланжевена с соответствующими немарковскими флуктуационно-диссипационными соотношениями.

Хотя модель блуждающего осциллятора качественно отражает характер движения в жидкости, она переоценивает степень гармоничности движения на коротких временах, которое оказывается более стохастичным. Она также не дает правильного описания долговременной динамики, которая носит ярко выраженный коллективный характер.

Коллективный характер молекулярного движения в плотных газах и жидкостях служит обоснованием для обобщенно-гидродинамического подхода к описанию этих процессов.

§3. КОЛЛЕКТИВНЫЕ ДВИЖЕНИЯ В ЖИДКОСТИ И ОБОБЩЕННО-ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД

Коллективные движения в жидкости могут характеризоваться частотой и амплитудой собственных колебаний (мод), существующих в системе. Движение молекулы при этом рассматривается как суперпозиция ее движений в различных модах. Соответствующие уравнения описывают динамику жидкости в терминах динамики мод.

Пусть система заключена в кубический объем с ребром куба L . Резонансными будут моды с волновыми векторами $\vec{k} = \{k_x, k_y, k_z\}$, $k_i = (2\pi/L)l$, где $i = x, y, z$, $l = 1, 2, \dots$. Мода плотности с волновым вектором \vec{k} определяется соотношением

$$n_{\vec{k}}(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N e^{i\vec{k}\vec{r}_i(t)}; \quad (5.26)$$

здесь N – полное число частиц в системе. Заметим, что $n_{\vec{k}}(t)$ определяет амплитуду стоячей волны плотности с волновым вектором \vec{k} . Действительно, вклад в $n_{\vec{k}}(t)$ у частиц с радиусом-вектором \vec{r}_i и $\vec{r}_j = \vec{r}_i + (\frac{2\pi}{k}) \frac{\vec{k}}{k} l$ одинаковы. Нетрудно видеть, что $n_{\vec{k}}(t)$ определяется через фурье-образ микроскопической плотности частиц:

$$n(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)). \quad (5.27)$$

Таким образом, $n(r, t)$ и $n_{\vec{k}}(t)$ связаны прямым и обратным преобразованием Фурье.

По сути дела, определение (5.26) представляет собой переход от описания частиц в терминах их координат к описанию в терминах коллективных переменных $n_{\vec{k}}$, т.е. переход $\{\vec{r}_1 \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N\} \rightarrow \{n_{\vec{k}_1}, n_{\vec{k}_2}, \dots\}$.

Рассмотрим, как ранее введенные функции могут быть выражены с помощью коллективных переменных.

Например, для структурного фактора $S(k)$, который определен через фурье-образ парной корреляционной функции, имеем

$$S(k) - 1 = \left(\frac{N}{V} \right) \int d\vec{r} g_2(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}, \quad (5.28)$$

$$S(k) = \langle n_{-k} n_k \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j} e^{i\vec{k}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle \quad (5.29)$$

Аналогичные соотношения имеют место для промежуточной функции рассеяния:

$$\begin{aligned} F(\vec{k}, t) &= F_s(\vec{k}, t) + F_d(\vec{k}, t) = \langle n_{-\vec{k}}(0) n_{\vec{k}}(t) \rangle = \\ &= N^{-1} \left\langle \sum_i \exp\{i\vec{k}[\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)]\} \right\rangle + \\ &+ N^{-1} \left\langle \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \exp\{i\vec{k}[\vec{r}_j(t) - \vec{r}_i(0)]\} \right\rangle. \end{aligned} \quad (5.30)$$

3.1. Коллективные движения и эволюция структурных функций

Рассмотрим описание динамики жидкости в терминах коллективных переменных. В термодинамическом пределе $V \rightarrow \infty$, $N \rightarrow \infty$, $N/V = \text{const}$, дискретный набор волновых векторов $\{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \dots\}$ переходит в непрерывную переменную $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$, где k_x, k_y, k_z изменяются в интервале от $-\infty$ до $+\infty$.

Применим метод обобщенного уравнения Ланжевена к переменной n_k и, заменив в (3.67) переменную A на n_k , получим

$$\frac{d}{dt} \langle n_{-k}(0) n_k(t) \rangle = - \int_0^t M_k(t - \tau) \langle n_{-k}(0) n_k(\tau) \rangle d\tau, \quad (5.31)$$

где функция памяти $M_k(t)$ определяется соотношением

$$M_k(t) = \langle \dot{n}_{-k}(0) \exp[i(1 - P)Lt] \dot{n}_k(0) \rangle / \langle |n_k|^2 \rangle. \quad (5.32)$$

Здесь $\langle |n_k|^2 \rangle = \langle n_{-k} n_k \rangle = S(k)$, а \dot{n}_k можно определить из уравнения непрерывности для сплошной среды

$$\frac{\partial n(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{\nabla} \vec{j}(\vec{r}, t) = 0, \quad (5.33)$$

где $\vec{j}(\vec{r}, t)$ – вектор плотности потока частиц в среде. Запишем последнее уравнение для его фурье-компонент:

$$\dot{n}_k + i\vec{k} \cdot \vec{j}_k = 0, \quad (5.34)$$

где $n_k = \int e^{i\vec{k}\vec{r}} n(\vec{r}, t) d\vec{r}$, $\vec{j}_k = \int e^{i\vec{k}\vec{r}} \vec{j}(\vec{r}, t) d\vec{r}$ – амплитуды мод плотности числа частиц и плотности потока частиц соответственно. Предполагая, что пропагатор $\exp[i(1-P)Lt]$ в (5.32) можно заменить на обычный, $\exp[iLt]$, так что $\exp[i(1-P)Lt]\dot{n}_k(0) \approx \exp[iLt]\dot{n}_k(0) = \dot{n}_k(t) = -ik\vec{j}_k$, и выбирая вектор \vec{k} направленным по оси x , получим

$$M_k(t) = k^2 \langle j_{-k,x}(0) j_{k,x}(t) \rangle [S(k)]^{-1} = (k^2/3) \langle \vec{j}_{-k}(0) \vec{j}_k(t) \rangle [S(k)]^{-1}. \quad (5.35)$$

Здесь мы учли, что в изотропной системе функция корреляции потоков (и их фурье-компонент) не зависит от направления. Для ее вычисления воспользуемся уравнением Навье–Стокса [34] для несжимаемой жидкости (подробнее см. раздел 5.1), записывая его в терминах плотности потока $\vec{j}(\vec{r}, t) = n\vec{v}(\vec{r}, t)$, где $n = \langle n(\vec{r}, t) \rangle = N/V$ – средняя плотность числа частиц, $\vec{v}(\vec{r}, t)$ – скорость жидкости в точке \vec{r} в момент времени t :

$$\frac{d\vec{j}}{dt} = \frac{\eta}{\rho_0} \nabla^2 \vec{j} - \frac{n}{\rho_0} \nabla p. \quad (5.36)$$

Здесь $\rho_0 = nm$, m – масса частиц жидкости, $p = p(\vec{r}, t)$ – давление в жидкости. Уравнение (5.36) используется в гидродинамике для описания потоков и плотности в макроскопической пространственно-временной шкале. При отсутствии макроскопических потоков $\nabla \vec{j} = 0$, $\nabla p = 0$. Можно, однако, считать, что (5.36) описывает динамику флюктуаций. Тогда для фурье-образов флюктуаций потоков $\vec{j}_k(t)$

$$\frac{d}{dt} \vec{j}_k = -\frac{\eta}{\rho_0} k^2 \vec{j}_k - \frac{ik}{\rho_0} np_k, \quad (5.37)$$

где p_k – амплитуда флюктуации давления, отвечающая \vec{k} -й моде. Причем $\langle \vec{j}_k \rangle = 0$, $\langle p_k \rangle = 0$. Уравнение (5.37) имеет вид уравнения Ланжевена для флюктуирующей стохастической переменной $\vec{j}_k(t)$ с эффективным коэффициентом трения $\frac{\eta}{\rho_0} k^2 = \nu k^2$ и эффективной случайной силой $-i\frac{\vec{k}}{m}p_k$. Предположим, по аналогии с обычным уравнением Ланжевена, что $\langle \vec{j}_k(0) \frac{i\vec{k}}{m}p_k(t) \rangle = 0$ (см. п. 3.2 гл. 3). Тогда, умножая (5.37) на $\vec{j}_k(0)$ и усредняя по ансамблю, имеем

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{j}_{-k}(0) \vec{j}_k(t) \rangle = -\nu k^2 \langle \vec{j}_{-k}(0) \vec{j}_k(t) \rangle. \quad (5.38)$$

Найдя из (5.38) корреляционную функцию для потоков и подставив ее в (5.35), получим для функции памяти

$$M_k(t) = \frac{k^2}{3} \langle \vec{j}_{-k}(0) \vec{j}_k(0) \rangle e^{-k^2 \nu t} [S(k)]^{-1}. \quad (5.39)$$

Учитывая, что

$$\dot{n}_k = \frac{d}{dt} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{i\vec{k}\vec{r}_j} = i\vec{k} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N \vec{v}_j e^{i\vec{k}\vec{r}_j} = -i\vec{k} \cdot \vec{j}_k,$$

найдем

$$\vec{j}_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N \vec{v}_j e^{i\vec{k}\vec{r}_j}, \quad (5.40)$$

откуда

$$\langle \vec{j}_{-k}(0) \vec{j}_k(0) \rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \vec{v}_i \vec{v}_j e^{i\vec{k}\vec{r}_{ij}} \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle v_i^2 \rangle = \frac{3\kappa T}{m}. \quad (5.41)$$

Здесь мы учли, что в равновесном ансамбле скорости различных частиц в один и тот же момент времени не коррелируют, т.е. что $\langle v_i v_j \rangle = \langle v_i^2 \rangle \delta_{ij}$. Подставляя (5.41) в (5.39), находим функцию памяти $M_k(t)$. Учитывая (5.30), (5.39) и (5.41), перепишем обобщенное уравнение Ланжевена (5.31) в виде

$$\frac{d}{dt} F(\vec{k}, t) = -k^2 \int_0^t \frac{\kappa T}{m S(\vec{k})} e^{-\nu k^2 \tau} F(\vec{k}, t - \tau) d\tau. \quad (5.42a)$$

Проводя преобразование Лапласа этого уравнения и учитывая, что $F(\vec{k}, 0) = S(\vec{k})$, получим окончательно для лаплас-образа промежуточной функции рассеяния в рассматриваемом подходе:

$$\tilde{F}(\vec{k}, s) = \frac{S(\vec{k})}{s + k^2 C_T^2 / (s + k^2 \nu)}, \quad (5.42b)$$

где $C_T^2 = \kappa T / (m S(\vec{k}))$. В полученном соотношении константа $\nu = \eta / \rho_0$, которая называется кинематической вязкостью, определяется макроскопическими характеристиками среды: вязкостью η и плотностью ρ_0 .

3.2. "Длинные хвосты" корреляционных функций

В рамках рассматриваемого подхода удается понять природу интересного явления, которое носит название "длинные хвосты" корреляционных функций [1,4,8,27]. На временах, много больших среднего времени между соударениями и времени разрушения первой структурной оболочки (времени диффузного размытия структуры

жидкости), затухание временных корреляционных функций происходит очень медленно, степенным образом. Это медленное затухание корреляционных функций связано с тем, что на больших временах совокупность частиц, окружающих выбранную частицу, ведет себя как сплошная среда. При этом начальное возмущение, сообщенное среде движущейся частицей, распространяется в ней по гидродинамическим законам, т.е. с достаточно долгим сохранением памяти о возмущении.

Покажем теперь на примере автокорреляционной функции скорости, как "длинные хвосты" автокорреляционных функций могут быть описаны в терминах коллективных переменных.

Как следует из (5.40),

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N \vec{v}_j \delta(\vec{r} - \vec{r}_j(0)). \quad (5.43)$$

Поэтому для скорости частицы, расположенной в точке \vec{x} в момент времени $t = 0$, можно приближенно записать

$$\vec{v}_i(0) \approx \sqrt{N} \cdot \vec{j}(\vec{x}, 0)/n. \quad (5.44)$$

Если частица переместилась к моменту времени t в точку \vec{y} , то

$$\vec{v}_i(t) \approx \sqrt{N} \cdot \vec{j}(\vec{y}, t)/n. \quad (5.45)$$

Вероятность перемещения частицы из точки \vec{x} в точку \vec{y} за промежуток времени t определяется собственной частью функции Ван-Хова $G_s(|\vec{y} - \vec{x}|, t)$. Тогда корреляционную функцию скорости можно записать в виде

$$\langle \vec{v}(0)\vec{v}(t) \rangle \approx \int d\vec{x}d\vec{y} \left(\frac{1}{V} \right) G_s(|\vec{y} - \vec{x}|, t) \cdot \frac{N}{n^2} \cdot \langle \vec{j}(\vec{x}, 0)\vec{j}(\vec{y}, t) \rangle. \quad (5.46)$$

Здесь множитель V^{-1} определяет вероятность нахождения частицы в точке \vec{x} при $t = 0$, а $G_s(|\vec{y} - \vec{x}|, t)$ – вероятность ее перехода к моменту времени t в точку \vec{y} . Интегрирование по \vec{x} и по \vec{y} отвечает усреднению по всем частицам в системе. Переходя к фурье-образам (в термодинамическом пределе), имеем

$$\vec{j}(\vec{x}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k}_1 e^{-i\vec{k}_1 \vec{x}} \vec{j}_k(t), \quad (5.47)$$

$$G_s(|\vec{y} - \vec{x}|, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k}_2 F_s(\vec{k}_2, t) e^{-i\vec{k}_2 (\vec{y} - \vec{x})}. \quad (5.48)$$

Тогда из (5.46) получаем

$$K_V(t) = \frac{1}{n} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k}_1 d\vec{k}_2 d\vec{k}_3 F_s(k_1 t) \langle \vec{j}_{k_2}(0) \vec{j}_{k_3}(t) \rangle \times \\ \times \left\{ \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{x} e^{-i\vec{x}(\vec{k}_2 - \vec{k}_1)} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{y} e^{-i\vec{y}(\vec{k}_1 + \vec{k}_3)} \right\}. \quad (5.49)$$

Заметив, что выражение в фигурных скобках в (5.49) равно, согласно определению δ -функций, $\delta(\vec{k}_2 - \vec{k}_1)\delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_3)$, и проведя интегрирование по $\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3$, получим

$$K_V(t) = \frac{1}{(2\pi)^3 n} \int F_s(\vec{k}t) \langle \vec{j}_{-\vec{k}}(0) \vec{j}_{\vec{k}}(t) \rangle d\vec{k}. \quad (5.50)$$

Так как $\langle \vec{j}_{-\vec{k}}(0) \vec{j}_{\vec{k}}(t) \rangle = (3\kappa T/m) \exp(-k^2 \nu t)$ (см. (5.38) и (5.41)) и $F_s(k, t) = \exp(-k^2 D t)$ (см. (5.5)), приходим к результату

$$K_V(t) = \frac{4\pi}{n(2\pi)^3} \frac{3\kappa T}{m} \int_0^\infty k^2 dk \exp[-k^2(\nu + D)t] = \\ = \frac{3\kappa T}{m} \frac{1}{n} \left[4\pi(D + \frac{\eta}{nm})t \right]^{-3/2}. \quad (5.51)$$

В (5.51) мы использовали значение табличного интеграла $\int_0^\infty x^2 \exp(-x^2) dx = \sqrt{\pi}/4$. Более строгий вывод дает в выражении (5.51) дополнительный множитель $2/3$ [4,8]. Асимптотика корреляционной функции $K_V(t)$ при $t \rightarrow \infty$, $K_V \sim t^{-3/2}$, порождается коллективным (гидродинамическим) характером эволюции системы на больших временах. Действительно, как видно из (5.51), степенная зависимость $\sim t^{-3/2}$ является следствием диффузного движения частицы в поле гидродинамических потоков с корреляционной функцией $\langle j_{-\vec{k}}(0) j_{\vec{k}}(t) \rangle \sim \exp(-k^2 \nu t)$, полученной из макроскопического уравнения Навье–Стокса.

3.3. Вязкоупругость жидкости и обобщенно-гидродинамический подход

Рассмотренный выше подход может быть обобщен для более адекватного описания коротковременных движений в жидкостях, если принять во внимание, что в высокочастотной области жидкость проявляет вязкоупругие свойства. Это можно учесть, переходя от обычной вязкости η к обобщенной, зависящей от частоты [35,36]. Например, выбрав $\eta(\omega)$ в виде

$$\eta(\omega) = \frac{\eta_0}{1 - i\omega\tau}, \quad (5.52)$$

где τ – время релаксации вязкости (максвелловское время релаксации), получим, что при низких частотах, $\omega \ll \tau^{-1}$, обобщенная вязкость совпадает с обычной, η_0 . На высоких частотах, когда $\omega \gg \tau^{-1}$, для недиагональной (сдвиговой) компоненты тензора напряжений $\sigma_{ik}, i \neq k$, имеем

$$\sigma_{ik} = 2\eta v_{ik} = 2\eta \dot{u}_{ik} = -i\omega 2\eta u_{ik} \simeq +i\omega \frac{2\eta}{i\omega\tau} = 2\mu u_{ik}. \quad (5.53)$$

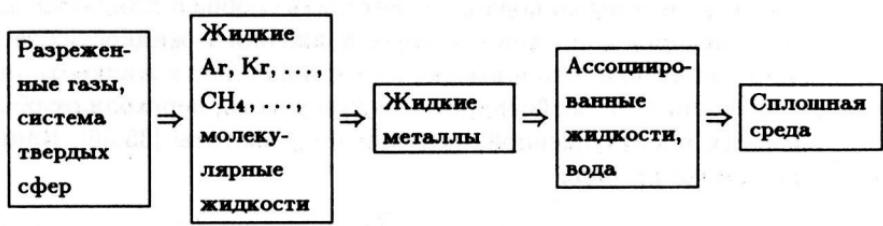
Здесь $2\eta v_{ik}$ – тензор вязких напряжений в жидкости, где $v_{ik} = \frac{1}{2}(\partial v_i / \partial x_k - \partial v_k / \partial x_i) = \dot{u}_{ik}$; u_{ik} – тензор деформации; $2\mu u_{ik}$ – тензор упругих напряжений для твердых тел [37]; $\mu = \eta_0/\tau$ – высокочастотный модуль сдвига для жидкости. Таким образом, мы видим, что частотнозависимая вязкость вида (5.52) моделирует вязкоупругие свойства жидкости.

Подставляя $\tilde{\eta}(s) = \eta/(1+st)$ в (5.42), получаем описание динамики жидкости в обобщенно-гидродинамическом подходе.

Возможно, конечно, рассмотреть зависимость $\eta(\omega)$ более общего вида, чем (5.52), однако даже эта простейшая зависимость позволяет получить качественно верное поведение корреляционных функций в коротковременной области [36].

В более общем подходе, который носит название обобщенной гидродинамики [38], детально рассматривают корреляционные функции продольных и поперечных потоков (т.е. параллельных и перпендикулярных волновому вектору \vec{k}), вводят кинетические коэффициенты, например объемную и сдвиговую вязкости, зависящие от волнового вектора \vec{k} и частоты, и т.д.

Вообще говоря, описание кинетики плотных газов и жидкостей в рамках гидродинамического подхода тем более адекватно, чем в большей степени движения частиц носят коллективный характер. Коллективный характер молекулярных движений особенно ярко проявляется в ассоциированных жидкостях, в которых межмолекулярные взаимодействия значительно сильнее обычных, ван-дер-ваальсовых. Поэтому модель сплошной среды и соответственно гидродинамический подход могут быть успешно использованы для описания молекулярной динамики в этих системах. Проиллюстрируем это утверждение следующей схемой:



(5.54)

В этой последовательности неупорядоченных сред роль колективных эффектов в коротковременной динамике (а следовательно, и адекватность гидродинамического описания) возрастает от минимальной роли в предельном случае системы твердых сфер до максимальной – в пределе сплошной среды.

Рассмотрим теперь более подробно молекулярное движение в воде и водных растворах.

§4. МОЛЕКУЛЯРНОЕ ДВИЖЕНИЕ В ВОДЕ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Вода является наиболее важным представителем ассоциированных жидкостей. Изучение свойств воды и водных растворов, молекулярного движения в них необходимо для целого ряда химических, биофизических, технологических и прочих приложений. Особый интерес представляют растворы с электростатическим (заряд-зарядным, заряд-дипольным, диполь-дипольным и т.д.) взаимодействием между частицами. К таким системам относятся растворы солей, кислот, оснований (электролиты), растворы аминокислот, белковых макромолекул. Последние могут иметь не только заряд, но и большой дипольный момент. Как будет показано ниже, дальнодействующие электростатические взаимодействия существенно влияют на характер молекулярного движения. Рассмотрение начнем с особенностей молекулярного движения в чистой воде.

4.1. Молекулярное движение в воде

Молекулярное движение в ассоциированных жидкостях рассмотрим на примере воды. Структура и динамические свойства воды определяются особенностями ее молекулярного строения. В литературе известно много различных молекулярных моделей воды [39, 40], однако простая четырехцентровая модель Бернала, отражая наиболее существенные особенности молекулярной структуры, позволяет объяснить многие ее свойства. В модели Бернала молекула воды имеет жесткую отталкивающую сердцевину и тетраэдрическое распределение зарядов. Два положительных заряда по $\sim 0,3 \text{ e}$ сосредоточены на атомах H и два отрицательных по $\sim -0,3 \text{ e}$ – на атоме кислорода на неподеленных парах электронов. Молекула воды может образовывать 0, 1, 2, 3, 4 водородные связи с соседними молекулами. При образовании водородной связи конфигурация $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}'$ эквивалентна конфигурации $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}'$, так что протон может равновероятно находиться около обоих атомов кислорода O и O' , участвующих в водородных связях. В случае идеальной водородной связи атомы $\text{O}-\text{H}-\text{O}'$ лежат на одной прямой. В жидкой воде большинство водородных связей изогнуто. Основной особенностью водородной связи,

приводящей к кардинальному отличию ассоциированных жидкостей от простых, является значительная энергия водородной связи и ее направленность. Для описания структуры ассоциированных жидкостей вводят характеристику τ_{HB} – среднее количество водородных связей, приходящихся на одну молекулу и время жизни водородной связи τ_{HB} .

На временах, много меньших τ_{HB} , жидкость можно представить как систему узлов, расположенных на атомах кислорода, и связей, направленных примерно по линиям $O - H \cdots O'$. Интересной особенностью воды является то, что в области температур и давлений, представляющих практический интерес, среднее количество связей n_{HB} , приходящихся на один узел, больше порога переколяции [41]. Это означает, что на таких временах жидкость можно рассматривать как трехмерный, самоассоциированный полимер, "сшитый" водородными связями, а молекулярное движение представляет собой вращательные и трансляционные колебания отдельных звеньев этого полимера. Анализируя результаты машинного эксперимента, Стилинджер [42] замечает: "Жидкая вода состоит из случайной сетки водородных связей с большим количеством разорванных изогнутых связей, которая постоянно подвержена спонтанной перестройке". Вследствие большой энергии водородной связи ее время жизни τ_{HB} примерно в 10–100 раз превосходит характерный период колебательного движения τ_0 [43], который составляет $10^{-13} \div 10^{-14}$ с [44]. На временах $\tau > \tau_{HB}$ наблюдается разрыв старых и образование новых водородных связей, т.е. перестройка переколяционной сетки. Машинный эксперимент показал, что этот процесс носит коллективный характер, т.е. несколько десятков молекул (минимальное число около 30) синхронно совершают движения с перестройкой сетки водородных связей [43].

Такие перестройки происходят примерно через $10^{-12} \div 10^{-11}$ с [43]. Наконец, на временах $\tau \gg \tau_{HB}$ молекулярное движение можно рассматривать как низкочастотные гидродинамические флуктуации сплошной среды.

На примере воды мы видим, что можно говорить о различных типах структуры жидкости, а именно о I -, V - и D -структуре. I -структуру дает мгновенное положение всех молекул жидкости (мгновенный снимок). Это достаточно хаотическое, слабо упорядоченное расположение частиц. Если провести усреднение по положению частиц за время порядка периода колебания τ_0 , получим V -структуру, которая представляет собой систему точек – центров колебания частиц. V -структура имеет значительно более высокую степень упорядоченности (в некоторых случаях V -структура напоминает систему микрокристалликов). В случае воды V -структурой является сетка водородных связей. Если положение частиц усреднять за очень боль-

шой промежуток времени (в случае воды $\tau \gg \tau_{HB}$), получим однородную сплошную среду постоянной плотности, или D -структуру.

Интересно отметить, что при очень высоких давлениях (десятка килобар) молекулы настолько близко расположены друг к другу, (прижаты друг к другу), что водородные связи не могут образоваться. При этих условиях ассоциированные жидкости уподобляются обычным простым жидкостям [45, 46].

Таким образом, наличие сетки водородных связей в ассоциированных жидкостях приводит к тому, что молекулярное движение в них носит ярко выраженный колективный характер. Это объясняет успех гидродинамического подхода применительно к описанию молекулярной динамики в этих системах.

4.2. Молекулярное движение в растворах электролитов

Как уже отмечалось выше, особо важное значение имеет исследование молекулярного движения в водных растворах с сильными электростатическими взаимодействиями.

Простейшими системами такого типа являются водные растворы солей, щелочей, оснований (электролиты). В них наблюдаются как заряд-зарядные взаимодействия между ионами, так и заряд-дипольные – между ионами и полярными молекулами растворителя (воды).

Коротковременная молекулярная динамика рассматривается в рамках ряда "физических" моделей с привлечением результатов компьютерного эксперимента. Долговременная динамика, определяющая значения времен корреляции, кинетических коэффициентов (таких, например, как коэффициенты вращательной и поступательной диффузии), может быть описана на основе модели сплошной среды.

В одной из первых "физических" моделей, в модели Самойлова [47], движение молекул воды и ионов рассматривается как последовательность колебательных движений относительно положений равновесия и скачков в новые положения равновесия. Если τ_0 – характерный период колебаний в положении равновесия, то среднее время между последовательными активационными скачками определяется активационной зависимостью

$$\tau_W = \tau_0 \exp(E_W / \kappa T), \quad (5.55)$$

где E_W – активационный барьер, который необходимо преодолеть молекуле воды, чтобы попасть в новое положение равновесия, τ_W – среднее время между последовательными скачками для молекул воды вдали от иона. Для молекул воды, находящихся в гидратной оболочке иона, соответствующая формула имеет вид

$$\tau_i = \tau_0 \exp(E_i / \kappa T) = \tau_W (\Delta E / \kappa T), \quad (5.56)$$

Таблица 1
Среднее время жизни для некоторых положительно гидратирующих ионов (из [48])

Ион	Время жизни молекул воды в гидратной оболочке иона, с.
Cu^{+2}	10^{-10}
Co^{+2}	10^{-6}
Sn^{+2}	10^{-4}
Fe^{+3}	$3 \cdot 10^{-3}$
Cr^{+3}	10^6

где $\Delta E = E_i - E_w$ – разность энергий активации для молекул воды в объеме и в гидратной оболочке. Если $\Delta E > 0$, то $\tau_i > \tau_w$, это означает, что молекула воды проводит в гидратной оболочке иона больше времени, чем в обычном положении равновесия. Такая гидратация называется положительной, а ионы носят название структурообразующих. Для таких ионов вязкость раствора выше, чем для чистой воды. В противоположном случае, когда $\Delta E < 0$ и $\tau_i < \tau_w$, гидратация называется отрицательной, а ионы – структуроразрушающими. Вязкость таких растворов ниже, чем вязкость чистой воды. Время жизни молекул воды в окрестности ионов измеряется экспериментально и может изменяться в широких пределах (табл.1).

Положительную гидратацию проявляют положительные ионы малого радиуса, например Li^+ , Na^+ , Mg^{+2} , Fe^{+3} , а отрицательную гидратацию – отрицательные ионы, например Cl^- , Br^- , и положительные ионы большого радиуса, например K^+ (табл.2) [49].

Дальнейшим развитием модели Самойлова является модель Франка и Вэна, в которой в жидкости выделяются три зоны. Зона А отвечает первой гидратной оболочке иона, участвующей вместе с ионом во всех движениях. Зона В – переходная область жидкости, в которой нарушена сетка водородных связей. Наконец зона С – это зона объемной воды, где сетка водородных связей не нарушена.

Компьютерные эксперименты, проведенные рядом исследователей, показали, что молекулярное движение в ионных растворах значительно более сложное, чем в трехзонной модели Франка и Вэна [49,50], которая предсказывает качественно правильную молекулярную динамику лишь в узком диапазоне параметров. Оказалось, что справедлива следующая качественная картина движения [50]. В случае легких ионов малого радиуса ион диффузионно двигается вместе с клеткой, образованной молекулами первой гидратной оболочки

Таблица 2
Энергия гидратации ΔE
и число гидратации \bar{n}_h для различных ионов

Ион	Энергия гидратации, кДж/моль	Число гидратации
Li^+	3,06	4,6
Na^+	1,05	3,8
Mg^+	10,94	-
K^+	-1,05	2,9
Cl^-	-1,13	2,6
Br^-	-1,22	-
F^-	-	4,6

ки, внутри которой он совершает колебательные движения (отметим большое сходство с "физической" моделью блуждающего осциллятора). В случае тяжелых ионов ион и его первая координационная сфера двигаются как единое целое, практически без внутренних колебаний. Важной характеристикой является число гидратации \bar{n}_h – число молекул, которые остаются в первой координационной сфере (ПКС) иона за время полного обновления всех молекул в ПКС в чистой воде. Ион и число молекул воды, равное \bar{n}_h , можно рассматривать как кинетически единую систему. Значения \bar{n}_h для различных ионов представлены в табл. 2.

Интересная особенность молекулярной динамики электролитов связана с образованием ионных пар в растворе [50–52]. Причем образуются как ионные пары, состоящие из ионов противоположных знаков, так и (значительно реже) ионные пары из ионов одного знака. Последние, конечно же, значительно менее устойчивы. Так как ионные пары противоположных знаков вместе со своей гидратной оболочкой образуют электрически нейтральную единицу, наличие ионных пар приводит к снижению электропроводности электролитов по сравнению со случаем, когда образование ионных пар отсутствует. Принято выделять два типа ионных пар: контактные ионные пары, в которых оба иона находятся в прямом контакте, и сольватно разделенные, у которых между ионами размещаются молекулы растворителя. Устойчивость ионных пар определяется многими параметрами, такими, например, как радиус ионов, их заряды, а также видом растворителя и др. Образование ионных пар описывают степенью диссоциации α :

$$\alpha = \frac{N_+}{N}, \quad (5.57)$$

где $N_+ = N_-$ – число свободных ионов (считаем, что они имеют оди-

наковый заряд), а N – полное число ионов. Тогда доля ионов, связанных в ионные пары, равна $(N - N_+)/N = 1 - \alpha$. В простейшей теории образования ионных пар, теории Бьееррума, предполагается, что вероятность нахождения двух ионов противоположных знаков на расстоянии r определяется Больцмановским множителем $\exp(-\beta U(r))$, где $\beta = (\kappa T)^{-1}$, $U(r) = e^2 z^2 / \epsilon r$ – энергия электростатического взаимодействия ионов заряда z в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ . Далее, предполагают, что если электростатическая энергия взаимодействия больше среднетепловой, κT , то ионы образуют ионную пару, если меньше – то ионы рассматриваются как свободные. Полное количество ионных пар получают интегрированием вероятности по области расстояний r , для которых $U(r) > \kappa T$. После простых вычислений получается соотношение Бьееррума для степени диссоциации электролита [53]:

$$\frac{1 - \alpha}{\alpha^2} = 4\pi \left(\frac{N}{V} \right) \left(\frac{z^2 e^2 \beta}{\epsilon} \right)^3 I(b^*), \quad (5.58)$$

где $I(b^*)$ – интеграл Бьееррума:

$$I(b^*) = \int_1^{b^*} y^{-4} e^{-y} dy; \quad (5.59)$$

здесь $b^* = \beta z^2 e^2 [\epsilon(a_+ + a_-)]^{-1}$, a_+ и a_- – радиусы положительного и отрицательного ионов.

Можно провести и более общее рассмотрение, в котором учитывается взаимодействие ионной пары с окружающим электролитом и отличие взаимодействия от простого кулоновского с постоянным значением ϵ при близком расположении ионов. При этом получаем

$$\frac{1 - \alpha}{\alpha^2} = \frac{N}{V} \cdot \tilde{z} \exp \left\{ -\beta \Delta A - \beta \frac{\chi_D(\alpha) z^2 e^2}{\epsilon} \right\}, \quad (5.60)$$

где

$$\tilde{z} = \int d\vec{r} \exp(-\beta U_{\text{eff}}(\vec{r})), \quad (5.61)$$

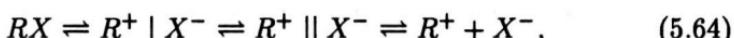
$$\chi_D(\alpha) = \left(\frac{4\pi e^2 \beta N}{V \epsilon} \right)^{1/2} \cdot \sqrt{2\alpha}, \quad (5.62)$$

$$\Delta A = A_{c0} - A_{c+} - A_{c-}. \quad (5.63)$$

Здесь $U_{\text{eff}}(\vec{r})$ – эффективный парный потенциал, учитывающий ван-дер-ваальсовское и кулоновское взаимодействие, а также эффективное взаимодействие заряженных частиц через диэлектрическую среду [54,55] и потенциал отталкивательной сердцевины; A_{c0} , A_{c+} , A_{c-} –

изотермическая работа по образованию полости в растворителе ионной парой, положительным и отрицательным ионом соответственно. Если пренебречь величиной ΔA , "дебаевским сдвигом", $-\beta \chi_D z^2 e^2 / \varepsilon$ и всеми взаимодействиями, кроме кулоновских, из (5.60) – (5.63) получим результат Бъеррума (5.58).

Важной особенностью молекулярной динамики в растворах электролитов является наличие динамических процессов типа переходов контактные ионные пары – сольватно разделенные ионные пары – ионы. В зависимости от параметров эти процессы могут протекать в широком диапазоне характерных времен. Если обозначить стабильную молекулу RX , контактную пару $R^+ | X^-$ и сольватно разделенную пару $R^+ \parallel X^-$, указанные динамические процессы можно описать схемой



где R^+ и X^- – свободные ионы в растворе.

Для вычисления констант реакции в (5.64), определяющих скорость процессов диссоциации и ассоциации, можно воспользоваться уравнением движения частицы в диссипативной среде со случайной силой (уравнением Ланжевена или Фоккера–Планка) с учетом того, что выбранная частица (например, X^-) находится в поле, создаваемом другой частицей (R^+).

Рассмотрение динамики таких процессов будет проведено в главе 7.

§5. ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ ДОЛГОВРЕМЕННОЙ ДИНАМИКИ В РАСТВОРАХ

Как уже отмечалось выше, долговременную динамику в водных растворах можно описывать на основе гидродинамического подхода. Это связано с тем, что количество водородных связей обычно выше переколяционного порога, поэтому жидкость представляет собой единую целую и хорошо моделируется сплошной средой.

5.1. Уравнение Навье–Стокса. Границные условия

Простейшее уравнение сплошной среды – уравнение Навье–Стокса, используемое для описания на макроуровне динамических свойств жидкостей:

$$\rho_0 \frac{d\vec{v}}{dt} = \eta \nabla^2 \vec{v} - \nabla p, \quad (5.65)$$

где $\rho_0 = nm$ – плотность среды (которую считаем несжимаемой), $p(r, t)$, $\vec{v}(r, t)$ – давление и скорость в точке \vec{r} в момент времени t , η –

вязкость. Напомним, как получают уравнение (5.65). Выберем частицу жидкости объема Ω , ограниченную поверхностью S . Импульс этой частицы, очевидно, равен интегралу по объему Ω от плотности импульса $\rho_0 v(\vec{r}, t)$. Силу, действующую на нее, можно представить в виде интеграла по поверхности S от поверхностной плотности силы, которая равна $\hat{\sigma} \cdot \vec{n}$, где $\hat{\sigma}$ – тензор напряжений в жидкости, \vec{n} – внешняя нормаль к поверхности S . Уравнение Ньютона для нашей частицы жидкости запишется тогда в виде

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} \rho \vec{v}(\vec{r}, t) d\Omega = \int_S (\hat{\sigma} \vec{n}) dS. \quad (5.66)$$

Стягивая объем в точку и учитывая известное соотношение $\oint_S (\hat{\sigma} \vec{n}) dS = \int_{\Omega} (\operatorname{div} \hat{\sigma}) d\Omega$, получим

$$\frac{d}{dt} \rho \vec{v} = \operatorname{div} \hat{\sigma} = \nabla \hat{\sigma}. \quad (5.67)$$

Для несжимаемой жидкости тензор вязких напряжений $\hat{\sigma}$ представляется в виде

$$\sigma_{ij} = \eta (\partial v_i / \partial r_j + \partial v_j / \partial r_i) - p \delta_{ij}, \quad (5.68)$$

где η – вязкость жидкости, а индексы i, j соответствуют x, y, z , так, что $r_x = x, r_y = y, r_z = z$.

Как видно из (5.68), принято выделять диагональную часть $-p \delta_{ij}$, которая в покоящейся жидкости определяет гидростатическое давление, и недиагональную часть, связанную с градиентом скоростей. Подставляя (5.68) в (5.67) и учитывая, что в несжимаемой жидкости $\operatorname{div} \vec{v} = 0$, приходим к уравнению (5.65). Несмотря на свою простоту, уравнение Навье–Стокса описывает самые разнообразные процессы в жидкости. В ряде случаев может быть получено точное решение этого уравнения.

Ниже мы рассмотрим простейшие, но достаточно важные задачи стационарного движения шара в несжимаемой вязкой жидкости (проблема Стокса).

Необходимо найти поле скоростей, давления и полную силу (момент сил), действующую на сферу, двигающуюся с постоянной скоростью \vec{U} (вращающуюся с постоянной угловой скоростью $\vec{\Omega}$) в вязкой несжимаемой жидкости (рис.19).

Для решения этих задач, представляющих собой классические задачи математической физики, требуются граничные условия для уравнения (5.65) (начальные условия не нужны, так как рассматривается стационарный случай).

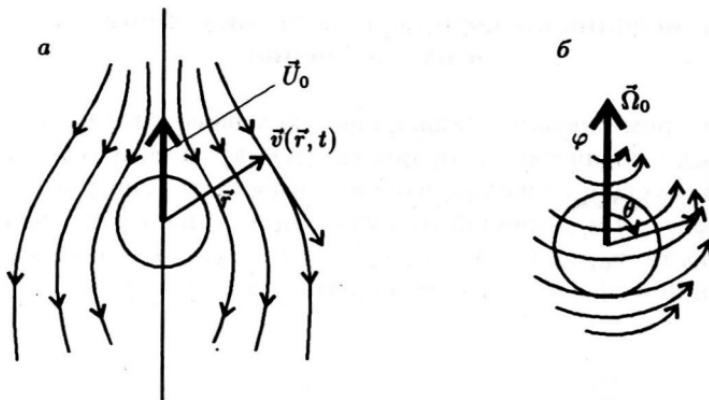


Рис. 19. Равномерное поступательное (а) и вращательное (б) движение шара в жидкости

Первое граничное условие очевидно: $\vec{v}(r = \infty) = 0$, оно следует из условия, что на бесконечном удалении от сферы жидкость покоятся. Второе граничное условие может быть двух типов.

1. Полное прилипание (stick), которое означает, что на поверхности сферы скорость жидкости равна скорости сферы:

$$\vec{v}(|\vec{r}| = R) = \vec{U} \quad (\text{stick}), \quad (5.69)$$

где R – радиус сферы. Если перейти в систему координат, в которой сфера покоятся, то граничные условия примут вид

$$\begin{aligned} \vec{v}(|\vec{r}| = \infty) &= -\vec{U}_0, \\ \vec{v}(|\vec{r}| = R) &= 0, \end{aligned} \quad (\text{stick}). \quad (5.70)$$

Начало координат здесь выбрано в центре сферы.

2. Полное проскальзывание (slip), которое означает, что скорость жидкости на поверхности сферы такова, что жидкость не втекает внутрь сферы, т.е. нормальная компонента скорости на поверхности жидкости равна скорости шара. В системе координат, в которой сфера покоятся, граничные условия имеют вид

$$\begin{aligned} \vec{v}(|\vec{r}| = \infty) &= -\vec{U}_0, \\ \vec{v}_n(|\vec{r}| = R) &= 0, \end{aligned} \quad (\text{slip}); \quad (5.71)$$

здесь \vec{v}_n – составляющая скорости жидкости, нормальная к поверхности сферы.

Существуют также граничные условия промежуточного типа, либо модельного характера, либо выводимые из микроскопического рассмотрения (см. ниже).

5.2. Вычисление коэффициентов трения. Формулы Стокса и их обобщение

Рассмотрим сначала стационарное вращение сферы. Удобно использовать сферические координаты $\{r, \theta, \phi\}$. В силу азимутальной симметрии задачи очевидно, что зависимость от угла ϕ отсутствует, (т.е. $\partial/\partial\phi = 0$) и отличной от нуля будет только одна составляющая скорости: v_ϕ , т.е. $\vec{v} = \{v_r, v_\theta, v_\phi\} = \{0, 0, v_\phi\}$. Для тензора вязких напряжений в сферических координатах тогда получим

$$\begin{aligned}\sigma_{rr} &= -p + 2\eta \frac{\partial v_r}{\partial r} = -p, \\ \sigma_{\phi\phi} &= -p + 2\eta \left(\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial v_\phi}{\partial \phi} + \frac{v_r}{r} + \frac{v_\theta \operatorname{ctg} \theta}{r} \right) = -p, \\ \sigma_{\theta\theta} &= -p + 2\eta \left(\frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_r}{r} \right) = -p, \\ \sigma_{r\theta} &= \eta \left(\frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} + \frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r} \right) = 0, \\ \sigma_{\theta\phi} &= \eta \left(\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial v_\theta}{\partial \phi} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_\phi}{\partial \theta} - \frac{v_\phi \operatorname{ctg} \theta}{r} \right) = \eta \left(\frac{1}{r} \frac{\partial v_\phi}{\partial \theta} - \frac{v_\phi \operatorname{ctg} \theta}{r} \right), \\ \sigma_{\phi r} &= \eta \left(\frac{\partial v_\phi}{\partial r} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial v_r}{\partial \phi} - \frac{v_\phi}{r} \right) = \eta \left(\frac{\partial v_\phi}{\partial r} - \frac{v_\phi}{r} \right).\end{aligned}\tag{5.72}$$

В сферических координатах

$$\vec{\nabla} = \{\nabla_r, \nabla_\theta, \nabla_\phi\} = \left\{ \frac{\partial}{\partial r}, \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}, \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right\}.\tag{5.73}$$

Подставляя результат вычислений в (5.67) и учитывая, что $\partial/\partial t = 0$ вследствие стационарности и $\partial/\partial\phi = 0$ в силу аксиальной симметрии, получим для ϕ -компоненты вектора $\vec{\nabla}\hat{\sigma}$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{r} (r^3 \sigma_{r\phi}) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \sigma_{\theta\phi}) + \operatorname{ctg} \theta \sigma_{\theta\phi} = 0.\tag{5.74}$$

Пусть сфера равномерно вращается вокруг оси z (т.е. угловая скорость направлена по оси z). Используя подстановку $v_\phi(\vec{r}) = v_\phi(r, \theta, \phi) = \Omega f(r) \sin \theta$, где $f(r)$ – неизвестная функция, а θ – угол между векторами \vec{r} и $\vec{\Omega}$ (см.рис.19,б), находим из (5.72)

$$\sigma_{\theta\phi} = 0, \quad \sigma_{r\phi} = \eta \Omega \sin \theta \left(\frac{df}{dr} - \frac{f}{r} \right).\tag{5.75}$$

Подставим $\sigma_{\theta\phi}, \sigma_{r\phi}$ из (5.75) в (5.74), тогда

$$\frac{d}{dr} \left\{ \eta r^3 \left[\frac{df}{dr} - \frac{f}{r} \right] \right\} = 0. \quad (5.76)$$

Так как $v_\phi(r = \infty) = 0$ и $v_\phi(r = R) = \alpha \Omega R \sin \theta$, где коэффициент проскальзывания $\alpha = 1$ для случая полного прилипания и $\alpha = 0$ для полного поскользывания, граничные условия для (5.76) имеют вид

$$\begin{aligned} f(R) &= \alpha R, \\ f(\infty) &= 0. \end{aligned} \quad (5.77)$$

Решая (5.75), (5.76), находим

$$f(r) = \alpha r \int_r^\infty \frac{dr}{r^4 \eta(r)} \Bigg/ \int_R^\infty \frac{dr}{r^4 \eta(r)}. \quad (5.78)$$

Это решение для общего случая, когда вязкость жидкости зависит от расстояния до центра частицы. Причина такой зависимости будет обсуждена ниже. В случае постоянной вязкости, $\eta = \text{const}$, из (5.78) получаем $f(r) = r(R/r)^3$. Используя найденную зависимость $f(r)$, можно вычислить компоненту тензора $\sigma_{r\phi}(r)$. Значение тензора $\sigma_{r\phi}(r = R)$, согласно определению этой величины, задает силу, действующую на единицу площади поверхности сферы в направлении, касательном к поверхности сферы (в направлении, отвечающем вектору \vec{e}_ϕ). В свою очередь, $\sigma_{r\phi}(R) \cdot R \sin \theta$ равно соответствующему моменту сил. Таким образом, полный момент вязких сил, действующих на вращающуюся с угловой частотой Ω сферу, равен

$$M = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \cdot R^2 \sigma_{r\phi}(R) \cdot R \sin \theta, \quad (5.79)$$

где мы учли, что элемент площади на поверхности сферы равен $R^2 \sin \theta d\theta d\phi$. Подставляя (5.78) в (5.75) и затем результат в (5.79), получаем после несложных вычислений [56]

$$\vec{M} = -\xi_R \vec{\Omega}, \quad (5.80)$$

$$\xi_R^{-1} = \frac{3}{8\pi} \frac{1}{\alpha} \int_R^\infty \frac{dr}{r^4 \eta(r)}. \quad (5.81)$$

Для однородной вязкости $\eta = \text{const}$ (5.81) приводит к классическому результату Стокса (при $\alpha = 1$):

$$\xi_R = 8\pi \eta R^3. \quad (5.82)$$

Случай несферических частиц (вытянутого и сплющенного эллипсоидов) рассматривался Перреном [57] для граничного условия полного прилипания (stick):

$$\xi_{R\parallel} = \frac{32\pi b^2(a^2 - b^2)}{3(2a - b^2S)}\eta, \quad (5.83)$$

$$\xi_{R\perp} = \frac{32\pi(a^4 - b^4)}{3[(2a^2 - b^2)S - 2a]}\eta. \quad (5.84)$$

Здесь $\xi_{R\parallel} = \xi_{zz}$ и $\xi_{R\perp} = \xi_{xx} = \xi_{yy}$ – продольные (вдоль оси симметрии) и поперечные коэффициенты трения, $S = 2(b^2 - a^2)^{-1/2} \times \times \operatorname{arctg} [(b^2 - a^2)^{1/2}/a]$ для сплющенного, $a < b = c$, и $S = 2(a^2 - b^2)^{-1/2} \ln [(a + \sqrt{a^2 - b^2})/b]$ для вытянутого, $a > b = c$, эллипсоида с осями a, b и c . Для граничных условий проскальзывания было получено [58]:

$$\xi_{R\parallel} = 0, \quad (5.85a)$$

$$\xi_{R\perp} = \lambda V \eta, \quad (5.85b)$$

где V – объем, получаемый из плотной гексагональной упаковки, λ – численный коэффициент, табулированный в [58]. При этом главные значения тензора вращательной диффузии также получают из соотношений Эйнштейна:

$$D_{ii} = \frac{kT}{\xi_{ii}}, \quad (5.86)$$

а время корреляции ориентации некоторого единичного вектора $\vec{u}(t)$, жестко связанного с молекулой и составляющего угол θ с осью симметрии, определяется соотношением [59]

$$\begin{aligned} \tau_{\text{eff}} = & \frac{1}{4} (3 \cos^2 \theta - 1)^2 (6D_{\perp})^{-1} + \\ & + 3 \sin^2 \theta \cos^2 \theta (5D_{\perp} + D_{\parallel})^{-1} + \frac{3}{4} \sin^4 \theta (2D_{\perp} + 4D_{\parallel})^{-1}, \end{aligned} \quad (5.87)$$

где $D_{\perp} = D_{xx} = D_{yy}, D_{\parallel} = D_{zz}$ (рис.20).

Аналогичное, но несколько более громоздкое рассмотрение можно провести и для случая равномерного поступательного движения сферы со скоростью \vec{U} . При переменной вязкости имеем для силы сопротивления (в случае полного прилипания) [56]:

$$\vec{F} = -\xi \vec{U}, \quad (5.88a)$$

$$\xi^{-1} = \frac{1}{6\pi} \int_R^{\infty} \frac{dr}{r^2 \eta(r)}. \quad (5.88b)$$

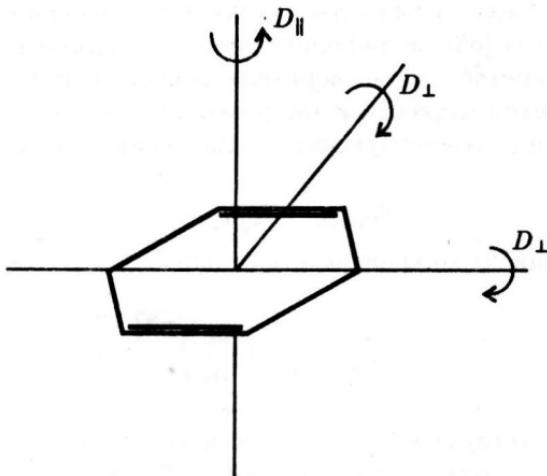


Рис. 20. Тензор диффузии осесимметричной молекулы

Хотя формула (5.88б) в отличие от (5.81) является приближенной, она достаточно хорошо описывает случай переменной вязкости. При $\eta = \text{const}$ приходим к формулам Стокса:

$$\xi = 6\pi\eta R \quad (\text{stick}), \quad (5.89\alpha)$$

$$\xi = 4\pi\eta R \quad (\text{slip}). \quad (5.89\beta)$$

5.3. Микроскопические модели граничных условий

Кратко остановимся на проблеме граничных условий. Модели прилипания и проскальзывания являются чисто макроскопическими, поэтому было предложено значительное число граничных условий промежуточного типа, которые следовали из микроскопического рассмотрения взаимодействия молекул [58, 60–64]. Например, для коэффициента проскальзывания α , введенного выше, было получено [60]

$$\alpha = \frac{1}{1 + 3\nu/\beta}, \quad (5.90)$$

$$\begin{aligned} \alpha &\rightarrow 1 & \text{при } \beta \rightarrow \infty & (\text{stick}), \\ \alpha &\rightarrow 0 & \text{при } \beta \rightarrow 0 & (\text{slip}), \end{aligned}$$

где коэффициент проскальзывания β выражается через молекулярные параметры [60]:

$$\beta = 0,7 \left[\frac{mkT}{\pi a_0^4} \right]^{1/2}, \quad (5.91)$$

где a_0 – радиус молекулы растворителя. В микроскопической модели Гирера и Виртца [63], модифицированной Ассинком и Ионасом [64], проблема дискретности растворителя решалась путем перехода от макроскопической вязкости к микроскопической, которая затем использовалась в соответствующих соотношениях для коэффициентов трения:

$$\eta_{\text{micro}} = f_i \eta_{\text{macro}}. \quad (5.92)$$

Здесь коэффициент микровязкости f_i определен соотношением

$$f_i = \left[6 \frac{a_0}{R_i} + \left(1 + \frac{a_0}{R_i} \right)^{-3} \right]^{-1}, \quad (5.93)$$

где R_i – соответствующая полуось эллипсоида вращения, моделирующего молекулу. Как следует из (5.92), (5.93), обычные граничные условия типа полного прилипания отвечают случаю, когда размеры молекулы растворенного вещества значительно превосходят размеры молекул растворителя, т.е. в случае $R \gg a_0$. Таким образом, движение макромолекулы в растворах можно успешно описывать в рамках гидродинамического подхода с использованием граничных условий типа полного прилипания.

Рассмотрим теперь более подробно влияние электростатических взаимодействий на броуновскую динамику полярных и заряженных молекул.

ГЛАВА 6

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА БРЮНОВСКУЮ ДИНАМИКУ В РАСТВОРАХ

Несмотря на то что гидродинамический подход игнорирует молекулярную структуру среды, формулы Стокса (5.82), (5.85) или (5.83), (5.84), (5.89) неплохо согласуются с экспериментом даже в случае малых нейтральных атомов, таких, в частности, как аргон. В то же время для заряженных частиц, например ионов металлов или галогенов, формулы Стокса не позволяют описать всю совокупность экспериментальных данных. Так, коэффициент трения для малых ионов оказывается значительно большим, чем для крупных ионов, что противоречит теории Стокса (см.(5.82), (5.89)). Более того, коэффициент ξ зависит от радиуса нерегулярным образом и проявляет зависимость от заряда иона. Попытка описать подвижность ионов, не выходя за рамки модели сплошной среды, была предпринята еще Борном, который предложил механизм процесса, ответственного за отклонения от классической теории Стокса.

В основе этого эффекта, названного эффектом диэлектрического трения, лежит простая идея о дополнительных потерях энергии движущимся ионом за счет переориентации дипольных молекул среды в поле иона. Действительно, при движении иона электрическое поле в каждой точке среды меняется со временем как по величине, так и по направлению. Диполи среды стремятся ориентироваться по направлению поля, отвечающему минимуму их энергии в поле (рис.21). Энергия, необходимая для переориентации диполей, поступает от движущегося иона, который, таким образом, испытывает, кроме обычного, вязкого трения, дополнительное, диэлектрическое. Последовательное рассмотрение этого процесса было проведено Хаббардом и Онзагером [65] на основе уравнений сплошной среды, в которых учитывается вклад электростатических взаимодействий заряженной частицы с окружающим диэлектриком. В дальнейшем уравнения Хаббарда и Онзагера были обобщены с учетом неоднородности среды, вызванной электрострикцией (см., например, [66–71]). Это позволило достаточно полно описать ряд эффектов как в ионных растворах, так и в растворах макромолекул. Ниже мы рассмотрим континуальную теорию этих процессов, а также вопрос о влиянии электростатических взаимодействий между молекулами растворенного вещества на их броуновскую динамику.

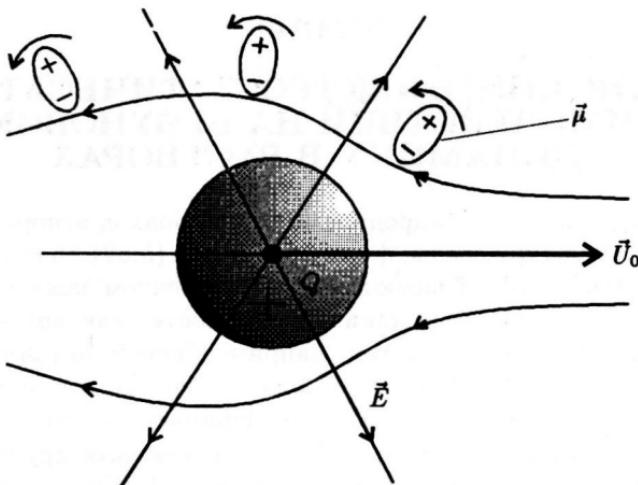


Рис. 21. Диэлектрическое трение при движении заряженной частицы в диэлектрической среде

§1. УРАВНЕНИЯ ХАББАРДА-ОНЗАГЕРА И КОЭФФИЦИЕНТЫ ВРАЩАТЕЛЬНОГО И ПОСТУПАТЕЛЬНОГО ТРЕНИЯ ИОНОВ И ПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ

В континуальной теории диэлектрического трения рассматривается заряженная (дипольная) частица, погруженная в диэлектрическую среду. В диэлектрической жидкости без внутренних степеней свободы, находящейся во внешнем поле, полный тензор напряжений записывают в виде

$$\hat{\sigma}_\Sigma(\vec{r}) = \hat{\sigma}(\vec{r}) + \hat{\sigma}_{el}(\vec{r}), \quad (6.1)$$

где $\hat{\sigma}(\vec{r})$ – гидродинамическая составляющая, определяемая соотношениями (5.68), и $\hat{\sigma}_{el}(\vec{r})$ – составляющая, отвечающая электрическому полю в среде:

$$\hat{\sigma}_{el}(\vec{r}) = \frac{\vec{D} \circ \vec{E}}{4\pi} - \frac{1}{8\pi} \left(\vec{E} \cdot \vec{D} - \vec{E}^2 \rho \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right) \hat{I}, \quad (6.2)$$

где ρ – плотность среды, $\epsilon = \epsilon(\rho)$ – диэлектрическая проницаемость среды, зависящая от плотности, \hat{I} – единичный тензор, $\vec{E}(\vec{r})$ – электрическое поле в среде и $\vec{D}(\vec{r})$ – электрическая индукция. Последняя связана с электрическим полем соотношением

$$\vec{D}(\vec{r}) = \vec{E}(\vec{r}) + 4\pi \vec{P}(\vec{r}), \quad (6.3)$$

где $\vec{P}(\vec{r})$ – поляризация в среде. Заметим, что в движущемся диэлектрике $\vec{P}(\vec{r})$ отличается от своего равновесного значения $\kappa \vec{E}(\vec{r})$, где κ –

поляризуемость. Если поляризация среды связана только с ориентацией молекул, то для поляризации среды можно написать уравнение движения:

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = -\tau_D^{-1} [\vec{P}(\vec{r}) - \kappa \vec{E}(\vec{r})], \quad (6.4)$$

где τ_D – дебаевское время ориентационной релаксации для полярных молекул. С другой стороны, для полной временной производной можно записать соотношение

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = \left[\frac{d\vec{P}}{dt} + (\vec{v}\vec{\nabla}) \vec{P} \right] + \vec{P} \times \vec{\omega}, \quad (6.5)$$

где конвективная (лагранжева) производная по времени для частицы жидкости выражается через частную производную по времени в фиксированной (эйлеровой) точке и изменение, вызванное смещением со скоростью \vec{v} и поворотом с угловой скоростью $\vec{\omega}$. В стационарном случае из (6.4), (6.5) получаем

$$\tau_D^{-1} [\kappa \vec{E} - \vec{P}] = \tau_D^{-1} \vec{P}^* = (\vec{v}\vec{\nabla}) \vec{P} + \vec{P} \times \vec{\omega}. \quad (6.6)$$

Рассмотрим теперь движение несжимаемой вязкой жидкости с учетом эффекта диэлектрического трения. Подставляя выражения (6.1), (6.2) для полного тензора в уравнение движения (5.67) и учитывая, что в среде

$$\operatorname{div} \vec{D} = 0, \quad \operatorname{rot} \vec{E} = 0,$$

получим

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = -\vec{\nabla} P + \nabla \eta \hat{D} - \left\{ \frac{1}{2} \hat{D} \operatorname{div} \vec{P} - \frac{1}{2} \vec{E} \times \operatorname{rot} \vec{P} + \frac{1}{8\pi} \nabla E^2 \rho \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right\}, \quad (6.7)$$

где члены, заключенные в правой части (6.7) в фигурные скобки, отвечают за эффекты, вызванные электрическими взаимодействиями, а тензор \hat{D} определен как

$$\hat{D}_{ij} = \left(\frac{\partial v_i}{\partial r_j} + \frac{\partial v_j}{\partial r_i} \right). \quad (6.8)$$

Соотношение (6.7) носит название уравнения Хаббарда – Онзагера. Для случая молекулярного движения в жидкости можно считать, что скорости в среде невелики, и опустить все члены по $\vec{v}(\vec{r})$ выше первого порядка. Тогда из (6.6) и (6.7) мы получим для стационарных течений

$$\vec{\nabla} \eta \hat{D} = \vec{\nabla} \left(p - \frac{1}{2} E_0^2 \rho \frac{\partial \kappa}{\partial \rho} \right) -$$

$$-\frac{1}{2}\vec{E}_0 \times \operatorname{rot} \vec{P}^* - \frac{1}{2}\vec{E}_0 \operatorname{div} \vec{P}^* - \frac{1}{2}E_0^2 \vec{\nabla} \kappa, \quad (6.9)$$

$$\tau_D^{-1} \vec{P}^* = \left(\vec{v} \vec{\nabla} \right) \kappa \vec{E}_0 + \frac{1}{2} \kappa \vec{E}_0 \times \operatorname{rot} \vec{v}, \quad (6.10)$$

где \vec{E}_0 – электрическое поле в покоящемся диэлектрике (при $\vec{v}(\vec{r}) = 0$). Заметим, что в уравнениях (6.9), (6.10) коэффициенты η , κ являются функциями гидростатического давления, которое зависит от расстояния от заряженной частицы, т.е. $\eta = \eta(p(r))$, $\kappa = \kappa(p(r))$. Локальное давление $p(r)$ можно определить в нулевом приближении по полю скоростей $\vec{v}(\vec{r})$ из соотношения

$$\nabla \left(p(r) |_{v=0} - \frac{1}{2} E_0^2 \rho \frac{\partial \kappa}{\partial \rho} \right) = -\frac{1}{2} E_0^2 \frac{\partial \kappa}{\partial \rho} \cdot \nabla \rho. \quad (6.11)$$

Вследствие предельно малой сжимаемости жидкости: $\delta \rho / \rho_0 \ll 1$, где $\delta \rho$ – отклонение плотности жидкости от объемного значения ρ_0 , последнее уравнение позволяет найти локальное давление в жидкости:

$$p(r) |_{v=0} = p_0 + \frac{1}{2} E_0^2 \rho \frac{\partial \kappa}{\partial \rho} |_{\rho=\rho_0}, \quad (6.12)$$

где p_0 – атмосферное давление. Изменение давления, вызванное электрическим полем, носит название электрострикции. Как показывают простые оценки, в окрестности иона электрические поля могут достигать значений до 10^7 В/м, вызывая повышение давления до $10^3 - 10^4$ атм. в водных растворах. Следовательно, при решении задач электро-гидродинамики необходимо учитывать неоднородность входящих в уравнения коэффициентов. Если воспользоваться соотношением Онзагера – Кирквуда для диэлектрической проницаемости

$$\frac{(\epsilon - \epsilon_\infty)(2\epsilon + \epsilon_\infty)}{\epsilon(\epsilon + 2)^2} = \frac{4}{9} \pi \left(\frac{\rho_0}{m} \right) \left(\frac{\mu^2}{\kappa T} \right) g_k, \quad (6.13)$$

где μ – дипольный момент молекулы среды, m – ее масса, g_k – г-фактор Кирквуда и ϵ_∞ – значение диэлектрической проницаемости на оптических частотах, получим для локального давления

$$p(r) = p_0 + \frac{1}{8\pi} E^2(r) \frac{\epsilon(\epsilon - \epsilon_\infty)(2\epsilon + \epsilon_\infty)}{(2\epsilon^2 + \epsilon_\infty^2)} F, \\ F = \frac{\epsilon}{\epsilon - \epsilon_\infty} + \frac{2\epsilon_\infty}{\epsilon_\infty + 2} - \frac{\epsilon_\infty}{2\epsilon + \epsilon_\infty}. \quad (6.14)$$

Здесь мы учли, что $\rho \partial \epsilon_\infty / \partial \rho = \epsilon_\infty$, и пренебрегли величиной $\rho (\partial \ln g_k / \partial \rho)$. Таким образом, мы приходим к заключению, что влияние электрического взаимодействия заряженной частицы с диэлектрической средой носит двоякий характер: во-первых, оно вызывает

дополнительное электрическое трение и, во-вторых, приводит к изменению (увеличению) вязкости среды в окрестности частицы вследствие электрострикции. Последний эффект носит название электровязкости. Электрогидродинамические уравнения (6.9), (6.10) достаточно сложные и не позволяют провести полного анализа поступательного движения заряженных частиц. Однако в случае равномерно вращающейся сферы с угловой скоростью $\vec{\Omega}$ удается получить точное решение. Приведем его для случая, когда время дебаевской релаксации τ_D можно представить в виде (см.(3.161))

$$\tau_D = \frac{4\pi\eta a_0^3}{\kappa T}, \quad (6.15)$$

где a_0 – радиус молекулы диэлектрической среды. В этом случае имеем для коэффициента вращательного трения [59]

$$\xi_R^{-1} = \frac{\xi_{RS}^{-1}}{1 + BE_0^2(R)} \int_R^\infty \frac{3R^2 dr}{r^3 \eta(r)/\eta_0} \exp \left\{ - \int_R^r \frac{1 + E_0 r'^2 \frac{d(E_0 B/r')}{dr'}}{1 + BE_0^2} \frac{dr'}{r'} \right\}, \quad (6.16)$$

где $B = \pi a_0^3 \kappa / \kappa T$ и $\xi_{RS} = 8\pi\eta_0 R^3$ – стоково значение для коэффициента вращательного трения. Коэффициенты κ и η , входящие в соотношение (6.16), зависят от r . Так, зависимость вязкости от r определяется известной зависимостью вязкости от локального давления:

$$\eta(r) = \eta[p(r)]. \quad (6.17)$$

Заметим, что, если в (6.16) пренебречь эффектом диэлектрического трения, положив $\tau_D = 0$, так что $B = 0$, получим соотношение (5.81), которое описывает влияние на вращательную подвижность эффекта электровязкости. Если пренебречь зависимостью вязкости и поляризуемости от локального давления и использовать простейшую зависимость для диэлектрического поля заряда q в среде,

$$E_0(r) = \frac{q}{\epsilon r^2}, \quad (6.18)$$

где $\epsilon = \text{const}$, то из соотношения (6.16) получим

$$\xi_R^{-1} = \frac{3\xi_{RS}^{-1}}{4\sqrt{2}b^3} \left[\operatorname{arctg} \left(\frac{\sqrt{2}b}{1-b^2} \right) - \frac{1}{2} \ln \left(\frac{b^2 + \sqrt{2}b + 1}{b^2 - \sqrt{2}b + 1} \right) \right], \quad (6.19)$$

где $b^4 = (\epsilon - 1)a_0^3 q^2 / (4\epsilon^2 R^3 \kappa T R)$. Из (6.19) следует, что для малых ионов с большим зарядом коэффициент трения ξ_R может существенно превосходить стоково значение ξ_{RS} , т.е. электрическое трение может вызывать значительное снижение вращательной подвижности.

Выше рассматривалось вращательное движение сферических ионов. Этот случай может быть описан с помощью точного решения уравнения Хаббарда–Онзагера. К сожалению, весьма важный для приложений случай вращательного движения сферического диполя в диэлектрической среде не поддается точному рассмотрению. Тем не менее, предполагая, что поле скоростей жидкости, обтекающей частицу, совпадает со стоксовым, Хаббард нашел интенсивность рассеяния энергии в среде вследствие диэлектрического трения и соответствующий коэффициент вращательного трения [67]

$$\xi_R = \xi_{RS} + \xi_{Rd} = 8\pi\eta R^3 + \frac{6\mu^2}{R^3} \frac{(\epsilon - \epsilon_\infty)}{(2\epsilon + \epsilon_\infty)^2} \tau_D. \quad (6.20)$$

Хотя, как следует из вышеизложенного, поле скоростей может существенно отличаться от стоксова, формула Хаббарда (6.20) предсказывает качественно правильную квадратичную зависимость от дипольного момента молекулы, подтверждаемую экспериментально. Диэлектрическое трение и электровязкость вызывают также существенное снижение трансляционной подвижности ионов. Уменьшение трансляционной подвижности занижает экспериментально измеряемую величину ионной проводимости электролита по сравнению с предсказываемой теорией Стокса. Анализ проблемы поступательного движения иона в рамках электрогидродинамических уравнений существенно более сложный, чем для вращательного движения. Поэтому мы приведем без вывода соответствующий результат для коэффициента трения [68]:

$$\xi^{\text{slip}} = 4\pi\eta R \left[1 + R^{-4} \left(\frac{4}{15}a_1 + \frac{1}{10}a_2 - \frac{1}{30}a_3 \right) + \dots \right], \quad (6.21)$$

$$\xi^{\text{stick}} = 6\pi\eta R \left[1 + R^{-4} \left(\frac{17}{105}a_1 + \frac{47}{630}a_2 - \frac{1}{70}a_3 \right) + \dots \right], \quad (6.22)$$

где

$$a_1 = R_{HO}^4 = \frac{q^2 \tau_D (\epsilon - \epsilon_\infty)}{16\pi\eta\epsilon^2}, \quad a_2 = a_3 \rho \left(\frac{\partial}{\partial\rho} \ln \eta \right)_T, \quad a_3 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon} \chi_T \rho \left(\frac{\partial}{\partial\rho} \ln \epsilon \right)_T,$$

χ_T – изотермическая сжимаемость.

Приближенное решение (6.21), (6.22) является разложением по малым параметрам $(a_1/R^4) = (R_{HO}/R)^4, (a_2/R^4), (a_3/R^4)$. Следует однако, отметить, что величина радиуса Хаббарда–Онзагера R_{HO} для воды составляет $1,5\text{\AA}$, что затрудняет использование разложений (6.21), (6.22) для числа ионов с радиусом, меньшим R_{HO} . К сожалению, значительное число ионов имеет радиус меньше $1,5\text{\AA}$.

Другим ограничением полученных соотношений является необходимость учета эффекта насыщения поляризации в экстремально

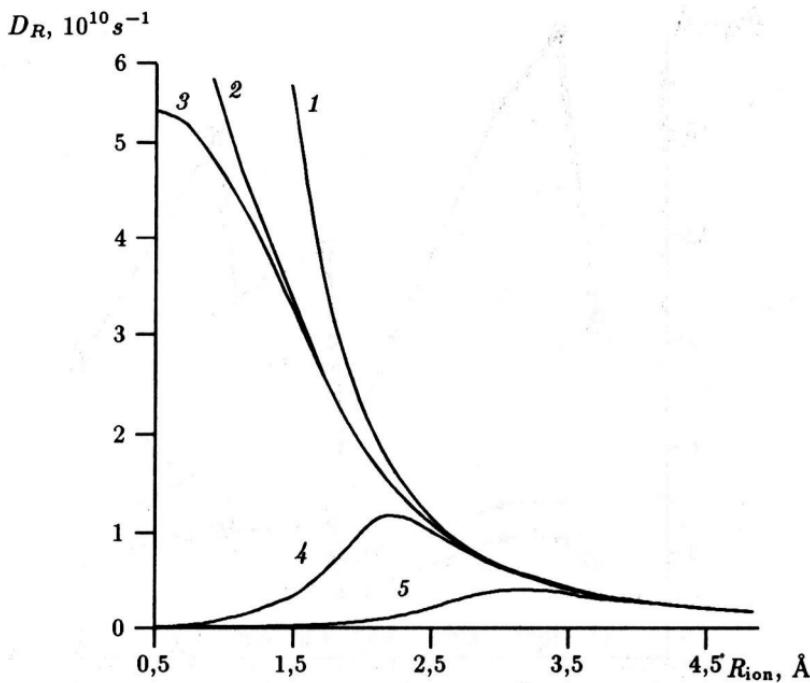


Рис. 22. Зависимость коэффициента вращательной диффузии ионов D_R в воде от радиуса ионов R : 1 — расчет по теории Стокса — Эйнштейна — Дебая (СЭД); 2, 3, 4 — последовательный учет диэлектрического трения, электровязкости, диэлектрического насыщения; 4 — для однозарядных; 5 — для двухзарядных ионов

сильных полях в окрестности ионов. Вследствие насыщения поляризации диэлектрическая проницаемость также становится зависимой от расстояния r до иона. Обычно используют феноменологическое соотношение [69]

$$\epsilon(E) = \epsilon_0 + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\beta E} L(3\beta E), \quad (6.23)$$

которое связывает напряженность поля E и диэлектрическую проницаемость, зависящую от поля $\epsilon(E)$. Здесь $\epsilon_0 = \epsilon(E = 0)$, $L(x) = \coth(x) - x^{-1}$ — функция Ланжевена, а параметр β определяет степень насыщения поляризации:

$$\beta = \frac{9\epsilon_\infty}{4\pi\mu} \left(\frac{m}{\rho_0} \right) \frac{\epsilon - \epsilon_\infty}{(\epsilon_\infty + 2)(2\epsilon_\infty + 1)} \quad (6.24)$$

(напомним, что μ — дипольный момент молекулы среды, m — ее масса). Тогда из соотношения

$$E(r) = \frac{q}{\epsilon(E)r^2} \quad (6.25)$$

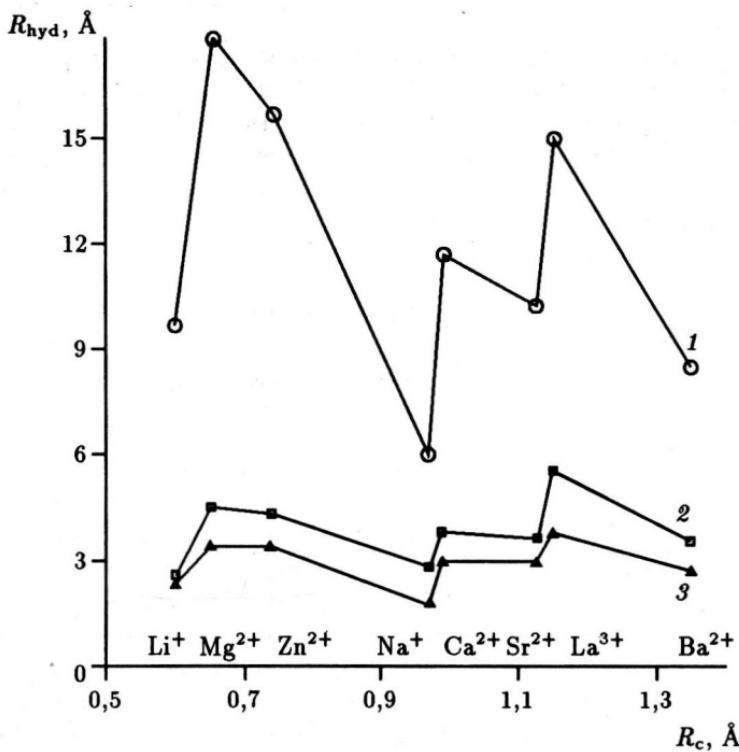


Рис. 23. Зависимость "гидродинамического" радиуса иона $R_{\text{hyd}} = (\xi_R / 8\pi\eta)^{1/3}$ от кристаллографического, R_c : 1 — расчет (по формуле (6.16)) с граничными условиями типа "stick" на поверхности иона, т.е. на границе $R_{\text{ion}} = R_c$; 2 — расчет с граничными условиями типа "stick" на границе, выбранной в центре молекулы растворителя, т.е. при $R_{\text{ion}} = R_c + a$ (a — радиус молекулы растворителя); 3 — экспериментальные данные по ионной проводимости [70]

и (6.23) следует уравнение

$$(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) L(3\beta E) + \varepsilon_0 \beta E = \frac{\beta q}{r^2}, \quad (6.26)$$

из которого можно численно найти поле $E(r)$ с учетом насыщения поляризации.

Полученные соотношения позволяют учесть при расчете коэффициента вращательной диффузии иона $D_R = \kappa T / \xi_R$ вклад диэлектрического трения, электропроводности и диэлектрического насыщения. На рис.22 приведены соответствующие результаты расчетов D_R для ионов различной величины, растворенных в воде при комнатной температуре. Можно также найти "гидродинамический" радиус R_{hyd} ,

который определен через формулу Стокса: $R_{\text{hyd}}^3 = \xi_R / 8\pi\eta$. На рис.23 представлено сравнение теоретического гидродинамического радиуса с его значениями, полученными из экспериментов по трансляционной подвижности. Как видно из рисунка, теория прекрасно воспроизводит "нерегулярную" зависимость от радиуса для ионов различного радиуса и различной валентности.

§2. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ С РАСТВОРИТЕЛЕМ НА ВРАЩАТЕЛЬНУЮ ДИНАМИКУ ЗАРЯЖЕННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ

Важной особенностью макроионов по сравнению с одноатомными ионами является наличие большого числа заряженных центров на их поверхности, которые могут нести как положительный, так и отрицательный заряд. Дипольный момент ряда макромолекул (например, белков) может быть достаточно большим и составлять сотни дебаев. Как будет показано ниже, интенсивные заряд-зарядные, заряд-дипольные и диполь-дипольные взаимодействия между макромолекулами оказывают заметное влияние на их подвижность. Интересной особенностью макроионов является и то, что эффекты диэлектрического трения и электровязкости могут быть существенны даже для случая малого или, вообще, нулевого поверхностного заряда, если общее число положительно и отрицательно заряженных групп на поверхности макроиона велико. Это следует из квадратичной зависимости ξ_R^{-1} (6.16) от электрического поля E_0 . Рассмотрим влияние зарядов, расположенных на поверхности макромолекулы, на ее вращательную подвижность [71,72].

Электрическое поле $\vec{E}(\vec{r})$ в окрестности такого макроиона имеет сложную конфигурацию, поэтому в вычислениях мы будем использовать модельное сферически симметричное поле $\vec{E}(\vec{r})$, определяемое соотношениями вида

$$\overline{E_r^2(r)} = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi E_r^2(r, \theta, \phi). \quad (6.27)$$

Тогда для входящих в (6.16) функций, зависящих от электрического поля, мы будем использовать модельные зависимости, получаемые с помощью усреднений по сфере. Для этих функций после несложных вычислений имеем

$$\overline{E_r^2(r)} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{H_l}{r^{2l+4}} \frac{(2l+1)(l+1)^2}{[(l+1)\epsilon + l\epsilon_B]^2}, \quad (6.28)$$

$$\overline{E^2(r)} = \overline{E_r^2} + \overline{E_\theta^2} + \overline{E_\phi^2} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{H_l}{r^{2l+4}} \frac{(2l+1)^2(l+1)}{[(l+1)\varepsilon + l\varepsilon_B]^2}, \quad (6.29)$$

$$\overline{E_r r^2 \frac{\partial E_r}{\partial r} \frac{1}{r}} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{H_l}{r^{2l+4}} \frac{(2l+1)(l+1)(l+3)}{[(l+1)\varepsilon + l\varepsilon_B]^2}, \quad (6.30)$$

где коэффициенты H_l определяются распределением зарядов на поверхности макроиона:

$$H_l = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j r_i^l r_j^l P_l(\cos \theta_{ij}). \quad (6.31)$$

Здесь q_i – заряд i -й заряженной группы на поверхности макроиона, сферические координаты которой $r_i, \theta_i, \phi_i (r_i < R), i = 1, \dots, N$, $P_l(x)$ – полином Лежандра ранга l , θ_{ij} – угол между векторами \vec{r}_i и \vec{r}_j , направленными в точки расположения зарядов i и j , N – число групп.

Значение коэффициентов H_l определяется конкретным расположением зарядов по поверхности, однако их можно вычислить в рамках разумных допущений о характере расположения последних. Можно показать, что если число положительных зарядов, N_+ , примерно равно числу отрицательных, N_- , т.е. $N_+ - N_- \ll N$, и если их расположение достаточно хаотично, так что

$$\langle P_l(\cos \theta_{ij}) \rangle_{++} \approx \langle P_l(\cos \theta_{ij}) \rangle_{--} \approx \langle P_l(\cos \theta_{ij}) \rangle_{+-} = \bar{P}_l \ll 1, \quad (6.32)$$

где $\langle \dots \rangle_{\alpha\beta} (\alpha, \beta = +, -)$ означает усреднение по положительным, отрицательным парам либо по парам с разными зарядами, то коэффициенты H_l можно представить в виде

$$H_l = Q \delta_{l0} + (1 - \delta_{l0})(R - d)^2 J_B. \quad (6.33)$$

Здесь R – радиус, d – расстояние от поверхности макроиона, "глубина", на которой располагаются заряды заряженных групп, а Q – полный заряд макроиона, равный

$$Q = \sum_{i=1}^N q_i. \quad (6.34)$$

Параметр J_B связан с парциальной ионной силой раствора I_B , отвечающей растворенным макроионам:

$$J_B = \sum_{i=1}^N q_i^2 = \sum_{\alpha=1}^p N_{\alpha} q_{\alpha}^2 = \frac{2}{n} I_B; \quad (6.35)$$

где p – число типов заряженных групп на поверхности макроионов ($\alpha = 1, 2, \dots, p$), n – концентрация макроионов. Тогда

$$I_B = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^p n_\alpha q_\alpha^2, \quad (6.36)$$

где $n_\alpha = n N_\alpha$ – концентрация в растворе заряженных групп типа α . Таким образом, мы видим, что определяющую роль в процессах диэлектрического трения и электровязкости играют полный заряд макроиона Q и парциальная ионная сила раствора I_B , связанная с заряженными группами на поверхности макроионов.

При выполнении одного из условий: $\epsilon = \epsilon_B$, $\epsilon \gg \epsilon_B$ или $\epsilon \ll \epsilon_B$, где ϵ_B – диэлектрическая проницаемость вещества макроиона, можно получить явные выражения для функций (6.28)–(6.30), используя коэффициенты H_l , в виде (6.33)

$$\overline{E^2(r)} = \frac{Q^2}{\epsilon^2 r^4} + \frac{J_B}{\epsilon^2 r^4} U_0 \left(\frac{R-d}{r} \right), \quad (6.37)$$

$$\overline{E_r^2(r)} = \frac{Q^2}{\epsilon^2 r^4} + \frac{J_B}{\epsilon^2 r^4} U_1 \left(\frac{R-d}{r} \right), \quad (6.38)$$

$$\overline{E_r r \frac{\partial E_r(r)}{\partial r}} = - \frac{3Q^2}{\epsilon^4 r^4} - \frac{J_B}{\epsilon^2 r^4} U_2 \left(\frac{R-d}{r} \right), \quad (6.39)$$

где функции $U_0(x)$, $U_1(x)$, $U_2(x)$ имеют различный вид для перечисленных выше случаев $\epsilon_B = \epsilon$, $\epsilon_B \ll \epsilon$, $\epsilon_B \gg \epsilon$. Например, в случае $\epsilon \gg \epsilon_B$ получаем

$$\begin{aligned} U_0(x) &= \left[\frac{2x}{1-x^2} \right]^2 - \frac{1}{x^2} \ln |1-x^2| - 1, \\ U_1(x) &= x^2 \frac{3-x^2}{(1-x^2)^2}, \\ U_2(x) &= \frac{3+3x^2-2x^4}{(1-x^2)^2} - 3. \end{aligned} \quad (6.40)$$

Соотношение (6.37) используется для вычисления эффективного, сферически усредненного электрического поля, с помощью которого затем определяется локальное давление из (6.12) и локальная вязкость как функция расстояния от частицы по формуле $\eta(r) = \eta[p(r)]$. Эффективная радиальная компонента $\overline{E_r^2}$ и ее функция $\overline{E_r r \frac{\partial E_r}{\partial r}}$,

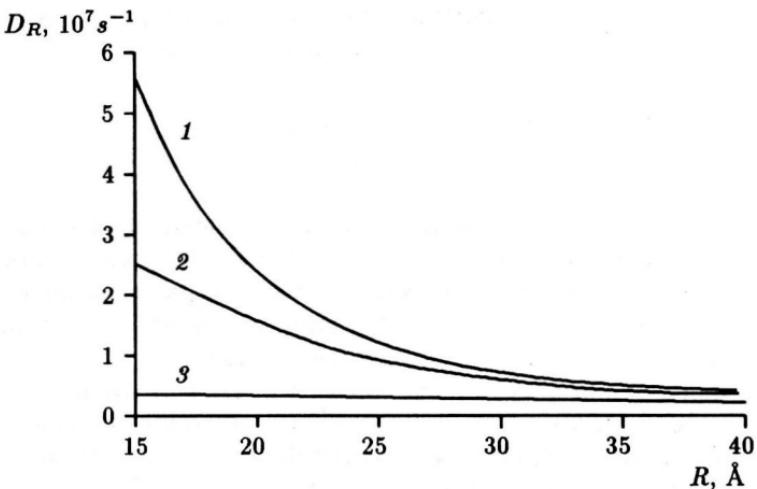


Рис. 24. Зависимость коэффициента вращательной диффузии D_R от радиуса R для заряженных броуновских частиц. 1 — расчет по теории Стокса — Эйнштейна — Дебая; 2 и 3 — расчет по формуле (6.16); 2 — $Q = 100e$, $J_B = 100e^2$; 3 — $Q = 500e$, $J_B = 100e^2$

определенные формулами (6.38), (6.39), подставляются затем в соотношение (6.16) для ξ_R в качестве величины $\overline{E_0^2}$ и $\overline{E_0 r \frac{\partial}{\partial r} \frac{E_0}{r}}$ соответственно. Вычисления ξ_R , проведенные по формулам (6.16), показали, что значительное уменьшение вращательной подвижности наблюдается даже для частиц с нулевым полным зарядом, если парциальная ионная сила J_B достаточно велика. Вращательная подвижность еще сильнее снижается, если полный заряд Q отличен от 0. Такое поведение вращательной подвижности для макроионов демонстрируется на рис. 24 и 25, где представлены зависимости коэффициентов вращательной диффузии частицы $D_R = \kappa T / \xi_R$ от радиуса и парциальной ионной силы. На рис. 26 приведены рассчитанная и измеренная для заряженного белка лизоцима (макроион с $R = 15\text{\AA}$) зависимости $D_R(\text{Ph})$. Их сравнение подтверждает вышеизложенное.

Таким образом, мы видим, что электростатические взаимодействия приводят к значительным отклонениям зависимости D_R от стоксовской зависимости. Интересно отметить, что для макроионов с постоянной поверхностной плотностью зарядов эффекты диэлектрического трения и изменения вязкости вследствие электрострикции (электровязкости) заметно возрастают с ростом размера макроиона. Как показали расчеты, влияние диэлектрического трения на вращательное движение значительно более существенно, чем влияние электровязкости. Вклад последней в общее уменьшение вращательной подвижности не превосходит обычно 10% (см. рис. 22).

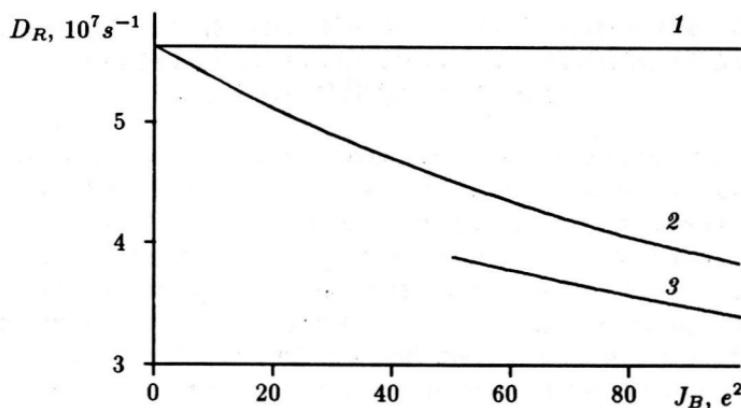


Рис. 25. Зависимость коэффициента вращательной диффузии D_R от парциальной ионной силы J_B для частиц с различным полным зарядом ($R = 15 \text{ \AA}$). 1 — расчет по теории Стокса–Эйнштейна–Дебая; 2 и 3 — расчет по формуле (6.16); 2 — $Q = 0$; 3 — $Q = 50e$

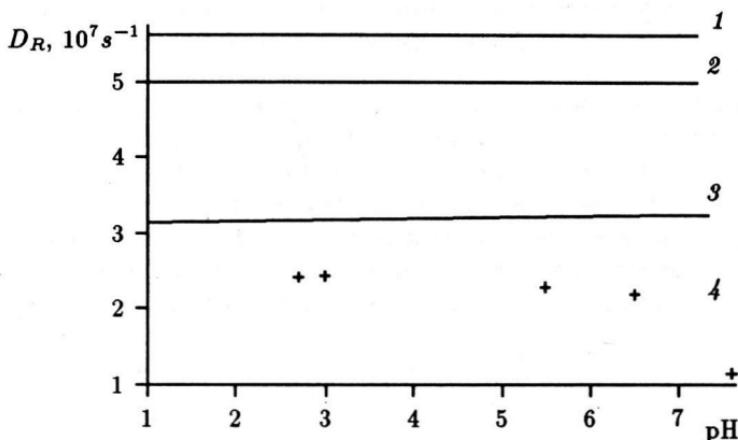


Рис. 26. Зависимость D_R от pH для водного раствора лизоцима ($R = 15 \text{ \AA}$). 1 — расчет по теории Стокса–Эйнштейна–Дебая; 2 — расчет без учета диэлектрического насыщения раствора; 3 — расчет с учетом диэлектрического насыщения раствора; 4 — экспериментальные значения (см. [72])

Выше мы рассматривали, как влияют электростатические взаимодействия между молекулами растворителя и молекулами растворенного вещества (макромолекулами) на броуновское движение последних. Рассмотрим теперь влияние электростатических взаимодействий между макромолекулами.

§3. БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ В РАСТВОРАХ МАКРОМОЛЕКУЛ С ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

При изучении броуновского движения в растворах макромолекул (коллоидных, мицеллярных растворах) силы, действующие между броуновскими частицами, принято подразделять на короткодействующие и дальнодействующие. К дальнодействующим относятся гидродинамические и электростатические (магнитостатические) силы. Короткодействующие силы обусловлены наличием жесткой сердцевины у частиц и взаимодействиями Ван-дер-Ваальса. Гидродинамические силы взаимодействия возникают за счет передачи импульса или момента импульса от одной частицы к другой через среду, которая возмущается движением броуновской частицы. Возмущение среды при этом описывается гидродинамически. Наконец электростатические силы связаны с наличием кулоновских, заряд-дипольных, диполь-дипольных и других взаимодействий между частицами.

3.1. Коэффициенты диффузии для малых и больших интервалов времени

При анализе влияния межчастичных взаимодействий на броуновскую динамику удобнее иметь дело не с коэффициентами трения ξ, ξ_R , а с коэффициентами самодиффузии D и вращательной диффузии D_R , так как для последних различают коротковременный и долговременный коэффициенты диффузии. И тот и другой коэффициент описывают зависимость от времени среднего квадрата смещения (для поступательного движения) на разных масштабах времени:

$$\langle [\Delta \vec{R}(t)]^2 \rangle = 6D(t)t, \quad (6.41a)$$

где

$$D(t) = \begin{cases} D_S & \text{для } \tau_B \ll t \ll \tau_I, \\ D_L & \text{для } t \gg \tau_I, \end{cases} \quad (6.41b)$$

$\tau_B \simeq m/\xi$, τ_I – время, за которое частица диффундирует на расстояние порядка своего радиуса $D_0 \tau_I \simeq R^2$, D_0 – коэффициент диффузии в предельно разбавленных растворах.

Описание гидродинамических взаимодействий в растворах – достаточно сложная задача, которая здесь не рассматривается. Мы ограничимся лишь тем, что приведем результаты [73–78], полученные в линейном приближении по концентрации броуновских частиц при отсутствии дальнодействующих электростатических сил:

$$D_S = D_0[1 + \lambda_H \Phi], \quad (6.42)$$

$$D_L = D_0[1 + (\lambda_H + \lambda_S)\Phi]. \quad (6.43)$$

Здесь $\Phi = (4\pi/3)nR^3$ – объемная доля броуновских частиц, а для коэффициентов λ_H и λ_S были получены следующие оценки [75]:

$$\lambda_H = -1,8315, \quad \lambda_S = -0,2657 \quad (\text{stick}), \quad (6.44)$$

$$\lambda_H = -0,5625, \quad \lambda_S = -0,617 \quad (\text{slip}). \quad (6.45)$$

Аналогичные соотношения можно записать и для вращательного движения [74,77]. Как следует из соотношений (6.42)–(6.45), по движность частиц падает с ростом концентрации. Между тем, при наличии в системе электростатических взаимодействий гидродинамические взаимодействия практически не заметны на фоне последних. Действительно, для зарядов и дипольных моментов макромолекул, представляющих интерес, средняя энергия электростатического взаимодействия между макромолекулами становится сравнимой с тепловой уже при объемных концентрациях порядка нескольких процентов.

Вычисления, проведенные для коротковременного коэффициента диффузии для заряженных частиц [78] (мы не приводим результат вследствие его громоздкости), показали, что D_S для заряженных броуновских частиц сначала возрастает с увеличением концентрации (вплоть до нескольких D_0), а затем начинает уменьшаться. Концентрация, отвечающая максимуму D_S , зависит от дебаевского радиуса, характеризующего растворитель, в котором двигаются броуновские частицы, и составляет несколько объемных процентов.

В линейном приближении по концентрации было получено явное выражение для D_L в растворе броуновских частиц с электростатическим взаимодействием [79]:

$$D_L = D_0(1 + \lambda_H\Phi + \lambda_S\Phi); \quad (6.46)$$

здесь коэффициент $\lambda_H < 0$ отвечает гидродинамическим и короткодействующим силам (см. (6.44), (6.45)). Для коэффициента λ_S было получено соотношение [72]

$$\lambda_S = +\frac{\beta^2}{32\pi^2 R^3} \int d\vec{r}d\vec{r}_0 g(r) \frac{\vec{F}_S(\vec{r})\vec{F}_S(\vec{r}_0)}{|\vec{r} - \vec{r}_0|}, \quad (6.47)$$

где $\beta = (\kappa T)^{-1}$, $g(r)$ – парная корреляционная функция броуновских частиц, $\vec{F}_S(\vec{r})$ – дальнодействующая составляющая силы межчастичных взаимодействий, которые предполагаются парными. Например, для частиц с экранированным кулоновским взаимодействием дальнодействующие силы определяются как

$$\vec{F}_S(\vec{r}) = -\vec{\nabla}U(\vec{r}),$$

$$U(\vec{r}) = \frac{Q^2}{\varepsilon r(1 + \chi_D 2R)} \exp\{-\chi_D(r - 2R)\}, \quad (6.48)$$

где χ_D – обратный дебаевский радиус:

$$\chi_D^2 = \frac{8\pi I}{\varepsilon kT}, \quad (6.49)$$

I – ионная сила раствора. Подставляя (6.48) в соотношение (6.47) и проводя вычисления, получают [79]

$$\lambda_S = +\frac{[\beta U(2R)]^2}{\chi_D R}. \quad (6.50)$$

Опять мы замечаем, что в отличие от короткодействующих и гидродинамических взаимодействий, снижающих подвижность частиц с увеличением концентрации (см. (6.42)–(6.45)), дальнодействующие приводят к увеличению подвижности с ростом концентрации (т.е. $\lambda_S > 0$) независимо от знака заряда макромолекул.

3.2. Расчет концентрационной зависимости коэффициента диффузии

Рассмотрим упрощенный вывод уравнения (6.47). Пренебрегая для простоты гидродинамическими взаимодействиями, которые малы по сравнению с электростатическими, запишем уравнение Ланжевена для i -й броуновской частицы:

$$m\ddot{\vec{v}}_i = -\xi\vec{v}_i + \vec{F}_i^f + \vec{F}_i^{el}(t), \quad (6.51)$$

где $\vec{F}_i^f(t)$ – случайная сила, действующая на i -ю частицу со стороны растворителя, $\vec{F}_i^{el}(t)$ – сила электростатического взаимодействия, действующая на частицу со стороны всех остальных броуновских частиц. Последняя рассматривается как динамическая (т.е. не стохастическая) функция всех координат броуновских частиц. Для стохастической же силы $\vec{F}_i^f(t)$ справедливо обычное флюктуационно-диссипационное соотношение

$$\langle \vec{F}_i^f(0)\vec{F}_i^f(t) \rangle = 6kT\xi\delta(t), \quad (6.52)$$

где ξ – коэффициент трения в случае предельно разбавленного раствора (т.е. при $\Phi \rightarrow 0$).

Проводя лаплас-преобразование (6.51), найдем

$$\tilde{\vec{v}}_i(s) = \frac{m\vec{v}_i(0) + \tilde{\vec{F}}_i^f(s) + \tilde{\vec{F}}_i^{el}(s)}{ms + \xi}. \quad (6.53)$$

Возведем в квадрат (6.53) и проведем усреднение по ансамблю броуновских частиц и частиц растворителя. Учтем при этом, что для любой динамической переменной $a(t)$ справедливо тождество

$$s\langle a(s)a(s) \rangle = \int_0^\infty \langle a(0)a(t) \rangle e^{-st} dt. \quad (6.54)$$

В результате получим

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \langle \vec{v}_i(0)\vec{v}_i(t) \rangle e^{-st} dt &= (ms + \xi)^{-2} \{ m^2 \langle v_i^2 \rangle \cdot s + \\ &+ \int_0^\infty \langle \vec{F}_i^f(0) \cdot \vec{F}_i^f(t) \rangle e^{-st} dt + \int_0^\infty \langle \vec{F}_i^{el}(0) \cdot \vec{F}_i^{el}(t) \rangle e^{-st} dt \}. \end{aligned} \quad (6.55)$$

Наконец, учитывая соотношение (6.52), находим

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \langle \vec{v}_i(0)\vec{v}_i(t) \rangle e^{-st} dt &= \\ &= \frac{3\kappa T}{ms + \xi} + \frac{1}{(ms + \xi)^2} \int_0^\infty \langle \vec{F}_i^{el}(0)\vec{F}_i^{el}(t) \rangle e^{-st} dt. \end{aligned} \quad (6.56)$$

Согласно (3.125) коэффициент диффузии может быть выражен через корреляционную функцию скорости:

$$\begin{aligned} D &= \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \vec{v}_i(0)\vec{v}_i(t) \rangle e^{-st} dt |_{s=0} = \\ &= D_0 + \frac{(\beta D_0)^2}{3} \int_0^\infty \langle \vec{F}_i^{el}(0)\vec{F}_i^{el}(t) \rangle dt, \end{aligned} \quad (6.57)$$

где $D_0 = \kappa T / \xi$ – значение коэффициента самодиффузии для невзаимодействующих частиц. Как следует из (6.57), для нахождения коэффициента диффузии необходимо вычислить корреляционную функцию электростатических сил, действующих на выбранную частицу.

Полную силу $\vec{F}_i^{\text{el}}(t)$ можно представить как сумму сил, действующих со стороны всех других частиц:

$$\vec{F}_i^{\text{el}}(t) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \vec{F}_j^{\text{el}}(t) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \vec{F}^{\text{el}}(\vec{r}_{ij}(t)), \quad (6.58)$$

где $\vec{F}^{\text{el}}(\vec{r})$ определена соотношениями (6.48), (6.49) для случая заряд-зарядового экранированного взаимодействия. Очевидно, можно рассмотреть и более общий закон взаимодействия.

Подставляя (6.58) в (6.57) и учитывая неразличимость частиц, получаем

$$\begin{aligned} \langle \vec{F}_i^{\text{el}}(0) \vec{F}_i^{\text{el}}(t) \rangle &= (N-1) \langle \vec{F}^{\text{el}}(\vec{r}_{12}(0)) \vec{F}^{\text{el}}(\vec{r}_{12}(t)) \rangle + \\ &+ (N-1)(N-2) \langle \vec{F}^{\text{el}}(\vec{r}_{12}(0)) \vec{F}^{\text{el}}(\vec{r}_{13}(t)) \rangle. \end{aligned} \quad (6.59)$$

Представив силу взаимодействия в виде

$$\vec{F}^{\text{el}}(\vec{r}_{12}) = \int \vec{F}^{\text{el}}(\vec{x}_1 - \vec{x}_2) \delta(\vec{x}_1 - \vec{r}_1(0)) \delta(\vec{x}_2 - \vec{r}_2(0)) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2, \quad (6.60)$$

перепишем первый член в правой части (6.59):

$$\begin{aligned} (N-1) \langle \vec{F}^{\text{el}}(\vec{r}_{12}(0)) \vec{F}^{\text{el}}(\vec{r}_{12}(t)) \rangle &= \\ &= (N-1) \int \vec{F}^{\text{el}}(\vec{x}_1 - \vec{x}_2) \vec{F}^{\text{el}}(\vec{y}_1 - \vec{y}_2) \times \end{aligned} \quad (6.61)$$

$$\times \langle \delta(\vec{x}_1 - \vec{r}_1(0)) \delta(\vec{x}_2 - \vec{r}_2(0)) \delta(\vec{y}_1 - \vec{r}_1(t)) \delta(\vec{y}_2 - \vec{r}_2(t)) \rangle d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 d\vec{y}_1 d\vec{y}_2.$$

Входящий в (6.61) коррелятор аналогичен введенной ранее функции Ван-Хова и представляет собой вероятность того, что в момент времени $t = 0$ 1-я частица находилась в точке \vec{x}_1 , 2-я — в точке \vec{x}_2 , а в момент времени t частицы перемещаются соответственно в точки \vec{y}_1 и \vec{y}_2 . Исходя из физического смысла коррелятора, запишем для него приближение:

$$\langle \delta(\vec{x}_1 - \vec{r}_1(0)) \delta(\vec{x}_2 - \vec{r}_2(0)) \delta(\vec{y}_1 - \vec{r}_1(t)) \delta(\vec{y}_2 - \vec{r}_2(t)) \rangle \simeq \quad (6.62)$$

$$\simeq \frac{1}{V} g(|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|) G_s(\vec{y}_1 - \vec{x}_1; t) G_s(\vec{y}_2 - \vec{x}_2; t) \frac{1}{V} \Theta(|\vec{y}_1 - \vec{y}_2| - 2R).$$

Здесь первый сомножитель $V^{-1}g(|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|)$ определяет вероятность расположения пары частиц при $t = 0$ на расстоянии $|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|$. Далее, сомножители $G_s(\vec{y}_1 - \vec{x}_1; t)$, $G_s(\vec{y}_2 - \vec{x}_2; t)$ описывают независимую диффузию частиц из точек \vec{x}_1 , \vec{x}_2 в точки \vec{y}_1 , \vec{y}_2 к моменту времени

t соответственно (напомним, что $G_s(\vec{x}, t)$ – собственная часть функции Ван-Хова, описывающая диффузию частиц). Наконец сомножитель $V^{-1}\Theta(|\vec{y}_1 - \vec{y}_2| - 2R)$ учитывает, что в любой момент времени расстояние между центрами частиц должно быть больше $2R$. Здесь $\Theta(x)$ – функция Хевисайда, т.е. $\Theta(x) = 0$ при $x < 0$, $\Theta(x) = 1$ при $x > 0$.

Учитывая, что $G_s(\vec{x}, 0) = \delta(\vec{x})$ и $\langle \delta(\vec{x}_1 - \vec{r}_1)\delta(\vec{x}_2 - \vec{r}_2) \rangle = V^{-2}g(x_{12})$, убеждаемся в справедливости соотношения (6.62) при $t = 0$. Так как $G_s(\vec{x}, \infty) = V^{-1}$, соотношение справедливо и при $t = \infty$, если принять во внимание, что при $t \rightarrow \infty$ 2-я частица удаляется на бесконечность и парная корреляционная функция $g(|\vec{y}_1 - \vec{y}_2|)$ практически равна 1.

Для удобства дальнейших преобразований введем функции $\vec{\varphi}_1(\vec{x}) = g(\vec{x})\vec{F}^{\text{el}}(\vec{x})$ и $\vec{\varphi}_2(y) = \Theta(y - 2R)\vec{F}^{\text{el}}(y)$, тогда (6.61) можно записать в виде

$$\frac{(N-1)}{V^2} \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 d\vec{y}_1 d\vec{y}_2 \vec{\varphi}_1(\vec{x}_1 - \vec{x}_2) \varphi_2(\vec{y}_1 - \vec{y}_2) G_s(\vec{y}_1 - \vec{x}_1; t) G_s(\vec{y}_2 - \vec{x}_2; t). \quad (6.63)$$

Структура соотношения (6.63), представляющего собой циклическую свертку подынтегральных функций, указывает на то, что значительное упрощение может быть получено при переходе к фурье-образам. Например, функция $\vec{\varphi}_1(\vec{x}_1 - \vec{x}_2)$ представима в виде

$$\vec{\varphi}_1(\vec{x}_1 - \vec{x}_2) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \vec{\varphi}_1(\vec{k}_1) e^{-i\vec{k}_1(\vec{x}_1 - \vec{x}_2)} d\vec{k}_1. \quad (6.64)$$

Аналогично выражим $\vec{\varphi}_2(\vec{y}_{12})$ через $\vec{\varphi}_2(\vec{k}_2)$, $G_s(\vec{y}_1 - \vec{x}_1; t)$ через $F_s(\vec{k}_3, t)$ и $G_s(\vec{y}_2 - \vec{x}_2; t)$ через $F_s(\vec{k}_4, t)$. Подставляя эти функции в (6.63), замечаем, что интегрирование по \vec{x}_1 , \vec{x}_2 , \vec{y}_1 дает произведение δ -функций: $\delta(\vec{k}_1 - \vec{k}_3)\delta(\vec{k}_4 - \vec{k}_1)\delta(\vec{k}_3 + \vec{k}_2)$, а интегрирование по \vec{y}_2 дает множитель V . Тогда окончательно получаем

$$(N-1)\langle \vec{F}^{\text{el}}(\vec{r}_{12}(0))\vec{F}^{\text{el}}(\vec{r}_{12}(t)) \rangle = \frac{n}{(2\pi)^3} \int d\vec{k}_1 \varphi_1(\vec{k}_1) \varphi_2(-\vec{k}_1) F_s^2(\vec{k}_1, t). \quad (6.65)$$

Аналогичные рассуждения можно провести и для второго члена в правой части (6.59). Можно показать, однако, что этот член имеет квадратичный порядок по концентрации броуновских частиц. Для случая низких концентраций вторым членом можно пренебречь. Тогда, учитывая, что $F_s(k, t) = \exp(-k^2 D t)$, и подставляя (6.65) в (6.59), получим в линейном приближении по концентрации

$$\langle \vec{F}_i^{\text{el}}(0)\vec{F}_i^{\text{el}}(t) \rangle = \frac{n}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \varphi_1(\vec{k}) \varphi_2(-\vec{k}) e^{-2k^2 D t}. \quad (6.66)$$

Наконец, подставляя (6.66) в (6.57) и проводя интегрирование по t , находим

$$D = D_0(1 + \lambda_S \Phi),$$

$$\lambda_S = \frac{\beta^2}{32\pi^2 R^3} \int d\vec{k} \frac{\vec{\varphi}_1(\vec{k}) \vec{\varphi}_2(-\vec{k})}{2\pi^2 k^2}. \quad (6.67)$$

Если подставить в (6.67) вместо $\vec{\varphi}_1(\vec{k})$ и $\vec{\varphi}_2(\vec{k})$ их выражения:

$$\begin{aligned} \vec{\varphi}_1(\vec{k}) &= \int d\vec{r} g(\vec{r}) \vec{F}^{\text{el}}(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\vec{r}}, \\ \vec{\varphi}_2(-\vec{k}) &= \int d\vec{r}_0 \Theta(r_0 - 2R) \vec{F}^{\text{el}}(\vec{r}_0) e^{-i\vec{k}\vec{r}_0} \end{aligned} \quad (6.68)$$

и учесть, что

$$\int d\vec{k} \frac{1}{2\pi^2 k^2} e^{-i\vec{k}(\vec{r}-\vec{r}_0)} = \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}_0|}, \quad (6.69)$$

придем к выводу, что (6.67) совпадает с (6.47) с точностью до множителя $\Theta(r_0 - 2R)$, который был опущен в [79] при выводе соотношения (6.47).

Коротко остановимся на вопросе о правомерности разделения сил, действующих на частицу, на сумму сил со стороны растворителя и со стороны броуновских частиц без какого-либо изменения коэффициента трения ξ . Не нарушается ли при этом флукуационно-диссипационная теорема, если мы в соотношение (6.52) не включаем электростатическую составляющую силы? Оказывается, такое разделение сил с использованием соотношения (6.52) обоснованно, если время корреляции электростатических сил τ_{el} намного больше времени корреляции импульса броуновской частицы τ_B . Последнее может быть оценено как m/ξ , и в растворах с низкой концентрацией τ_B значительно меньше τ_{el} , так как τ_{el} по порядку величины равно времени диффузии на среднее расстояние между частицами, т.е. $\tau_{\text{el}} \gg \tau_B$.

Более строго это можно показать, вычисляя $\langle [\vec{V}_i(t)]^2 \rangle |_{t \rightarrow \infty}$ из уравнения (6.51) и приравнивая это значение к $3kT/m$, подобно тому, как это делалось в случае обычного уравнения Ланжевена (см. (3.10)–(3.13)). Для коррелятора случайной силы, действующей со стороны среды, находим

$$\langle \vec{F}_i^f(0) \vec{F}_i^f(t) \rangle = \delta(t) [6kT\gamma - 2 \int_0^\infty e^{-(\xi/m)t} \langle \vec{F}_i^{\text{el}}(0) \vec{F}_i^{\text{el}}(t) \rangle dt] \quad (6.70)$$

и соответственно для коэффициента диффузии

$$D = D_0 + \frac{(\beta D_0)^2}{3} \int_0^{\infty} \left(1 - e^{-(\xi/m)t}\right) \langle \vec{F}_i^{\text{el}}(0) \vec{F}_i^{\text{el}}(f) \rangle dt. \quad (6.71)$$

Очевидно, что при $\tau_{\text{el}} \gg \tau_B = (m/\xi)$ (6.71) совпадает с выражением (6.57), которое было получено с использованием простого флюктуационно-диссипационного соотношения (6.52).

3.3. Особенности концентрационной зависимости коэффициента вращательной диффузии

Увеличение подвижности с ростом концентрации броуновских частиц характерно и для вращательного движения в случае электростатических взаимодействий между ними. Эффект увеличения вращательной подвижности с ростом концентрации наблюдался экспериментально [80–83].

Рассмотрим концентрационную зависимость коэффициента вращательной диффузии для раствора броуновских частиц, обладающих дипольными моментами. В случае растворов белков дипольный момент молекул может составлять $\sim 10^2 D$. При этом характерная энергия диполь–дипольного взаимодействия будет сравнима со средненетепловой энергией κT уже при концентрациях порядка нескольких объемных процентов. Таким образом, для многих систем, представляющих практический интерес, влияние электростатических взаимодействий на вращательную динамику весьма значительно.

Вычисление коэффициента вращательной диффузии взаимодействующих частиц может быть проведено совершенно аналогично тому, как это было сделано для поступательной диффузии, с тем отличием, что скорость частицы заменяется угловой скоростью, а силы заменяются моментами сил. При этом необходимо учесть, что момент сил, действующих на частицу, состоит из двух основных составляющих, которые отвечают заряд–дипольному и диполь–дипольному взаимодействию. Не рассматривая детали вычислений, приведем окончательное выражение зависимости коэффициента вращательной диффузии от концентрации в линейном по концентрации приближении [80, 83]:

$$D_R = D_R^0 [1 + (\lambda_Q + \lambda_P) \Phi]. \quad (6.72)$$

Здесь D_R^0 – коэффициент вращательной диффузии в пределе нулевой концентрации, коэффициент λ_Q отвечает заряд–дипольным взаимодействиям:

$$\lambda_Q = \frac{P^2 Q^2}{12 \epsilon^2 (\kappa T)^2 R^4} \gamma_Q, \quad (6.73)$$

а λ_P – диполь-дипольным взаимодействиям:

$$\lambda_P = \frac{P^4}{12\varepsilon^2(\kappa T)^2 R^6} \gamma_P, \quad (6.74)$$

где P – дипольный момент и Q – заряд броуновских частиц, а коэффициенты γ_Q , γ_P определены соотношениями

$$\gamma_Q = 1 - \frac{1 - e^{-2C}}{2C}, \quad (6.75)$$

$$\gamma_P = \frac{1}{6} - \frac{2C^2 - 1 + e^{-2\sqrt{2}C} (\sqrt{2}C + 1)^2}{2^{7/2} C^3} \quad (6.76)$$

($C = 2R (D_R^0 / D^0)^{1/2}$). Если использовать стоксовы значения для коэффициентов вращательной и поступательной диффузии, т.е. $D_R^0 = \kappa T / (8\pi\eta R^3)$ и $D^0 = \kappa T / (6\pi\eta R)$, получим $C = \sqrt{3}$. В этом случае

$$\gamma_Q = 0,720; \quad \gamma_P = 0,160. \quad (6.77)$$

Сравнение теоретических зависимостей с экспериментальными [80,83] показывает неплохое согласие.

Перейдем теперь к рассмотрению вопроса о взаимном влиянии различных форм теплового движения молекул друг на друга. Особенно наглядно это можно сделать на примере систем с физическим или химическим обменом. Следующая глава посвящена исследованию молекулярного движения в неупорядоченных средах с обменом.

ГЛАВА 7

ВРЕМЕННЫЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ ДЛЯ СИСТЕМ С МЕЖФАЗНЫМ ОБМЕНОМ. ВЗАИМОВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ ТЕПЛОВОГО ДВИЖЕНИЯ

Большинство неупорядоченных сред, с которыми исследователь сталкивается в природе, многокомпонентные и многофазные. Как отмечалось во введении, важной особенностью этих систем является возможность взаимного влияния ("интерференции") и взаимопрे-вращений различных видов движений компонент, составляющих систему. Необходимое условие для таких процессов — обмен молекулами между фракциями системы, который часто называют химическим (иногда "физическими") обменом.

Следует отметить, что, хотя мы используем здесь термины "фракция" и "фаза", исследуемые системы могут и не образовывать фазу или фракцию в термодинамическом смысле (т.е. могут и не иметь макроскопической межфазной границы). Такая терминология уст-оялась в исследованиях по химическому обмену, и авторы надеются, что она не приведет к недоразумению.

Рассмотрим наиболее важные примеры систем с обменом.

Простейшим примером являются растворы электролитов. Здесь можно выделить:

1) фазу свободной воды и фазу связанной воды в поле иона, между которыми происходит обмен с характерным временем τ_i (см. п. 6.3);

2) фазу, отвечающую ионным парам и свободным ионам (можно также различать фазу контактных и сольватно разделенных ионных пар), между которыми также наблюдаются переходы (см. соотноше-ние (5.64)).

Молекулы воды находятся в постоянном обмене между двумя фракциями, поэтому корреляционные функции динамических переменных молекул воды отражают характер движения как в свободной воде, так и в гидратной оболочке иона. То же можно сказать о корреляционных функциях ионов.

Близкими к растворам электролитов по характеру процесса обме-на являются такие системы, как растворы (био)макромолекул, ми-целлярные и коллоидные растворы. Здесь также можно выделить фазу свободной, объемной воды и фазу воды, связанной на поверхно-сти макромолекул.

Связанная вода участвует в поступательном и вращательном бро-уновском движении макромолекулы, кроме того, она может совер-шать диффузионное движение по поверхности макромолекулы и ограниченное этой поверхностью ориентационное движение. Резуль-тирующий спектр молекулярного движения содержит все указанные

парциальные спектры, отвечающие различным видам движений [84–86]. Это позволяет из анализа спектров, отвечающих молекулам воды, делать заключения о характере движения макромолекул. Степень связанности молекул воды на поверхности макромолекул может быть весьма различной и варьироваться от сильной, близкой к химической связи на некоторых поверхностных группах до слабой связи за счет ван-дер-ваальсовых сил. Вследствие этого и времена жизни молекул воды в связанном состоянии могут изменяться на несколько порядков для разных видов связи.

Другим, весьма важным для практики примером является раствор "нежестких" молекул, которые могут находиться в разных конформационных состояниях. Можно говорить, что в процессе изомеризации, т.е. при переходе из одной конформации молекулы в другую, происходит химический обмен между различными фракциями. Фракцией, или фазой, в этом случае является совокупность молекул одной конформации, а время жизни молекулы в данной фазе будет равно времени сохранения молекулой этой конформации.

В качестве примера можно также упомянуть растворы, в которых происходит обратимое комплексообразование. При этом фракциям отвечают молекулы, входящие в комплексы, и свободные молекулы.

Наконец, примером системы с обменом могут служить ассоциированные жидкости, в том числе вода. Различным фазам здесь отвечают совокупности молекул с одной, двумя, тремя, ... водородными связями. Образование или обрыв водородной связи у выделенной молекулы может рассматриваться как переход из одной фазы в другую, а время нахождения молекулы в той или иной фазе определяется временем жизни водородной связи. Можно привести и другие примеры систем с обменом, однако, как следует из вышеизложенного, значительное число процессов в неупорядоченных средах может быть рассмотрено в терминах многофазных систем с химическим обменом.

Как уже отмечалось выше, процессы химического обмена в многофазных системах существенно влияют на корреляционные функции, т.е. на спектральную плотность молекулярного движения. Поэтому эти процессы могут быть исследованы различными спектральными методами, такими, как ЯМР, ЭПР, оптическая спектроскопия [87]. Тем не менее общая теория спектральных методов для систем с обменом в настоящее время отсутствует.

§1. ВРЕМЕННЫЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ ДЛЯ СИСТЕМ С ОБМЕНОМ

Рассмотрим теперь основные характеристики процесса обмена в многофазных системах.

1.1. Кинетическое уравнение для процесса обмена

Пусть многофазная система состоит из L различных фаз, вероятность нахождения молекулы в i -й фазе (заселенность i -й фазы) задается величинами p_i ($i = 1, 2, \dots, L$), а вероятности перехода в единицу времени из фазы i в фазу j – коэффициентами r_{ij} . Последние удобно выразить через безразмерные величины p_{ij} и средние времена жизни в i -й фазе τ_i :

$$r_{ij} = p_{ij} \tau_i^{-1}, \quad (7.1)$$

где

$$\tau_i^{-1} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^L r_{ij}, \quad (7.2)$$

при этом из определения величин p_{ij} следует тождество $\sum_{j=1, j \neq i}^L p_{ij} = 1$.

Пусть $G_{ij}(t, 0)$ равна условной вероятности того, что в момент времени t выбранная молекула находится в фазе i , если в момент времени $t = 0$ эта молекула была в фазе j . Если процесс перехода из фазы в фазу марковский и стационарный, функция $G_{ij}(t, 0)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial}{\partial t} G_{ij} = -\frac{1}{\tau_i} G_{ij} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^L p_{ki} \tau_k^{-1} G_{kj} \quad (7.3)$$

с начальным условием $G_{ij}(0, 0) = \delta_{ij}$. Уравнение (7.3) носит название уравнения Колмогорова–Феллера и является дискретным аналогом соответствующего уравнения (3.25) для функции $P(\vec{V}, t | \vec{V}_0, t_0)$ непрерывных переменных \vec{V} и \vec{V}_0 .

В случае двухфазной системы рассмотренные соотношения дают

$$\tau_i = \frac{p_i}{p_1 + p_2}, \quad i = 1, 2, \quad (7.4)$$

причем $p_{12} = p_{21} = 1$, а уравнение (7.3) имеет вид

$$\begin{aligned} \dot{G}_{11} &= -\tau_1^{-1} G_{11} + \tau_2^{-1} G_{21}, \\ \dot{G}_{12} &= -\tau_1^{-1} G_{12} + \tau_2^{-1} G_{22}. \end{aligned} \quad (7.5)$$

Уравнения для составляющих G_{21} и G_{22} получаются из (7.5) перестановкой индексов ($1 \leftrightarrow 2$).

Перейдем теперь к вычислению временных корреляционных функций для систем с обменом. Для простоты рассмотрим двухфазные системы.

1.2. Расчет корреляционных функций в системах с обменом

Пусть $\Psi_1(t)$ и $\Psi_2(t)$ – корреляционные функции некоторой динамической переменной A для первой и второй фаз при условии отсутствия обмена между фазами. (В этом случае $\tau_1 = \tau_2 = \infty$.) При "включении" обмена молекула будет часть времени находиться в 1-й фазе, а часть времени – во 2-й. Какова будет ее корреляционная функция $\Psi(t)$? Как показывает строгий анализ, простейшее приближение

$$\Psi(t) \approx p_1 \Psi_1(t) + p_2 \Psi_2(t), \quad (7.6)$$

где p_1 и p_2 – вероятности нахождения частиц в фазе 1 и 2 соответственно, не справедливо в общем случае и является лишь асимптотически верным в пределе, когда времена корреляции переменной A в каждой из фаз τ_{c1}, τ_{c2} много меньше времени жизни в каждой из фаз τ_1, τ_2 .

Общее соотношение, выражающее функцию $\Psi(t)$ через "парциальные" функции $\Psi_1(t)$ и $\Psi_2(t)$, может быть найдено, если динамическая переменная A унитарная. Для унитарной переменной справедливо соотношение

$$A^+ A = 1 \quad (7.7)$$

для любого момента времени. Примером унитарной переменной может служить функция $A(t) = \exp[+i\vec{k}\vec{r}(t)]$. Очевидно, что соотношение (7.7) выполняется для этой переменной. Корреляционная функция для последней является промежуточной функцией рассеяния (см. (5.30)):

$$\langle A^+(0)A(t) \rangle = \langle e^{i\vec{k}[\vec{r}(t)-\vec{r}(0)]} \rangle = F_s(\vec{k}, t). \quad (7.8)$$

Введенная выше переменная $A_l(t) = \left(\frac{4\pi}{2l+1}\right) Y_l(t)$ также является унитарной (см. (3.140), (3.150), (3.152)), а корреляционная функция ориентации может быть выражена для изотропных систем через коррелятор этой унитарной переменной (см. (3.151), (3.152)):

$$\Psi_{\theta,l}(t) = \Psi_{lm}(t) = \langle A_l^+(0)A_l(t) \rangle. \quad (7.9)$$

Можно привести и другие примеры, когда обычные корреляционные функции могут быть выражены через унитарные переменные. Таким образом, условие унитарности для переменной $A(t)$ не слишком

существует возможности приложения полученных соотношений для корреляционных функций.

Рассмотрим сначала более простой и наглядный способ вычисления функции $\Psi(t)$. Введем функции $\Psi_{11}(t)$, $\Psi_{12}(t)$, $\Psi_{21}(t)$ и $\Psi_{22}(t)$, так, что функция $\Psi_{ij}(t)$ ($i, j = 1, 2$) определяет корреляционную функцию для подансамбля молекул, которые в момент времени $t = 0$ находились в фазе j , а в момент времени t находятся в фазе i . Проведем вычисление $\Psi_{11}(t)$.

Пусть молекула находилась в момент времени $t_0 = 0$ в 1-й фазе, в момент времени t_1 она перешла во 2-ю фазу, в момент времени t_2 – обратно в 1-ю и т.д. Пусть в момент времени $t_n \leq t$ она перешла в 1-ю фазу и в течение времени $t - t_n$ в ней оставалась. Так как процесс перехода марковский, для вероятности такого процесса имеем

$$e^{-\frac{t_1-t_0}{\tau_1}} \cdot \frac{dt_1}{\tau_1} \cdot e^{-\frac{t_2-t_1}{\tau_2}} \cdot \frac{dt_2}{\tau_2} \cdots \cdots e^{-\frac{t_n-t_{n-1}}{\tau_2}} \cdot \frac{dt_n}{\tau_1} \cdot e^{-\frac{t-t_n}{\tau_1}}. \quad (7.10)$$

Здесь учтено, что вероятность нахождения частицы в i -й фазе в течение времени Δt равна $\exp(-\Delta t/\tau_i)$, а вероятность ее перехода в другую фазу в течение малого промежутка времени dt равна dt/τ_i (см. также (4.1) – (4.3)). Учитывая, что $A(t)A^+(t) = 1$, и интегрируя по всем промежуточным временем t_1, t_2, \dots, t_n , можно записать

$$\Psi_{11}(t) = \langle A^+(0)A(t) \rangle_{11} =$$

$$= \int_0^t \frac{dt_n}{\tau_2} \int_0^{t_n} \frac{dt_{n-1}}{\tau_1} \cdots \int_0^{t_2} \frac{dt_1}{\tau_1} \langle A^+(0)A(t_1)A^+(t_1) \times \dots$$

$$\cdots \times A(t_2)A^+(t_2)A(t_n)A^+(t_n)A(t) \rangle_{11} e^{-\frac{t_1}{\tau_1}} \cdot e^{-\frac{t_2-t_1}{\tau_2}} \cdots \cdots e^{-\frac{t-t_n}{\tau_1}}. \quad (7.11)$$

Предположим теперь, что после перехода из одной фазы в другую движение частицы в новой фазе происходит независимо от движения в предыдущей фазе. В этом случае

$$\begin{aligned} & \langle A^+(0)A(t_1)A^+(t_1) \dots A(t_n)A^+(t_n)A(t) \rangle = \\ & = \langle A^+(0)A(t_1) \rangle \langle A^+(t_1)A(t_2) \dots \langle A^+(t_n)A(t) \rangle = \\ & = \Psi_1(t_1 - 0) \cdot \Psi_2(t_2 - t_1) \dots \Psi_2(t_n - t_{n-1}) \Psi_1(t - t_n). \end{aligned} \quad (7.12)$$

Здесь мы учили, что на интервале времени $(0, t_1)$ частица была в 1-й фазе, на интервале (t_1, t_2) – во 2-й фазе и т.д.

Подставляя (7.12) в (7.11), замечаем, что интегрирование в (7.11) представляет собой последовательную свертку функций. Тогда, переходя к лаплас-образам, получим

$$\tilde{\Psi}_{11}(s) = \tau_1 \cdot \frac{\tilde{\Psi}_1(s + \tau_1^{-1})}{\tau_1} \left[\frac{\tilde{\Psi}_1(s + \tau_1^{-1})}{\tau_1} \cdot \frac{\tilde{\Psi}_2(s + \tau_2^{-1})}{\tau_2} \right]^{\frac{n}{2}}, \quad (7.13)$$

где $\tilde{\Psi}_i(s)$ – лаплас-образ $\Psi_i(t)$. Заметим, что если частица при $t = 0$ была в 1-й фазе и вернулась в нее в момент времени t_n , число переходов n должно быть четным, так что $n = 2k$, где $k = 0, 1, \dots$. Аналогично вычисляется функция $\tilde{\Psi}_{12}(t)$, с тем отличием, что число переходов для нее должно быть нечетно, т.е. $n = 2k + 1$, $k = 0, 1, \dots$:

$$\tilde{\Psi}_{12}(s) = \tau_2 \left[\frac{\tilde{\Psi}_1(s + \tau_1^{-1})}{\tau_1} \cdot \frac{\tilde{\Psi}_2(s + \tau_2^{-1})}{\tau_2} \right]^{\frac{n+1}{2}}. \quad (7.14)$$

Функции $\tilde{\Psi}_{22}(s)$ и $\tilde{\Psi}_{21}(s)$ получаются из $\tilde{\Psi}_{11}(s)$ и $\tilde{\Psi}_{12}(s)$ перестановкой индексов ($1 \leftrightarrow 2$). Суммируя по всевозможным значениям n (или по k) от 0 до ∞ и учитывая, что функции $\tilde{\Psi}_{11}(s)$ и $\tilde{\Psi}_{12}(s)$ надо взять с весом p_1 , а функции $\tilde{\Psi}_{22}(s)$ и $\tilde{\Psi}_{21}(s)$ с весом p_2 , где p_1 и p_2 – вероятности нахождения частиц в фазе 1 или 2 в момент времени $t = 0$, получим

$$\begin{aligned} \tilde{\Psi}(s) &= p_1(\tilde{\Psi}_{11}(s) + \tilde{\Psi}_{12}(s)) + p_2(\tilde{\Psi}_{21}(s) + \tilde{\Psi}_{22}(s)) = \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \left[\frac{\tilde{D}_1 \tilde{D}_2}{\tau_1 \tau_2} \right]^k \left\{ p_1 \tilde{D}_1 + p_2 \tilde{D}_2 + \frac{\tilde{D}_1 \tilde{D}_2}{\tau_1 \tau_2} \cdot (p_1 \tau_2 + p_2 \tau_1) \right\}, \end{aligned} \quad (7.15a)$$

или, окончательно,

$$\tilde{\Psi}(s) = \frac{p_1 \tilde{D}_1 + p_2 \tilde{D}_2 + 2p_1 p_2 \tau_{\text{ex}}^{-1} \tilde{D}_1 \tilde{D}_2}{1 - p_1 p_2 \tau_{\text{ex}}^{-2} \tilde{D}_1 \tilde{D}_2}, \quad (7.15b)$$

где мы ввели обозначения $\tilde{D}_1 = \tilde{\Psi}_1(s + \tau_1^{-1})$, $\tilde{D}_2 = \tilde{\Psi}_2(s + \tau_2^{-1})$, $\tau_{\text{ex}}^{-1} = \tau_1^{-1} + \tau_2^{-1}$. Из полученного соотношения следует, что обмен между фазами приводит к "частотному сдвигу" у парциальных корреляционных функций, т.е. к замене s на $(s + \tau_i^{-1})$, и появлению перекрестного члена вида $\tilde{\Psi}_1(s + \tau_1^{-1}) \tilde{\Psi}_2(s + \tau_2^{-1})$. Частотный сдвиг связан с конечностью времени пребывания частиц в каждой из фаз, а перекрестные члены описывают "интерференцию" спектров.

Несложно показать, что, если времена корреляции в каждой из фаз τ_{c1}, τ_{c2} много меньше времен жизни τ_1, τ_2 , соотношение (7.15) редуцируется к (7.16). Действительно, \tilde{D}_1 и \tilde{D}_2 можно оценить как τ_{c1} и τ_{c2} соответственно, тогда $p_1 p_2 \tau_{\text{ex}}^{-2} \tilde{D}_1 \tilde{D}_2 \sim (\tau_{c1}/\tau_1)(\tau_{c2}/\tau_2) \ll 1$, $2p_1 p_2 \tau_{\text{ex}}^{-1} \tilde{D}_1 \tilde{D}_2 \sim \tau_{c1}(\tau_{c1}/\tau_1) \ll \tau_{c1} \sim p_1 \tilde{D}_1$. Следовательно, перекрестные члены в (7.15) можно опустить. Кроме того, можно использовать приближение $\tilde{D}_i = \tilde{\Psi}_i(s + \tau_i^{-1}) \simeq \tilde{\Psi}_i(s)$, так как во всем интервале частот s , где $\tilde{\Psi}_i(s)$ отлична от нуля, $\tau_i^{-1} \ll s$. В результате приходим к выводу, что (7.15) сводится к (7.6) при $\tau_{c1}, \tau_{c2} \ll \tau_1, \tau_2$.

Часто удобнее иметь дело с фурье-образом, который можно получить из лаплас-образа для четных функций ($\Psi(t)$ – всегда четная функция вследствие принципа микроскопической обратимости):

$$\Psi(\omega) = 2\operatorname{Re}\tilde{\Psi}(s = i\omega). \quad (7.16)$$

Иногда приходится иметь дело с корреляционными функциями вида

$$K(t) = \langle b(0)A^+(0)b(t)A(t) \rangle, \quad (7.17)$$

где $b(t)$ не зависит от молекулярных переменных, а определяется только фазой, в которой находится молекула в момент времени t . Например, при описании ядерной квадрупольной релаксации это может быть константа квадрупольного взаимодействия и т.д. Для таких корреляционных функций получаются соотношения

$$\tilde{K}(s) = \frac{p_1 b_1^2 \tilde{D}_1 + p_2 b_2^2 \tilde{D}_2 + 2p_1 p_2 b_1 b_2 \tau_{\text{ex}}^{-1} \tilde{D}_1 \tilde{D}_2}{1 - p_1 p_2 \tau_{\text{ex}}^{-2} \tilde{D}_1 \tilde{D}_2}. \quad (7.18)$$

Более общее рассмотрение с использованием стохастического эволюционного оператора позволяет получить аналогичные соотношения для многофазных систем с $L \geq 2$. Так как вывод достаточно громоздкий, приведем лишь конечные соотношения:

$$\tilde{\Psi}(s) = \sum_{j=1}^L p_j \frac{\det \hat{A}^j}{\det \hat{A}}, \quad (7.19)$$

$$\tilde{K}(s) = \sum_{j=1}^L p_j b_j \frac{\det \hat{B}^j}{\det \hat{A}}. \quad (7.20)$$

Здесь матрица \hat{A} составлена из парциальных корреляционных функций:

$$A_{ij} = \delta_{ij} [\tilde{\Psi}_j(s + \tau_j^{-1})]^{-1} - p_{ij} \tau_i^{-1}, \quad (7.21)$$

а матрицы \hat{A}^j и \hat{B}^j определены соотношениями

$$A_{mn}^j = \delta_{nj} - (1 - \delta_{nj}) A_{mn}, \quad (7.22)$$

$$B_{mn}^j = \delta_{nj} b_m - (1 - \delta_{nj}) A_{mn}; \quad (7.23)$$

они получены из матрицы A заменой j -го столбца единичным столбцом для матрицы \hat{A}^j и столбцом $(b_1, b_2, \dots, b_L)^T$ для матрицы \hat{B}^j соответственно. Из (7.19), (7.20) можно получить более простые соотношения в случае $\tau_{ci}/\tau_i \ll 1$. Например, раскладывая (7.19) по указанному малому параметру, получаем

$$\tilde{\Psi}(s) \simeq \sum_{i=1}^L p_i \tilde{\Psi}_i(s + \tau_i^{-1}) \left(1 + \sum_{j=1}^L p_{ij} \tau_i^{-1} \tilde{\Psi}_j(s + \tau_j^{-1}) + \dots \right). \quad (7.24)$$

Разложение для функции $\tilde{K}(s)$ ((7.20)) аналогично.

1.3. Примеры корреляционных функций для систем с обменом

Рассмотрим теперь приложение полученных результатов. Определим спектральную плотность молекулярного движения в двухфазной системе, состоящей из воды, связанной на поверхности иона или макромолекулы, и свободной воды. Пусть функция корреляции ориентации в свободной воде равна

$$\Psi_{lm}^{(1)}(t) = \langle Y_{lmm}^*(0) Y_{lm}(t) \rangle_1 = e^{-l(l+1)D_R^{(1)}t}, \quad (7.25)$$

где $D_R^{(1)}$ – коэффициент вращательной диффузии в объемной воде, а в связанном состоянии она имеет аналогичный вид:

$$\Psi_{lm}^{(2)}(t) = \langle Y_{lmm}^*(0) Y_{lm}(t) \rangle_2 = e^{-l(l+1)D_R^{(2)}t}. \quad (7.26)$$

Для лаплас-образов имеем $\tilde{\Psi}_i^{(i)}(s) = (s + \tau_{ci}^{-1})^{-1}$, где $\tau_{ci}^{-1} = l(l+1)D_R^{(i)}$, $i = 1, 2$. Так как корреляционные функции ориентации представимы как корреляционные функции унитарных переменных (см. (3.140), (3.150), (3.152)), можно использовать изложенную выше теорию корреляционных функций с обменом. Подставляя выражения для лаплас-образов функций в (7.15), получим $\tilde{\Psi}(s)$ для системы с обменом. Воспользовавшись соотношением (7.16), найдем для спектральной плотности

$$\hat{\Psi}_{lm}(\omega) = \frac{2\alpha_+ \beta_+}{\beta_+^2 + \omega^2} + \frac{2\alpha_- \beta_-}{\beta_-^2 + \omega^2},$$

$$\alpha_{\pm} = \frac{\beta_{\pm} - b}{\beta_{\pm} - \beta_{\mp}},$$

$$\beta_{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ B \mp (B^2 - 4C)^{1/2} \right\}, \quad (7.27)$$

$$B = \tau_{c1}^{-1} + \tau_1^{-1} + \tau_{c2}^{-1} + \tau_2^{-1},$$

$$C = \tau_{c1}^{-1} \tau_{c2}^{-1} + \tau_{c1}^{-1} \tau_2^{-1} + \tau_{c2}^{-1} \tau_1^{-1},$$

$$b = p_1(\tau_{c2}^{-1}) + \tau_2^{-1} + p_2(\tau_{c1}^{-1} + \tau_1^{-1}) + 2p_1 p_2 \tau_{ex}^{-1}.$$

Из соотношений (7.27) следует, что при наличии обмена спектральная плотность ориентационного движения воды представляет собой сумму двух спектров лоренцевского вида, но с параметрами, отличными от исходных парциальных спектров. Сдвиг частоты в этих спектрах определяется соотношениями характерных времен τ_1, τ_2 и

τ_{c1}, τ_{c2} . В случае $\tau_{c1}, \tau_{c2} \ll \tau_1, \tau_2$ мы опять получаем, что суммарный спектр равен взвешенной сумме невозмущенных парциальных спектров $\tau_{c1} (1 + \tau_{c1}^2 \omega^2)^{-1}$ и $\tau_{c2} (1 + \tau_{c2}^2 \omega^2)^{-1}$.

Для времени ориентационной релаксации $\tau_{\theta,l}$ получим из (7.27)

$$\tau_{\theta,l} = \frac{1}{2} \hat{\Psi}_{lm}(0) = \left(\frac{\alpha_+}{\beta_+} + \frac{\alpha_-}{\beta_-} \right). \quad (7.28)$$

Аналогично можно рассмотреть трансляционную диффузию в указанной системе. В этом случае следует использовать промежуточную функцию рассеяния $F_s(\vec{k}, t) = \langle \exp \{i\vec{k}[\vec{r}(t) - \vec{r}(0)]\} \rangle$. Разложение лаплас-образа этой функции при малых \vec{k} имеет вид

$$\tilde{F}_s(\vec{k}, s) = \frac{1}{3} \left[\frac{1}{s} + \frac{\vec{k}^2}{s^2} \tilde{K}_V(s) + \dots \right], \quad (7.29)$$

где $\tilde{K}_V(s)$ – лаплас-образ корреляционной функции скорости частицы. Как видно из (7.29), $\tilde{K}_V(s)$ можно выразить через $\tilde{F}_s(\vec{k}, s)$:

$$\tilde{K}_V(s) = \lim_{k \rightarrow 0} 3 \left[\frac{s}{k^2} - \frac{s^2}{k^2} F_s(\vec{k}, s) \right]. \quad (7.30)$$

Для функции $\tilde{F}_s(\vec{k}, s)$ можно использовать приведенную выше теорию, так как она также является корреляционной функцией от унитарной переменной $\exp \{i\vec{k}\vec{r}(t)\}$. Выражая $\tilde{F}_s(\vec{k}, s)$ для систем с обменом через парциальные функции $\tilde{F}_s^{(i)}(\vec{k}, s)$ и используя (7.30), можно найти выражение для корреляционной функции скорости систем с обменом:

$$\begin{aligned} \tilde{K}_V(s) &= \frac{s}{s + \tau_{ex}^{-1}} \left(p_1 C_1 \frac{s + \tau_2^{-1}}{s + \tau_1^{-1}} + p_2 C_2 \frac{s + \tau_1^{-1}}{s + \tau_2^{-1}} \right) + \\ &+ p_1 p_2 \frac{\tau_{ex}^{-1}}{s + \tau_{ex}^{-1}} (2s + \tau_{ex}^{-1}) (C_1 + C_2), \end{aligned} \quad (7.31)$$

где $C_i = \tilde{K}_V^{(i)}(s)(s + \tau_i^{-1})/(s + \tau_i^{-1})$. Для коэффициента самодиффузии получаем

$$D = \frac{1}{3} \tilde{K}_V(0) = \frac{1}{3} \left\{ p_1 \tilde{K}_V^{(1)}(\tau_1^{-1}) + p_2 \tilde{K}_V^{(2)}(\tau_2^{-1}) \right\}. \quad (7.32)$$

Если предположить, что функции корреляции скорости экспоненциальны, т.е. $K_V^{(i)}(t) = \langle V^2 \rangle \exp(-t/\tau_{v,i})$, где $\tau_{v,i} = m/(\kappa T) D_i$, $i = 1, 2$,

D_1, D_2 – коэффициенты самодиффузии в фазе 1 и 2 соответственно, получим

$$D = p_1 D_1 \left(1 + \frac{m}{kT} \frac{D_1}{\tau_1} \right)^{-1} + p_2 D_2 \left(1 + \frac{m}{kT} \frac{D_2}{\tau_2} \right)^{-1} \quad (7.33)$$

Можно рассмотреть и более общий случай, когда учитывается не только поступательное, но и вращательное движение комплекса.

Как уже отмечалось выше, основными характеристиками для двухфазных систем с обменом являются заселенности фаз p_1, p_2 и времена жизни в фазах τ_1, τ_2 . Заселенности фаз можно легко определить с помощью равновесного распределения Больцмана, если известны энергии молекул в каждой из фаз. В то же время определение времени жизни τ_1 и τ_2 представляет собой весьма непростую задачу, так как эти величины зависят от многих факторов, в том числе от деталей энергетического рельефа в каждой из фаз. Рассмотрим теперь методы определения средних времен жизни в фазах.

§2. КИНЕТИКА АКТИВАЦИОННЫХ МЕЖФАЗНЫХ ПЕРЕХОДОВ. СРЕДНЕЕ ВРЕМЯ ЖИЗНИ В ФАЗЕ

Пусть потенциальный рельеф двухфазной системы с обменом состоит из двух областей (потенциальных ям), разделенных потенциальным барьером. Пусть при этом в 1-й фазе (яме) минимальная энергия частицы равна E_1 , во 2-й фазе (яме) E_2 , а энергия на вершине потенциального барьера между ямами равна E . Рассмотрим простейший вывод для среднего времени жизни в каждой из фаз (ям).

Пусть частота колебаний в каждой из ям равна $\nu_0 = \tau_0^{-1}$. Распределение частиц по энергиям в каждой из ям задается распределением Больцмана, т.е. вероятность того, что частица имеет энергию U , пропорциональна $\exp(-\beta U)$. Тогда ν_0 определяет частоту попыток частицы преодолеть потенциальный барьер, причем успешными оказываются лишь попытки у частиц, энергия которых выше E . Следовательно, число частиц, покидающих 1-ю яму в единицу времени, будет

$$\tau_1^{-1} \simeq \nu_0 \frac{\int\limits_{E_1}^{\infty} \exp(-\beta U) dU}{\int\limits_{\infty}^{E} \exp(-\beta U) dU} = \nu_0 e^{-\beta(E-E_1)}. \quad (7.34)$$

Таким образом, среднее время жизни частицы в 1-й яме равно $\tau_1 = \nu_0 \exp(-\Delta E_1 / kT)$, а во 2-й – $\tau_2 = \nu_0 \exp(-\Delta E_2 / kT)$, где $\Delta E_1 = E - E_1$ и $\Delta E_2 = E - E_2$. Несмотря на простоту, приведенный вывод среднего времени отражает наиболее существенные особенности процесса, которые воспроизводятся при последовательном анализе.

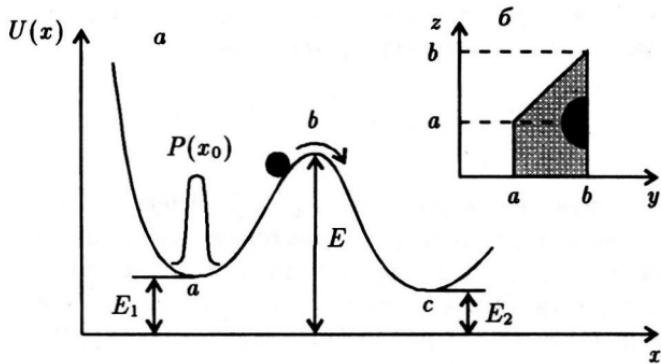


Рис. 27. Активационный переход частицы в двухъя姆ном потенциале (а) и схема двумерного потенциального рельефа (б)

Перейдем к более строгому рассмотрению проблемы. Для простоты рассмотрим одномерное движение частицы в двухъямном потенциальном барьере (рис. 27). Пусть нахождение частицы в левой яме отвечает ее пребыванию в 1-й фазе, а в правой яме – во 2-й фазе. При этом задача вычисления среднего времени жизни частицы в каждой из фаз сводится к определению времени жизни частицы в потенциальной яме.

Следуя [88], проведем вывод среднего времени жизни частицы в потенциальной яме (или, как его еще называют, среднего времени первого прохождения). Сначала мы рассмотрим простое уравнение Ланжевена, имея в виду, что при наличии потенциала, в котором движется частица, помимо силы вязкого трения $-\gamma v$ и случайной силы $F_{\text{сл}}(t)$ уравнение Ланжевена (3.4) следует дополнить силой вида $-\partial U / \partial x$, где $U(x)$ – внешний потенциал:

$$m\dot{v} = -\partial U / \partial x - \gamma v + F_{\text{сл}}(t). \quad (7.35)$$

Как и ранее, предполагаем, что для случайной силы справедливы соотношения

$$\begin{aligned} \langle F_{\text{сл}}(t) \rangle &= 0, \\ \langle F_{\text{сл}}(0)F_{\text{сл}}(t) \rangle &= \Gamma \delta(t). \end{aligned} \quad (7.36)$$

Кинетику перехода через барьер рассматривают, переходя от уравнения Ланжевена к соответствующему уравнению Фоккера–Планка. Наиболее простым анализ оказывается в пределе большого коэффициента трения γ : $\gamma \rightarrow \infty$.

В этом случае, поделив уравнение (7.35) на γ , получим (для простоты рассматривается одномерное движение)

$$\frac{m}{\gamma} \ddot{x} + \dot{x} = -\frac{1}{\gamma} \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{1}{\gamma} F_{\text{сл}}(t). \quad (7.37)$$

Рассмотрим левую часть уравнения (7.37). Член $(m/\gamma)\ddot{x}$ описывает инерционные эффекты. Если τ – характерное время изменения координаты, так что $\dot{x} \sim x/\tau$, $\ddot{x} \sim \dot{x}/\tau$, то $m/\gamma = \tau_c$ – характерное время изменения скорости. Относительное значение первого и второго членов в правой части (7.37) равно $(m/\gamma)\ddot{x}/\dot{x} \sim (m/\gamma)\dot{x}/\tau\dot{x} \sim \tau_c/\tau$. В пределе $\gamma \rightarrow \infty$ и $\tau_c \rightarrow 0$ инерционными эффектами можно пренебречь. Тогда

$$\begin{aligned} \dot{x} &= -\frac{1}{\gamma} \frac{\partial U}{\partial x} + \gamma^{-1} F_{\text{сл}}(t), \\ \left\langle \frac{1}{\gamma} F_{\text{сл}}(0) \frac{1}{\gamma} F_{\text{сл}}(t) \right\rangle &= \gamma^{-2} \Gamma \delta(t). \end{aligned} \quad (7.38)$$

Как уже отмечалось в главе 3, уравнению Ланжевена вида (7.38) соответствует уравнение Фоккера–Планка (см. (3.38), (3.39))

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{1}{\gamma} \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial U}{\partial x} P + \frac{1}{2} \frac{\Gamma}{\gamma^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} P. \quad (7.39)$$

Учитывая, что согласно флюктуационно-диссилиационному соотношению (3.13) $\Gamma = 2\kappa T \gamma$, а также используя связь коэффициента диффузии D и коэффициента трения γ (соотношение Эйнштейна (3.129)): $D = \kappa T / \gamma$, получим окончательно

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{1}{\gamma} \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial U}{\partial x} P + D \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}. \quad (7.40)$$

Легко убедиться, что стационарное решение (т.е. при $\frac{\partial P}{\partial t} = 0$) имеет большинственный вид:

$$P_{eq}(x) = C \exp(-U(x)/\kappa T), \quad (7.41)$$

где C – нормировочная константа.

Действительно, подставляя $P_{eq}(x)$ в (7.40) и учитывая, что $D = \kappa T / \gamma$, получим тождество. Можно также записать уравнение, сопряженное уравнению (7.40). Оно имеет вид (см. гл. 3, соотношение (3.34))

$$-\frac{\partial P}{\partial t_0} = -\frac{1}{\gamma} \frac{\partial U}{\partial x_0} \frac{\partial P}{\partial x_0} + D \frac{\partial^2 P}{\partial x_0^2}. \quad (7.42)$$

Рассмотрим теперь среднее время первого прохождения частицы через барьер. Для удобства предположим, что первоначально частица находилась в левой яме (см. рис. 27), а после преодоления барьера была поглощена границей в правой яме. Можно также предположить, что правая яма очень глубокая, так что, попав в нее, частица практически никогда не возвращается обратно в левую яму.

Определим сначала среднее время первого прохождения (*MFPT*), для ансамбля частиц, которые в начальный момент времени $t = t_0$ находились в точке x_0 слева от барьера ($x_0 < x_b$). Доля частиц, которые к моменту времени t (точнее, за интервал времени (t_0, t)) преодолели барьер и находятся в правой яме ($x > x_b$), равна

$$\int_{x_b}^{\infty} P(x, t | x_0 t_0) dx = r(t). \quad (7.43)$$

Поэтому доля частиц, которые пересекают барьер в заданный момент времени t (точнее, за короткий интервал времени $(t, t + dt)$), равна разности

$$r(t + dt) - r(t) = dt \frac{\partial r}{\partial t} = \\ = dt \frac{\partial}{\partial t} \int_{x_b}^{\infty} dx P(x, t | x_0 t_0) = d\tau \frac{\partial}{\partial \tau} \int_{x_b}^{\infty} P(x, \tau | x_0 0) dx. \quad (7.44)$$

Соотношение (7.44) определяет долю частиц, которые находились в левой яме до момента времени t , а в момент времени t перескочили в правую яму. Время первого прохождения через барьер для этих частиц равно $t - t_0$. Поэтому среднее время прохождения для рассматриваемого ансамбля частиц равно

$$T(x_0) = \int_{t_0}^{\infty} (t - t_0) dt \frac{\partial}{\partial t} \int_{x_b}^{\infty} P(x, t | x_0 t_0) dx = \\ = \int_0^{\infty} \tau d\tau \frac{d}{d\tau} \int_{x_b}^{\infty} P(x, \tau | x_0 0) dx. \quad (7.45)$$

Как видно из (7.45), среднее время первого прохождения $T(x_0)$ зависит от начальной точки x_0 , но не зависит от значения t_0 . Последнее равенство в правой части (7.45) следует из стационарности процесса, когда отсутствует выделенный момент времени, т.е.

$P(x, t \mid x_0 t_0) = P(x, t - t_0 \mid x_0 0)$. Дифференцируя (7.45) по t_0 , получим

$$\frac{dT(x_0)}{dt_0} = 0 = -(t - t_0) \frac{\partial}{\partial t} \int_{x_b}^{\infty} P(x, t \mid x_0 t_0) dx - \\ - \int_{t_0}^{\infty} dt \frac{\partial}{\partial t} \int_{x_b}^{\infty} P(x, t \mid x_0 t_0) dx + \int_{t_0}^{\infty} (t - t_0) dt \frac{\partial}{\partial t} \int_{x_b}^{\infty} \frac{\partial P(x, t \mid x_0 t_0)}{\partial t_0} dx. \quad (7.46)$$

Заметим, что

$$\int_{t_0}^{\infty} dt \frac{\partial}{\partial t} \int_{x_b}^{\infty} P dx = \int_{x_b}^{\infty} P(x, \infty \mid x_0 t_0) dx - \\ - \int_{x_b}^{\infty} P(x, t_0 \mid x_0 t_0) = r(\infty) - r(t_0) = 1 - 0 = 1. \quad (7.47)$$

В соотношении (7.47) мы учли, что $r(\infty)$, определяющее долю частиц в правой яме при $t \rightarrow \infty$ (см. (7.43)), равно 1, так как при $t \rightarrow \infty$ все частицы рано или поздно преодолеют барьер, а обратные переходы мы исключаем. С другой стороны, $r(t_0) = 0$, так как при $t = t_0$ в правой яме частиц нет.

Используя (7.47) и подставляя в (7.46) $\partial P / \partial t_0$ из (7.42), получаем с учетом определения $T(x_0)$ (7.45)

$$0 = -1 + \gamma^{-1} \frac{\partial U}{\partial x_0} \frac{dT(x_0)}{dx_0} - D \frac{d^2 T(x_0)}{dx_0^2}. \quad (7.48)$$

Таким образом, для среднего времени прохождения $T(x_0)$ получили обыкновенное дифференциальное уравнение. Обозначив $T'(x_0) = dT(x_0) / dx_0$, имеем

$$\frac{dT'}{dx_0} - T' \frac{d}{dx_0} \left(\frac{U(x_0)}{\kappa T} \right) = -\frac{1}{D}. \quad (7.49)$$

В (7.49) мы опять использовали равенство $D = \kappa T / \gamma$. Решая (7.49), получаем

$$T'(x_0) = -e^{-U(x_0)/\kappa T} \int_{-\infty}^{x_0} e^{-U(y)/\kappa T} dy D^{-1} + C_1 e^{U(x_0)/\kappa T}, \quad (7.50)$$

где C_1 – постоянная интегрирования. Заметим, что при $x \rightarrow -\infty$ $U(x) \rightarrow \infty$, $F = \frac{\partial U}{\partial x} \rightarrow \infty$ (см. рис. 27) и, следовательно, $\dot{x}(-\infty) =$

$\gamma^{-1} F(-\infty) \rightarrow \infty$. Это означает, что в области $x \rightarrow -\infty$ частица движется с очень высокой скоростью, так что время первого прохождения будет практически совпадать для всех близких точек, т.е. $dT(x)/dx|_{x \rightarrow -\infty} \rightarrow 0$. Это дает граничное условие для уравнения (7.50): $T'(x_0 = -\infty) = 0$. Поэтому получаем $C_1 = 0$. Интегрируя (7.50), приходим к соотношению

$$T(x_0) = - \int_{-\infty}^{x_0} e^{U(y)/\kappa T} dy \int_{-\infty}^y e^{-U(z)/\kappa T} dz D^{-1} + C_2. \quad (7.51)$$

Учитывая, что $T(x_0 = b) = 0$, находим C_2 . Подставляя найденное значение C_2 в (7.51), получаем

$$T(x_0) = \int_{x_0}^b dy e^{U(y)/\kappa T} \int_{-\infty}^y e^{-U(z)/\kappa T} dz D^{-1}. \quad (7.52)$$

Усредним теперь время первого прохождения $T(x_0)$ по всевозможным значениям x_0 в левой яме:

$$\bar{T}_{MFPT} = \int_{-\infty}^b P(x_0) T(x_0) dx_0, \quad (7.53)$$

где $P(x_0)$ – вероятность того, что частица находится в левой яме в точке x_0 .

Если барьер между ямами достаточно высокий, так что частицы в левой яме находятся практически в состоянии термодинамического равновесия (перескоки в правую яму происходят редко), можно предположить, что

$$P(x_0) = C e^{-U(x_0)/\kappa T}, \quad (7.54)$$

где C – константа нормировки. Если температура не слишком высокая, распределение (7.54) представляет собой достаточно узкий пик в окрестности минимума потенциала $U(x_0)$, т.е. в окрестности точки a (см. рис. 27). Поэтому можно записать приближенное соотношение

$$\bar{T}_{MFPT} \approx T(x_0 = a) \cdot \int_{-\infty}^b P(x_0) dx_0 = T(x_0 = a) =$$

$$= \frac{1}{D} \int_a^b dy e^{U(y)/\kappa T} \int_{-\infty}^y e^{-U(z)/\kappa T} dz = \frac{1}{D} \iint_{\Omega} dy dz \exp(f(u, z)), \quad (7.55)$$

где $f(y, z) = [U(y) - U(z)]/\kappa T$, а область интегрирования Ω в плоскости yz указана на рис. 27,б. Основной вклад в интеграл в (7.55) вносит область, в которой функция $f(y, z)$ имеет максимум. Ему отвечает точка, в которой $U(y)$ максимальна (при $y = b$), а $U(z)$ минимальна (при $z = a$). В области этой точки мы проведем разложение, учитывая, что $U'(b) = U'(a) = 0$:

$$f(y, z) = \frac{U(b) - U(a)}{\kappa T} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} \frac{(y - b)^2}{\kappa T} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} \frac{(z - a)^2}{\kappa T} = \\ = \frac{\Delta U}{\kappa T} - \frac{1}{2\kappa T} |U''(b)| (y - b)^2 - \frac{1}{2\kappa T} |U''(a)| (z - a)^2, \quad (7.56)$$

где $\Delta U = U_b - U_a$. Подставляя (7.56) в (7.55), получаем окончательно после интегрирования [88, 89]

$$T_{MFPT} = \frac{1}{2D} e^{\Delta U / \kappa T} \pi \sqrt{\left[\frac{|U''(b)| |U''(a)|}{2\kappa T \cdot 2\kappa T} \right]^{1/2}} = \frac{\pi \gamma e^{\Delta U / \kappa T}}{|U''(b)U''(a)|^{1/2}}. \quad (7.57)$$

Как видно из полученного соотношения, среднее время жизни в фазе $\tau = T_{MFPT}$ зависит главным образом от высоты потенциального барьера ΔU в полном соответствии с результатом, полученным при простейшем рассмотрении проблемы.

Несмотря на то что теория активационных переходов в настоящее время интенсивно развивается и получено много новых интересных результатов (см., например, обзор [89]), простая теория для случая сильного трения, изложенная выше, по-прежнему остается актуальной.

Задачи

- Известно, что корреляционная функция двух величин A и B имеет вид $\langle A(0)B(t) \rangle = C \exp(-t/\tau)$. Найти минимум часть спектральной функции отклика $\chi_{AB}(\omega)$. Каков ее физический смысл? Корреляционные функции считать классическими.
- Две броуновские частицы радиуса R и $2R$ находятся в жидкости с вязкостью η и $0,1\eta$ при одинаковой температуре T . В каком случае среднеквадратичная флуктуация силы, действующей на частицу, будет больше и во сколько раз?
- Для уравнения Фоккера–Планка вида

$$\frac{\partial P(x, x_0, t)}{\partial t} = 3ax^2P + ax^3 \frac{\partial P(x, x_0, t)}{\partial x} + \frac{b}{2} \frac{\partial^2 P(x, x_0, t)}{\partial x^2}$$

записать уравнение Ланжевена и флуктуационно-диссипационную теорему, т.е. выражение для коррелятора случайной силы.

- Уравнение Ланжевена имеет вид

$$\frac{d\xi}{dt} = -(A\xi^3 + B\xi^2 + C\xi) + F_{\text{сл}}(t),$$

где $\langle F_{\text{сл}}(t)F_{\text{сл}}(t') \rangle = 2D\delta(t - t')$. Записать уравнение Фоккера–Планка.

- Для функции $\phi_1(t)$, $\phi_2(t)$ известны лаплас–образы $\tilde{\phi}_1(s)$, $\tilde{\phi}_2(s)$. Найти образ Лапласа функции $\psi(s)$, где

$$\psi(t) = \int_0^t \phi_1(t - \tau) \exp(-\tau/\tau_0) \phi_2(\tau) d\tau.$$

- Найти лаплас–образ функции $d\psi/dt$, где $\psi(t) = \exp(-t/\tau_1)\phi_1(t) + \exp(-t/\tau_2)\phi_2(t)$, если известны лаплас–образы функций $\tilde{\phi}_1(s) = (s + a_1)^{-1}$, $\tilde{\phi}_2(s) = (s + a_2)^{-1}$ и $\psi(0) = 1$.
- Записать лаплас–образ корреляционной функции при обрыве цепочки Мори на 3-м шаге.
- Время корреляции ориентации молекулы измеряют сначала методом ЯМР ($\tau_{\theta,2}$), а затем методом диэлектрической спектроскопии ($\tau_{\theta,1}$). Используя соотношения Хаббарда, установить связь результатов измерений двумя методами.

9. В плотной жидкости время между соударениями $\tau_0 = 10^{-13}$ с. Считая, что $\tau_0 = \tau_\Omega = \tau_J$, определить $\tau_{\theta,3}$. ($\kappa T = 4 \cdot 10^{-14}$ эрг, $I = 5 \cdot 10^{-38}$ г · см².)
10. Время корреляции скорости частицы в газе $\tau_v = 0,5 \cdot 10^{-10}$ с, ее масса 10^{-21} г, а диаметр 5 Å. Вся масса сосредоточена на поверхности. Найти τ_Ω , если $\tau_E = 10^{-10}$ с.
11. Используя соотношение Стокса–Дебая–Эйнштейна (СЭД), найти коэффициент вращательной диффузии D_R для воды. ($R = 1,4$ Å, $\eta = 0,01$ П, $\kappa T = 4 \cdot 10^{-4}$ эрг). Вычислить также τ_Ω , если $I = 10^{-40}$ г · см². Молекулу считать сферой.
12. Определить коэффициент трения для поступательного движения иона аммония NH_4^+ в воде, считая, что выполняется условие полного обтекания ("slip"). $R = 3$ Å, $R_{\text{ОН}} = 1,5$ Å, $\eta = 0,01$ П (считать, что $\partial\varepsilon/\partial p = 0$, т.е. нет зависимости ε от давления).
13. Оценить избыточное локальное давление на поверхности иона Li^+ в воде. Принять, что $\varepsilon = 100$, $R_{\text{Li}} = 1$ Å, $e = 5 \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЕ. Расчеты провести с точностью до порядка, 1 атм = 10^5 Н/м².
14. Корреляционная функция ориентации молекулы воды в чистой воде $\psi_W(t) = \exp(-6D_W t)$. Корреляционная функция ориентации молекулы белка $\psi_B(t) = \exp(-6D_B t)$. В системе происходит обмен воды между свободным и связанным состоянием. Время жизни молекулы воды на белке τ_B , а в свободном состоянии τ_W . Найти лаплас-образ корреляционной функции воды в этой системе.
15. Найти среднее время первого прохождения через барьер частицы, потенциал имеет вид

$$U(x) = \varepsilon \left[(x/\sigma) - (x/\sigma)^3 \right].$$

Температура T , коэффициент трения γ заданы. Считать, что $\varepsilon/\kappa T \gg 1$ и реализуется предел высокого трения.

Литература

1. Berne B.J., Harp G.D. // *Advan. Chem. Phys.* 1970. V.17. P. 63–226.
2. Ревокатов О.П., Гангардт М.Г. Проблемы магнитного резонанса. М.: Наука, 1978. С.147–165.
3. Ван Кампен Н.Г. Стохастические процессы в физике и химии. М.: Высш. шк., 1990; Хорстхемке В., Лефевр Р. Индуцированные шумом переходы. М.: Мир, 1987.
4. Резибуа П., Ленер М.Де. Классическая теория жидкостей и газов. М.: Мир, 1980.
5. Климонтович Ю.Л. Статистическая физика. М.: Наука, 1982.
6. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1978.
7. Репке Г. Неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1990.
8. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1978. Т.1,2.
9. Moy H. // *Progr. Theor. Phys.* 1965. V.33. P.423–433.
10. Klimontovich Yu.L. // *Physica. A.* 1990. V.163. P.515–532.
11. Бурштейн А.И., Темкин С.И. Спектроскопия молекулярного вращения в газах и жидкостях. Новосибирск: Наука, 1982.
12. Коффи В.Т., Иванс М.В., Григолини П. Молекулярная диффузия и спектры. М.: Мир, 1987.
13. Gaiduk V.I., Kalmykov Yu.P. // *J. Mol. Liq.* 1987. V.34. P.1–70; Kalmykov Yu.P., Titov S.V. // *Adv. Chem. Phys.* 1994. V.87. P.31–123.
14. Hubbard P.S. // *Phys. Rev.* 1969. V.180. P.319–327.
15. Gordon R.G. // *J. Chem. Phys.* 1966. V.44. P.1830–1836.
16. Berne B.J. // *Ibid.* 1977. V.66. P.2821–2830.
17. Lyklema J.W. // *Physica. A.* 1979. V.96. P.573–593.
18. Brilliantov N.V., Revokatov O.P. // *Chem. Phys. Lett.* 1984. V.104. P.444–447.
19. Alder B.J., Gass D.M., Wainwright T.E. // *J. Chem. Phys.* 1970. V.53. P.3813–3826.
20. Van Loef J.J. // *Physica. B.* 1982. V.114. P.345–355; Easteal A.J., Woolf L.A. // *Ibid.* 1984. V.124. P.173–181, 183–192. Protopopas R., Andorsen H.C., Parlee N.A.D. // *J. Chem. Phys.* 1973. V.59. P.15–25; Ascarelli P., Pashin A. // *Phys. Rev.* 1968. V.165. P.222–224.
21. Harris K.R. // *Physica. A.* 1978. V.93. P.593–610.
22. Зеленер Б.В., Норман Г.Э., Филинов В.С. Теория возмущений и псевдопотенциал в статистической термодинамике. М.: Наука, 1981.

23. *Андринко Ю.А., Бриллиантов Н.В., Ревокатов О.П.* //Журн. физ. химии. 1984. Т.58, N7. С.1840–1844.
24. *Rahman A.* //Phys. Rev. 1964. V.136. P.A405–A411.
25. *Schiff D.* //Ibid. 1969. V.186. P.151–159.
26. *Wijeyesekera S.D., Kushik J.N.* //J. Chem. Phys. 1979. V.71. P.1397–1440.
27. *Berne B.J.* //Ibid. 1972. V.56. P.2164–2172.
28. *Dean D.P., Kushik J.N.* //Ibid. 1982. V.76. P.619–621.
29. *Полухин В.А., Дзугутов М.М.* //Физика металлов и металловедение. 1981. Т.51. С.64–69.
30. *Ревокатов О.П., Бриллиантов Н.В.* //Вестн. Моск. у-та. Сер.3. Физика, астрономия. 1983. N24. С.76–80.
31. *Gaiduk V.I., Tseitlin B.M.* //Adv. Chem. Phys. 1994. V.87. P.125–378.
32. *Linden-Bell R.M.* //Mol. Phys. 1981. V.43. P.1429–1440.
33. *Sears V.F.* //Proc. Phys. Soc. 1965. V.86. P.953–968; *Nakahara Y., Takahashi H.* //Ibid. 1966. V.89. P.565–582; *Damle P.S., Sojlander A., Sinwi K.S.* //Phys. Rev. 1968. V.165. P.277–285; *Coffey W.T., Evans M.W.* //Mol. Phys. 1978. V.35. P.975–983.
34. *Ландау Л.Д., Лившиц Е.М.* Гидродинамика. М.: Наука, 1986. (Теоретическая физика: Т.6).
35. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.
36. *Zwanzig R., Bixon M.* //Phys. Rev. A. 1970. V.2. P.2005–2012.
37. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теория упругости. М.: Наука, 1978. (Теоретическая физика: Т.7).
38. *Gashel T., Miller S.* //J. Phys. C: Solid State Phys. 1978. V.11. P.3749–3761; Ibid. P.4839–4848; *Murace C.* //J. Phys. Soc. Japan. 1972. V.32. P.1205–1230; *Chung C.H., Yip S.* //Phys. Rev. 1969. V.182. P.323–339.
39. *Eisenberg D., Kauzman W.* The structure and Properties of Water. London: Oxford Univ., 1969.
40. *Зацепина Г.Н.* Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987.
41. *Stanley H.E., Teixeira J.* //J. Chem. Phys. 1980. V.73. P.3404–3422.
42. *Stillinger F.H.* //Phil. Trans. R. Soc. London. 1977. V.B278. P.97–108.
43. *Ohmine I., Sasai M.* //Progr. Theor. Phys. Suppl. 1991. V.103. P.61–91.
44. *Evans M.W., Refson K., Swamy K.N. et.al.* //Phys. Rev. A. 1987. V.36. P.3935–3942; *Toukan K., Rahman A.* //Phys. Rev. B. 1985. V.31. P.2643–2650.

45. Stillinger F.H., Rahman A. //J. Chem. Phys. 1975. V.61. P.4973–4980.
46. Lee Y., Jinas J. //Ibid. 1972. V.57. P.4233–4240; Ibid. 1973. V.59. P.4845–4854.
47. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Наука, 1957.
48. Hunt J.P., Friedman H.L. //Progr. Inorganic Chem. 1983. V.30. P.1–40.
49. Вашман А.А., Пронин Н.С. Ядерная магнитная релаксация и ее применение в химической физике. М.: Наука, 1979.
50. Симкин Б.Я., Шейхет И.И. Квантовохимическая и статистическая теория растворов. М.: Химия, 1989.
51. Clementi E., Barsotti R., Fromm J., Watts R.O. //Theor. Chem. Acta. 1976. V.43. P.101–120; Lyaskendo A.K. //Adv. Chem. Phys. 1994. V.87. P.379–427.
52. Berkowitz M., Karim O.H., McCammon J.A. //Chem. Phys. Lett. 1984. V.105. P.577–580; Belch A.G., Berkowitz M., McCammon J.A. //J. Amer. Chem. Soc. 1986. V.108. P.1755–1761.
53. Пальчевский П.М. Водные растворы электролитов. Л.: Наука, 1978.
54. Fisher M.E., Levin Y., Li X. //J. Chem. Phys. 1994. V.101. P.2273–2283.
55. Юхновский Н.Р., Головко М.Ф. Статистическая теория классических равновесных систем. Киев, 1980.
56. Brilliantov N.V., Krapivsky P.L. //J. Phys. Chem. 1991. V.95. P.6055–6059.
57. Perrin F. //J. Phys. Radium. 1934. V.5. P.33–60.
58. Hu C.M., Zwanzig R. //J. Chem. Phys. 1974. V.60. P.4354–4357.
59. Woessner D. E. //Ibid. 1962. V.37. P.647–654.
60. Hynes J.T., Kapral R., Weinberg M. //Chem. Phys Lett. 1977. V.46. P.463–466.
61. Dote J.L., Kivelson D., Schwartz R.N. //J. Phys. Chem. 1981..V.85. P.2169–2180; Evans G.T. //J. Chem. Phys. 1988. V.88. P.5035–5044.
62. Hynes J.T., Kapral R., Weinberg M. //Ibid. 1978. V.69. P.2725–2733.
63. Gierer A., Wirtz K. //Ztschr. Naturforsch. 1953. V.A8. P.532–538.
64. Assink R.A., Jonas J. //J. Phys. Chem. 1963. V.73. P.2445–2447.
65. Hubbard B.J., Onsager L. //J. Chem. Phys. 1977. V.67. P.4850–4857.
66. Brilliantov N.V., Denisov V.P., Krapivsky P.L. //Physica A. 1991. V.175. P.293–304.
67. Hubbard J.B. //J. Chem. Phys. 1978. V.69. P.1007–1009.

68. Stiles P.J., Hubbard J.B. //Chem. Phys. Lett. 1984. V.105. P.655–658.
69. Stiles P.J., Hubbard J.B., Kayser R.F. //J. Chem. Phys. 1982. V.77. P.6189–6196.
70. Erdey-Gruz T. Transport Phenomena in aqueous solutions. Budapest: Akademia, 1974.
71. Brilliantov N.V., Vostrikova N.G. //Mol. Phys. 1992. V.77. P.957–967.
72. Brilliantov N.V., Vostrikova N.G., Denisov V.P. et.al. //Biophys. Chem. 1993. V.46. P.227–237.
73. Cichocki B., Felderhof B.U. //Phys. Rev. A. 1990. V.42. P.6024–6031.
74. Cichocki B., Felderhof B.U. //J. Chem. Phys. 1988. V.89. P.1049–1064.
75. Cichocki B., Felderhof B.U. //Ibid. P.3705–3709.
76. Cichocki B., Felderhof B.U. //Ibid. 1991. V.94. P.556–568.
77. Jones R.B. //Physica. 1988. V.A150. P.339–356; Ibid. 1989. V.A157. P.752–768.
78. Genz U., Klein R. //Physica A. 1991. V.171. P.26–42.
79. Evans G.T., James C.P. //J. Chem. Phys. 1983. V.79. P.5553–5557.
80. Бриллиантов Н.В., Квяткович А.И., Петрусович Ю.М., Ревокатов О.П. //ДАН. 1989. Т.304, N.2. С.340–344.
81. Piazza R., Degiorgio V. //Phys. Rev. Lett. 1991. V.67. P.3868–3871.
82. Piazza R., Degiorgio V. //Physica A. 1992. V.182. P.576–592.
83. Бриллиантов Н.В., Квяткович А.И., Петрусович Ю.М., Ревокатов О.П. //Радиоспектроскопия. Пермь, 1988. С.150–154.
84. Koenig S.H. //Water in Polymers. Washington, 1980. P.157–176. (A.C.S. Symp. Ser; V.127).
85. Piculell L., Halle B. //J. Chem. Soc. Faraday Trans 1. 1986. V.82. P.401–414.
86. Halle B., Piculell L. //Ibid. P.415–429.
87. Sillescu M. //J. Chem. Phys. 1971. V.54. P.2110–2122; Halle B., Winnerstrom H. //J. Magn. Res. 1981. V.44. P.89–100; Lazlo P. //Progr. NMR Spectr. 1980. V.13. P.257–270; Johnson C.S. //J. Chem. Phys. 1984. V.81. P.5384–5388.
88. Гилмор Р. Прикладная теория катастроф. Т.1. М.: Мир, 1984.
89. Hanggi P., Talker P. Borkovec M. //Rev. Mod. Phys. 1990. V.62. P.251–260.

Учебное издание

Бриллиантов Николай Васильевич,
Ревокатов Олег Петрович

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СРЕД

Зав. редакцией
Л.А. Николова

Редактор
Т.В. Властовская

Н/К

ЛР № 040414 от 27.03.92.

Подписано к печати 15.07.96. Формат 60x90/16.

Гарнитура Таймс. Бумага офс. Офсетная печать.

Усл. печ. л. 10. Уч.изд. л. 7,87.

Тираж 600 экз. Заказ № 1211 Изд. № 6181. Заказное.

Ордена "Знак Почета" издательство Московского университета.

103009, Москва, ул. Б.Никитская, 5/7.

Типография ордена "Знак Почета" изд-ва МГУ.

119899, Москва, Воробьевы горы.

