

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ВЫЧИСЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ РЕЛАКСАЦИИ АНИЗОТРОПИИ ЧЕРЕЗ ПАРАМЕТРЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

В. С. Вихренко, Л. А. Ротт и В. Б. Немцов

На основе младших кинетических функций статистического метода условных распределений определено среднее время ориентационной релаксации. Последнее используется при определении коэффициента вращательного трения и времени релаксации анизотропии, которое интерпретируется по ближнему участку крыла линии Релея. Проведенные вычисления для сероуглерода сравниваются с опытными данными. Прослеживается температурная зависимость.

Изучение влияния вращения молекул на рассеяние света в жидкостях обобщено в работах [1, 2]. Несомненный интерес представляет статистический подход к указанной задаче на основе современной теории коррелятивных и автокорреляционных функций. Плодотворность последней была показана, например, при вычислении ряда кинетических характеристик [3-5].

Состояние системы N частиц описывается функцией распределения

$$D_N(Q, P, \alpha, L, t) = D_N(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N, \alpha_1, \dots, \alpha_N, l_1, \dots, l_N, t).$$

Здесь q_i и p_i определяют положение центра масс и импульс i -й молекулы; α_i — набор угловых переменных, определяющих ориентацию молекулы; l_i — набор обобщенных импульсов, сопряженных α_i . Функция распределения подчиняется уравнению Лиувилля

$$\frac{\partial D_N}{\partial t} + [H_N, D_N] = 0. \quad (1)$$

Скобки Пуассона для системы N частиц

$$[H_N, D_N] = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\partial D_N}{\partial q_i} \frac{\partial H_N}{\partial p_i} - \frac{\partial D_N}{\partial p_i} \frac{\partial H_N}{\partial q_i} + \frac{\partial D_N}{\partial \alpha_i} \frac{\partial H_N}{\partial l_i} - \frac{\partial D_N}{\partial l_i} \frac{\partial H_N}{\partial \alpha_i} \right\}.$$

Гамильтониан системы

$$H_N(Q, P, \alpha, L) = \sum_{i=1}^N T_i(p_i, \alpha_i, l_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Phi_{ij}(q_i, q_j, \alpha_i, \alpha_j). \quad (2)$$

Выберем в качестве угловых переменных α^k эйлеровы углы θ, ϕ, φ . Сопряженные им импульсы $l_k = \frac{\partial T_i}{\partial \dot{\alpha}^k}$ являются ортогональными проекциями вектора кинетического момента молекулы на оси узлов, z неподвижной и z' подвижной систем координат. Следовательно, набор величин l_k можно рассматривать как ковариантные составляющие вектора кинетического момента молекулы l .

Динамические уравнения движения молекулы имеют вид

$$\frac{dp}{dt} = \mathcal{F}(t), \quad \frac{dl}{dt} = M(t). \quad (3)$$

Следуя Кирквуду (в [6] рассматривалась система точечных молекул), представим силу $\mathcal{F}(t)$ и момент сил $M(t)$, действующие на молекулу, в форме

$$\mathcal{F}(t) = \langle (\mathcal{F})_\tau \rangle + G(t); \quad M(t) = \langle (M)_\tau \rangle + \mathfrak{M}(t). \quad (4)$$

Символ $(\dots)_\tau$ означает сглаживание по промежутку времени τ , а скобки $\langle \dots \rangle$ — статистическое усреднение по динамическим переменным всех частиц, кроме рассматриваемой. $G(t)$ и $\mathfrak{M}(t)$ представляют быстро осциллирующие добавки. В явном виде

$$\begin{aligned} \langle (M)_\tau \rangle &= \int \dots \int \left\{ \frac{1}{\tau} \int_0^\tau M(Q_0, \alpha_0, t+s) ds \right\} \times \\ &\times D\left(\frac{1}{N}\right)(Q'_0, P'_0, \alpha'_0, L'_0 | q_{10}, p_{10}, \alpha_{10}, l_{10}, t) dQ'_0 dP'_0 d\alpha'_0 dL'_0. \\ (dQ'_0 &= dq_{20} dq_{30} \dots dq_{N0}; dP'_0 = dp_{20} dp_{30} \dots dp_{N0}; \dots; \dots), \end{aligned} \quad (5)$$

где $D\left(\frac{1}{N}\right)$ — условная плотность вероятности, определяемая выражением

$$D\left(\frac{1}{N}\right) = \frac{D_N(Q_0, P_0, \alpha_0, L_0, t)}{F_{11}(q_{10}, p_{10}, \alpha_{10}, l_{10}, t)}, \quad (6)$$

F_{11} — унарная функция в статистическом методе условных распределений [7].

Отметим, что в (5) нельзя использовать функцию распределения $\bar{D}_N(\alpha, L, t) = \int \int D_N(Q, P, \alpha, L, t) dQ dP$, так как последняя не удовлетворяет уравнению вида (1) и ее изменение во времени не соответствует закону канонических преобразований. Это является следствием невозможности представления гамильтониана системы в виде суммы двух слагаемых $H(Q, P, \alpha, L) \neq H(Q, P) + H(\alpha, L)$, одно из которых полностью определялось бы трансляционными, а второе — ориентационными степенями свободы.

Применение к (5) метода Кирквуда и аналогичное вычисление члена $\langle (\mathcal{F})_\tau \rangle$ с учетом выражения для равновесной унарной функции

$$\begin{aligned} F_{11}(q_1, p_1, \alpha_1, l_1) &\sim \exp \left\{ -\frac{T_1 + W_{cp}(q_1, \alpha_1)}{kT} \right\} = \\ &= \exp \left\{ -\frac{\frac{p^2}{m} + (I^{-1}l)l}{2kT} - \frac{W_{cp.}}{kT} \right\}, \end{aligned} \quad (7)$$

где $W_{cp.}(\alpha_1, q_1)$ — средняя потенциальная энергия, m — масса и I — тензор моментов инерции молекулы, приводит к системе двух уравнений Ланжевена броуновского движения (в дальнейшем индексы 1 у переменных, указывающих на избранную молекулу, опускаем)

$$\left. \begin{aligned} \frac{dp}{dt} &= -\zeta_{qq} \frac{p}{m} - \zeta_{q\varphi} (I^{-1}l) + G(t), \\ \frac{dl}{dt} &= -\zeta_{\varphi q} \frac{p}{m} - \zeta_{\varphi\varphi} (I^{-1}l) + \mathfrak{M}(t). \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Тензоры коэффициентов трения ζ представляют собой интегралы по времени от автокорреляционных функций. Два из них являются обыч-

ными тензорами коэффициентов трения при поступательном (ζ_{qq}) и при вращательном ($\zeta_{\varphi\varphi}$) движениях

$$\zeta_{qq} = \frac{1}{kT} \int_0^\infty \langle \mathcal{Q}(0) \mathcal{Q}(t) \rangle dt; \quad \zeta_{\varphi\varphi} = \frac{1}{kT} \int_0^\infty \langle \mathbf{M}(0) \mathbf{M}(t) \rangle dt. \quad (9)$$

Два других же определяют перекрестные влияния поступательного движения на вращательное, и наоборот,

$$\zeta_{q\varphi} = \frac{1}{kT} \int_0^\infty \langle \mathcal{Q}(0) \mathbf{M}(t) \rangle dt; \quad \zeta_{\varphi q} = \frac{1}{kT} \int_0^\infty \langle \mathbf{M}(0) \mathcal{Q}(t) \rangle dt. \quad (10)$$

Скобки $\langle \dots \rangle$ означают статистическое усреднение по ансамблю.

В некоторых случаях при наличии соответствующей симметрии тензоры $\zeta_{q\varphi}$ и $\zeta_{\varphi q}$ могут быть равны нулю.

В частности, это справедливо для молекул, имеющих центр симметрии. При этом система уравнений (8) распадается на два независимых уравнения

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\mathbf{p}}{dt} &= -\zeta_{qq} \frac{\mathbf{p}}{m} + \mathbf{G}(t), \\ \frac{d\mathbf{l}}{dt} &= -\zeta_{\varphi\varphi} (\mathbf{l} - \mathbf{l}) + \mathbf{M}(t). \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

К аналогичным выводам о связи трансляционного и ориентационного движения молекулы приводит статистический вывод обобщенного уравнения Фоккера—Планка [8].

При изучении деполяризованной составляющей рассеянного света, дисперсии электромагнитных волн, инфракрасного поглощения эксперимент дает результаты, автоматически усредненные по трансляционным степеням свободы молекул. Поэтому для описания этих процессов возможно усреднение второго из уравнений (8) по $\mathbf{q}$ и $\mathbf{p}$. При выполнении условия $\int \int \mathbf{p} F_{11}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \alpha, \mathbf{l}, t) d\mathbf{q} d\mathbf{p} = 0$ это снова приводит ко второму из уравнений (11).

Выполнение интегрирования по времени автокорреляционных функций сопряжено со значительными трудностями. Известны уравнения, которым подчиняются последние [9], однако их использование в настоящее время затруднительно. В известной мере эти трудности можно преодолеть, если воспользоваться понятием средних времен релаксации. Тогда (9) можно представить в форме

$$\zeta_{qq} = \frac{1}{kT} \langle \mathcal{Q}(0) \mathcal{Q}(0) \rangle \tau_q; \quad \zeta_{\varphi\varphi} = \frac{1}{kT} \langle \mathbf{M}(0) \mathbf{M}(0) \rangle \tau_\varphi. \quad (12)$$

Здесь τ_q и τ_φ — соответственно средние микроскопические трансляционное и ориентационное времена релаксации.

Теперь задача определений тензоров коэффициентов трения в (11) сводится к раздельному выполнению статистического усреднения по равновесному ансамблю и нахождению времен релаксации τ_q и τ_φ .

Интегрирование (1) по динамическим переменным всех молекул, кроме первой, приводит к определяющему уравнению для функции $F_{11}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \alpha, \mathbf{l}, t)$ [7]

$$\begin{aligned} & \frac{\partial F_{11}}{\partial t} + [H_1, F_{11}] = \\ & = - \int \int \int \int \left(\mathcal{Q} \frac{\partial F_{11}^{(1)}}{\partial \mathbf{p}} + \mathbf{M} \frac{\partial F_{11}^{(1)}}{\partial \mathbf{l}} \right) d\mathbf{q}' d\mathbf{p}' d\alpha' d\mathbf{l}'. \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь $F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \alpha, \mathbf{l}, \mathbf{q}', \mathbf{p}', \alpha', \mathbf{l}', t)$ — двухчастичная коррелятивная функция, которую можно аппроксимировать в виде

$$F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \alpha, \mathbf{l}, \mathbf{q}', \mathbf{p}', \alpha', \mathbf{l}', t) = -\frac{1}{4\pi\nu} \varphi(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \alpha, \alpha', t) F_{11}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \alpha, \mathbf{l}, \mathbf{p}', \mathbf{l}', t). \quad (14)$$

Такое представление, следует полагать, законно для времен, больших времен релаксации импульсов $t \gg \tau_p, \tau_l$, когда для последних можно принять максвелловское распределение. Очевидно, что после интегрирования функции $F_{11}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \alpha, \mathbf{l}, \mathbf{p}', \mathbf{l}', t)$ по импульсам второй частицы получим

$$\int \int F_{11}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \alpha, \mathbf{l}, \mathbf{p}', \mathbf{l}', t) d\mathbf{p}' d\mathbf{l}' = F_{11}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \alpha, \mathbf{l}, t). \quad (15)$$

Используя (14) и (15) в (13), запишем уравнение для функции $F_{11}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \alpha, \mathbf{l}, t)$ в форме

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{11}}{\partial t} + [H_1, F_{11}] = & - \left\{ \frac{1}{4\pi\nu} \int_{\mathbf{v}=\mathbf{v}_1} \int_{\Omega_\alpha} \mathcal{S} \varphi(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \alpha, \alpha', t) d\mathbf{q}' d\alpha' \right\} \frac{\partial F_{11}}{\partial \mathbf{p}} - \\ & - \left\{ \frac{1}{4\pi\nu} \int_{\mathbf{v}=\mathbf{v}_1} \int_{\Omega_\alpha} \mathcal{M} \varphi(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \alpha, \alpha', t) d\mathbf{q}' d\alpha' \right\} \frac{\partial F_{11}}{\partial \mathbf{l}}. \end{aligned} \quad (16)$$

Решение уравнения (16) представим в форме ряда Фурье по координатам центра инерции частицы $\mathbf{q}$ и ряда по обобщенным сферическим функциям $T_{mn}^{(s)}(\alpha)$

$$F_{11}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \alpha, \mathbf{l}, t) = \sum_{k, m, n, s} a_{kmns}(\mathbf{p}, \mathbf{l}, t) T_{mn}^{(s)}(\alpha) e^{i\mathbf{k}\mathbf{q}}. \quad (17)$$

Для коэффициента первого члена разложения получим дифференциальное уравнение (в качестве обобщенных импульсов, соответствующих угловым переменным, выберем проекции кинетического момента на оси, связанные с молекулой)

$$\begin{aligned} \frac{\partial a_0}{\partial t} = & \left\{ \frac{1}{4\pi\nu} \int_{\mathbf{v}=\mathbf{v}_1} \int_{\Omega_\alpha} \mathcal{S} \varphi(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \alpha, \alpha', t) d\mathbf{q}' d\alpha' \right\} \frac{\partial a_0}{\partial \mathbf{p}} - \\ & - \left\{ \frac{1}{4\pi\nu} \int_{\mathbf{v}=\mathbf{v}_1} \int_{\Omega_\alpha} \mathcal{M} \varphi(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \alpha, \alpha', t) d\mathbf{q}' d\alpha' \right\} \frac{\partial a_0}{\partial \mathbf{l}}. \end{aligned} \quad (18)$$

Физически оправдано предположение, что $a_0(\mathbf{p}, \mathbf{l}, t)$ можно представить в виде двух сомножителей, один из которых зависит от импульсов, а второй — от времени [10]. Импульсы могут входить во второй сомножитель некоторым усредненным образом $(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{l}})$

$$a_0(\mathbf{p}, \mathbf{l}, t) = a(\mathbf{p}, \mathbf{l}) a_t(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{l}}, t). \quad (19)$$

Для части, зависящей от обобщенных импульсов,

$$a(\mathbf{p}, \mathbf{l}) \sim \exp \left\{ -\frac{p^2}{2mkT} - \frac{(\mathbf{l}-\mathbf{l})^2}{2kT} \right\}. \quad (20)$$

Используя (19) и (20) и предполагая наличие корреляции между обобщенными импульсами и обобщенными силами, получим, решая (18), для временной зависимости коэффициента разложения

$$a_t \sim \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_q} - \frac{t}{\tau_\varphi} \right\}. \quad (21)$$

В (21) входят параметры τ_q и τ_φ , которые могут рассматриваться, как средние времена релаксации величин, определяемых соответственно коор-

динатами центра инерции частицы и ее ориентацией. Они определяются следующим образом:

$$\tau_q = \frac{mkT}{\langle | \mathcal{Q} | \rangle \langle | \mathbf{p} | \rangle}; \quad \tau_\varphi = \frac{kT}{\langle | \mathbf{M} | \rangle \langle | \boldsymbol{\omega} | \rangle}, \quad (22)$$

$\boldsymbol{\omega}$ — угловая скорость.

Возможность статистического определения коэффициентов вращательного трения позволяет вычислить времена релаксации анизотропии ($\tau_{ан.}$) и дебаевской релаксации (τ_d). Согласно [11],

$$\tau_d = \frac{\zeta}{2kT}. \quad (23)$$

Время релаксации анизотропии для жидкостей, состоящих из линейных молекул, согласно [2], определяется выражением

$$\tau_{ан.} = \frac{\zeta}{6kT}. \quad (24)$$

Однако попытки вычисления времен релаксации $\tau_{ан.}$ и τ_d сводились к гидродинамическому определению коэффициента трения ζ . Сейчас же на основании (12) возможно статистическое вычисление коэффициента вращательного трения. Так, для линейных молекул используем вместо тензора скаляр

$$\zeta = \frac{1}{2kT} \langle M^2 \rangle \tau_\varphi. \quad (25)$$

При этом время релаксации анизотропии оказывается связанным с τ_φ соотношением

$$\tau_{ан.} = \frac{\langle M^2 \rangle}{12(kT)^2} \tau_\varphi. \quad (26)$$

Для получения конкретных численных оценок воспользуемся потенциалом межмолекулярного взаимодействия, который был предложен Корнером [12]

$$\Phi(r, \alpha, \alpha') = 4\epsilon_c \left[\frac{\sigma_c^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma_c^6}{r^6} \right]. \quad (27)$$

Здесь r — расстояние между центрами частиц; ϵ_c и σ_c — параметры потенциала Корнера, которые в отличие от параметров потенциала Леннард—Джонса зависят от взаимной ориентации молекул. Потенциал (27) применим для описания взаимодействия между молекулами, которые в известной мере могут рассматриваться как линейные.

Потенциал (27) используется для вычисления величин

$$\left. \begin{aligned} \langle | \mathbf{M} | \rangle &= \frac{1}{4\pi v} \int_{r_0}^{\infty} \int_{\Omega_\alpha} \int | \mathbf{M} | \varphi(r, \alpha) r^2 dr d\alpha, \\ \langle M^2 \rangle &= \frac{1}{4\pi v} \int_{r_0}^{\infty} \int_{\Omega_\alpha} \int M^2 \varphi(r, \alpha) r^2 dr d\alpha. \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

Для функции φ на пограничной кривой жидкость—пар, так же как и в [3], применим линейную аппроксимацию, но здесь уже параметр b зависит от взаимной ориентации молекул

$$\varphi(r, \alpha) = \begin{cases} 0 & \text{при } r < r_0; \\ \frac{r - r_0}{b - r_0} & \text{при } r_0 \leq r \leq b; \quad b = 3, 3 \frac{\epsilon_c}{kT} \frac{\sigma_c^4}{r_0^3}; \\ 1 & \text{при } b < r; \end{cases} \quad (29)$$

r_0 — радиус сферической молекулярной ячейки объемом $v = \frac{V}{N}$.

Производя соответствующие вычисления, окончательно получим для оценки порядка величины

$$\tau_{\text{ан.}} \approx 8.4 \frac{\varepsilon \sqrt{I}}{(kT)^{1/2}} \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^8 \lambda (6.5 + 24\lambda^2 + 73\lambda^4) 10^{-8}. \quad (30)$$

Здесь I — момент инерции и λ — параметр, характеризующий удлиненность формы молекулы (в обозначениях работы [12] $\lambda = \frac{l}{R_0}$).

Так как в (28) производится интегрирование по угловым переменным, то в качестве ε и σ в (30) могут быть приняты параметры потенциала Леннарда—Джонса. Так, для сероуглерода $\frac{\varepsilon}{k} = 488^\circ \text{ K}$, $\sigma = 4.44 \text{ \AA}$, $I = 256 \cdot 10^{-40} \text{ гсм}^2$, $\lambda = 0.31$. При $T = 293^\circ \text{ K}$ $\left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^8 = 32$ и время релаксации анизотропии $\tau_{\text{ан.}} = 10^{-12}$ сек., что находится в удовлетворительном согласии с экспериментальным значением $1.7 \cdot 10^{-12}$ сек.

Вукс и Атоходжаев экспериментально исследовали температурную зависимость $\tau_{\text{ан.}}$ [13]. Вычисления, согласно (30), хорошо согласуются с их данными, а также с недавними измерениями [14].

В [13] было установлено, что время релаксации быстро возрастает с увеличением линейных размеров молекулы при движении вдоль ряда родственных веществ. Из соотношения (30) следует, что это определяется несколькими причинами: увеличением момента инерции, глубины потенциальной ямы, некоторым возрастанием параметра λ . Большое влияние оказывает множитель $\left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^8$. Времена релаксации в [15] сравнивались при одинаковых температурах. Но возрастание глубины потенциальной ямы с увеличением размера молекулы означает, что для больших молекул приведенные температуры были ниже, а следовательно, и отношение $\frac{\sigma}{r_0}$ больше.

В заключение вычислим время релаксации импульса. Второе из уравнений (11) содержит релаксационный параметр

$$\tau_I = \frac{I}{\zeta}. \quad (31)$$

Для CS_2 при $T = 293^\circ \text{ K}$ $\tau_I = 0.9 \cdot 10^{-13}$ сек. и, очевидно, условие $\tau_\varphi \gg \tau_I$ выполняется. Отметим, что по порядку величины τ_I совпадает с периодом τ_0 упругих колебаний, который интерпретируется [13] из предполагаемой зависимости

$$\tau_{\text{ан.}} = \tau_0 e^{\frac{U}{kT}}. \quad (32)$$

Согласно [13], для сероуглерода $\tau_0 = 1.4 \cdot 10^{-13}$ сек.

Авторы выражают глубокую благодарность И. Л. Фабелинскому и В. С. Старунову за интерес к работе и ценное обсуждение.

Литература

- [1] И. Л. Фабелинский. Молекулярное рассеяние света. Изд. «Наука», М., 1965.
- [2] В. С. Старунов. Тр. ФИАН, 39, 1967.
- [3] Л. А. Ротт. Сб. «Применение ультразвука к исследованию вещества», вып. 22, М., 1967.
- [4] Л. А. Ротт, В. Б. Немцов, В. С. Вихренко. Тепло- и массоперенос, т. 7, Минск, 1968.
- [5] В. С. Вихренко, В. Б. Немцов, Л. А. Ротт. ПММ, 32, 935, 1968.
- [6] J. G. Kirkwood. J. Chem. Phys., 14, 180, 1946.

- [7] В. Б. Немцов, Л. А. Ротт, В. С. Вихренко. ДАН БССР, *13*, 30, 1969.
- [8] D. W. Condiff, J. S. Dahler. J. Chem. Phys., *44*, 3988, 1966.
- [9] K. Singwi, M. Tosi. Phys. Rev., *43*, 4464, 1965; B. Berne, I. Born, S. Rice. J. Chem. Phys., *45*, 1086, 1967.
- [10] Л. А. Ротт. Укр. физ. ж., *12*, 19, 1967.
- [11] П. Добай. Полярные молекулы. ГИТТЛ, М.—Л., 1931.
- [12] J. Corner, Proc. Phys. Soc., *A192*, 275, 1948.
- [13] М. Ф. Вукс, А. К. Атоходжаев. Опт. и спектр., *5*, 58, 1958.
- [14] S. L. Shapiro, H. P. Broida. Phys. Rev., *154*, 129, 1967.
- [15] C. J. Montrose, T. A. Litovitz. Proc. Fourth Symposium on Inelastic Scattering, *1*, IAEA, Vienna, 1968.

Поступило в Редакцию 24 июня 1969 г.
