

ВЫЧИСЛЕНИЕ АВТОКОРРЕЛЯЦИОННОЙ ФУНКЦИИ УГЛОВОЙ СКОРОСТИ МОЛЕКУЛЫ ЖИДКОСТИ В ДЛИННОВОЛНОВОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

В.И.Архипов

*Казанский государственный университет
420008, Казань, СССР*

Поступила в редакцию 19 апреля 1991 г.

После переработки 20 мая 1991 г.

В данной работе предложен способ вычисления автокорреляционной функции угловой скорости (АКФУС) молекулы жидкости в длинноволновом приближении. АКФУС, вычисленная для воды, согласуется с экспериментом по неупругому рассеянию медленных нейтронов.

В работе ¹ методом неупругого рассеяния медленных нейтронов получена автокорреляционная функция угловой скорости (АКФУС) молекулы воды при температуре 300 К. Существующие модели АКФУС ² не отражают существенных деталей поведения экспериментальной кривой. Если воспользоваться цепочкой уравнений Мори по схеме, которая применялась в работах ³⁻⁵, то первые два уравнения для АКФУС $\psi(t) = \langle \omega(0)\omega(t) \rangle / \langle \omega(0)^2 \rangle$ можно записать в виде

$$\begin{aligned} \frac{d\psi(t)}{dt} &= -\omega_1^2 \int_0^t f(t-\tau)\psi(\tau)d\tau, \\ \frac{d\psi(t)}{dt} &= -\int_0^t R(t-\tau)f(\tau)d\tau, \end{aligned} \quad (1)$$

где $f(t) = \langle \dot{\omega}(0)\dot{\omega}(t) \rangle / \langle \dot{\omega}(0)^2 \rangle$, $\omega_1^2 = \langle \dot{\omega}(0)^2 \rangle / \langle \omega(0)^2 \rangle$, $\omega(t)$ - компонента вектора угловой скорости молекулы.

Для получения (1) необходимо, следуя работам ³⁻⁵, избавиться от проекционных операторов и в длинноволновом приближении пренебречь несимметричными корреляционными функциями ⁴. Под длинноволновой областью будем понимать область для которой длина волны внешнего возмущения значительно превышает радиус корреляции разных частиц. Если воспользоваться явным видом классического оператора Лиувилля, то для линейных молекул нетрудно получить

$$\omega_1^2 = L^2 / K_B T I, \quad f(t) = \langle L(0)L(t) \rangle / \langle L(0)^2 \rangle$$

$$R(t) = \langle \omega(0) \nabla L(0) \omega(t) \nabla L(t) \rangle / \langle L(0)^2 \rangle, \quad L^2 = \langle L(0)^2 \rangle, \quad (2)$$

где $L(t) = \dot{\omega}(t)I$ - момент сил, действующих на молекулу со стороны окружения; $\nabla L(t) = \dot{\omega}(t)I$ - угловой градиент момента сил, I - момент инерции, K_B - постоянная Больцмана.

Введем время корреляции угловой скорости τ_ω и время корреляции градиента сил $\tau_{\nabla L}$ с помощью соотношений:

$$\tau_{\omega} = \int_0^{\infty} \psi(\tau) d\tau, \quad \tau_{\nabla L} = \int_0^{\infty} h(\tau) d\tau, \quad (3)$$

где $h(t) = \langle \nabla L(0) \nabla L(t) \rangle / \langle \nabla(0)^2 \rangle$.

Основное предположение, позволяющее замкнуть цепочку уравнений, сводится к неравенству

$$\tau_{\omega} \ll \tau_{\nabla L}. \quad (4)$$

Для большого числа жидкостей неравенство (4) является естественным, поскольку, исходя из физического смысла, $\tau_{\nabla L}$ должно быть одного порядка с временем переориентации молекулы и его можно оценить как $\tau_{\nabla L} \propto 10^{-12}$ с⁶, что на два порядка превышает экспериментальное значение $\tau_{\omega} \propto 10^{-14}$ с¹. В общем случае неравенство (4) может не выполняться. Наличие иерархии времен τ_{ω} и $\tau_{\nabla L}$ в жидкости можно связать с особенностями пространственной структуры межмолекулярных взаимодействий. Типичный парный потенциал взаимодействий состоит из суперпозиции короткодействующих сил отталкивания и далекодействующих сил притяжения. По-видимому, короткодействующие силы обеспечивают быструю релаксацию угловой скорости молекулы задолго до перескока в соседнее положение, в то время как корреляция градиента сил еще сохраняется за счет далекодействующей части потенциала. Количественное рассмотрение этого вопроса может составить предмет отдельного исследования.

Считая выполненным неравенством (4), расцепляем переменные в $R(t)$ и пренебрегаем временной зависимостью медленно меняющейся функции $h(t)$. Окончательно вместо (1) имеем:

$$\begin{aligned} \frac{d\psi(t)}{dt} &= -\omega_1^2 \int_0^t f(t-\tau)\psi(\tau) d\tau, \\ \frac{df(t)}{dt} &= -\omega_2^2 \int_0^t \psi(t-\tau)f(\tau) d\tau, \end{aligned} \quad (5)$$

где $\omega_2^2 = \langle \nabla L(0)^2 \rangle K_B T / \langle L(0)^2 \rangle I$. Аналогичный способ замыканий уравнений Мори применялся при вычислении структурного фактора жидкого рубидия⁴.

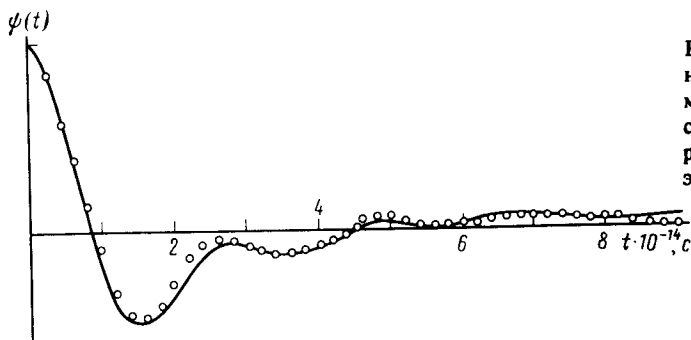


Рис. 1. Автокорреляционная функция угловой скорости молекулы воды при 300 К: сплошная линия - численное решение уравнения (5), точки - эксперимент¹

На рисунке приведена кривая, полученная путем численного решения уравнений (5) (сплошная линия); там же приведена экспериментальная кривая из работы¹ (точки).

Параметр $\langle L(0)^2 \rangle^{1/2} = 5,2 \cdot 10^{-20}$ н·м взят из работы ¹, параметр $\langle \nabla L(0)^2 \rangle^{1/2} = 4,7 \cdot 10^{-19}$ н·м получен из условия совпадения теоретической кривой с экспериментальной. В качестве I брался средний момент инерции воды $I = 2 \cdot 10^{-47}$ м·кг¹.

В заключение отметим, что с помощью преобразования Лапласа можно получить решение уравнений (5) в виде комбинации нормальных эллиптических интегралов.

Автор выражает благодарность Р.А.Даутову и Р.М.Юльметьеву за интерес к работе и полезные замечания.

Литература

1. Новиков А.Г., Лисичкин Ю.В., Фомичев Н.К. ЖСХ, 1990, 31, 56.
 2. Coffey W., Evans M., Grigolini P Molec. diffus. and Spectra. N.Y.: Wiley. 1984. (Русский перевод: Коффи У., Ивенс М., Григолини П. Молекулярная диффузия и спектры. М.: Мир. 1987.
 3. Юльметьев Р.М. ТМФ, 1977, 30, 264.
 4. Шурыгин В.Ю., Юльметьев Р.М. ЖЭТФ, 1989, 96, 938.
 5. Шурыгин В.Ю., Юльметьев Р.М. УФЖ, 1990, 35, 693.
 6. Covagnat D., Lasseques J.C. J. Phys.: Condens. Matter., 1990, 2, SA189.
-