Белорусский государственный технологический университет, Минск

ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ АСИМПТОТИКА ДВУХЧАСТИЧНОЙ ВРЕМЕННОЙ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Немцов В.Б.

The high-frequency asymptotic of the pair time-dependent distribution function is obtained as for case of absent of interaction and for case of presence of interaction between particles.

Актуальной задачей статистической механики все еще остается вычисление временных корреляционных функций динамических величин, зависящих от взаимного расположения частиц. Среди них распространены двухчастичные временные корреляционные функции. Ограничиваясь изучением бинарных величин, будем рассматривать временные корреляционные функции вида

$$c(t)=\frac{1}{N}<\sum_{i,j(i\neq j)}^{N}B(\mathbf{r}_{ij}(0))B(\mathbf{r}_{ij}(t))>, \tag{1}$$

где N – число частиц, $B(\mathbf{r}_{ij})=B(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)$ – динамическая величина, зависящая от взаимного расположения двух частиц в начальный момент времени $(t=0)$ и в любой текущий момент времени t, угловые скобки означают равновесное усреднение по каноническому распределению Гиббса.

Корреляционную функцию (1) можно записать в виде

$$c(t)=\int d\mathbf{r}_0\int d\mathbf{r}B(\mathbf{r}_0)B(\mathbf{r})F(\mathbf{r}_0,\mathbf{r},t), \tag{2}$$

причем $F(\mathbf{r}_0,\mathbf{r},t)$ – кинетическая функция распределения, описывающая кинетику относительного движения двух частиц [1]. Функция распределения представляет безусловную плотность вероятности взаимного расположения двух частиц в начальный момент времени, характеризуемого радиусом-вектором $\mathbf{r}_0$ и их расположения в момент времени t, описываемого вектором $\mathbf{r}$.

Указанная функция распределения определяется как среднее значение вида [1,2,3]

$$F(\mathbf{r}_0,\mathbf{r},t)=N^{-1}<\sum_{i\neq j}\delta(\mathbf{r}_0-\mathbf{r}_{ij}(0))\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{ij}(t))> \tag{3}$$

и обладает следующими свойствами:

$$F(\mathbf{r}_0,\mathbf{r},0)=ng(\mathbf{r}_0)\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0), \tag{4}$$

$$F(\mathbf{r}_0,\mathbf{r},t\to\infty)=(N-1)^{-1}ng(\mathbf{r}_0)ng(\mathbf{r}). \tag{5}$$

Здесь $\delta(\vec{r})$ – δ-функция Дирака.

В связи с невозможностью точного вычисления временных корреляционных функций, используются приближенные методы их вычисления, в том числе и асимптотические методы.

Ниже будет предложена асимптотическая оценка бинарной временной корреляционной функции в области высоких частот, пригодная для описания высокочастотных релаксационных процессов, в частности, скорости релаксации вибрационной энергии возбужденных молекул.

Усреднение динамической величины (3) по каноническому распределению Гиббса позволяет получить приближенное представление вида

$$F(\mathbf{r}_0,\mathbf{r},t)=(g(\mathbf{r}_0)g(\mathbf{r}))^{1/2}<\frac{N-1}{V}a>_0 \tag{6}$$

или

$$F(\mathbf{r}_0,\mathbf{r},t) = (g(\mathbf{r}_0)g(\mathbf{r}))^{1/2} n < a >_0, \quad n = \frac{N}{V}. \tag{7}$$

причем

$$a = \delta(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r} - \mathbf{v}t), \tag{8}$$

а $g(\mathbf{r})$ – равновесная бинарная функция распределения.

Здесь и ниже усреднение по равновесному распределению скоростей частиц обозначается с помощью символа $<...>_0$, куда входит и равновероятное усреднение по объему системы с множителем V^{-1}. Для величины a в формуле (8) использовано приближение невзаимодействующей пары частиц, движущейся по инерции с относительной скоростью **v.**

Выражение (8) получается из формулы (3) путем вычисления интеграла по $\mathbf{r}_{12}(0)$ в соотношении

$$a = \overline{\delta(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_{12}(0))\delta(\mathbf{r} - \mathbf{v}t - \mathbf{r}_{12}(0))}, \tag{9}$$

в котором черта как раз и означает интегрирование по $\mathbf{r}_{12}(0)$.

Сначала рассмотрим усреднение величины a, представляемой формулой (8). Для этого совершим переход в пространство волновых векторов **k** с помощью преобразования Фурье,

$$a(\mathbf{k}) = \int \delta(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r} - \mathbf{v}t)\exp(-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}))d(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}),$$

$$a(\mathbf{k}) = \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{v}t). \tag{10}$$

Упомянутое выше усреднение выполняется с помощью распределения Максвелла по относительным скоростям **v**,

$$f(\mathbf{v}) = \left(\frac{\beta\mu}{2\pi}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\beta\mu v^2}{2}\right), \tag{11}$$

где $\beta = (k_B T)^{-1}$ – обратная температура, T – абсолютная температура, k_B – постоянная Больцмана, μ – приведенная масса пары частиц. Усреднение фактически представляет собой вычисление интеграла Фурье

$$\int \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{v}t) f(\mathbf{v})d\mathbf{v}$$

и приводит к результату

$$< a(\mathbf{k},t) >_0 = \exp\left(-\frac{k^2 t^2}{2\beta\mu}\right) \tag{12}$$

При переходе к частотному представлению вычисляется интеграл

$$\int_{-\infty}^{\infty} < a(k,t) >_0 \exp(i\omega t)dt. \tag{13'}$$

В итоге устанавливается частотный спектр искомой величины

$$< a(k,\omega) >_0 = \left(\frac{\beta\mu}{2\pi k^2}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\beta\mu\omega^2}{2k^2}\right). \tag{13}$$

Формула (13) впервые была получена в 1959 году Де Женном [4] при решении задачи асимптотической оценки структурного фактора для абсолютного движения частиц. В нашем случае формулой (13) дается асимптотическая оценка (при $\omega \to \infty$) структурного фактора для относительного движения. Структурный фактор этого вида впервые введен в работе [5].

Асимптотическая оценка (при $\omega \to \infty$) для функции $F(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}, t)$ [6] может быть записана в виде

$$F(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}, t) = (g(\mathbf{r}_0) g(\mathbf{r}))^{1/2} F_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}, t), \tag{14}$$

причем символом 0 отмечается усреднение по скоростям. Вклад же свободных частиц описывается функциями F_{00}.

$$F_{00}(k,t) = n \exp\left(-\frac{k^2 t^2}{2\beta\mu}\right),$$

$$F_{00}(k,\omega) = n\left(\frac{\beta\mu}{2\pi k^2}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\beta\mu\omega^2}{2k^2}\right),$$

$$F_{00}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}, t) = n\int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r})} \exp\left(-\frac{k^2 t^2}{2\beta\mu}\right). \tag{15}$$

Существенно, что формулы (15) описывают корреляции, возникающие в отсутствие взаимодействия, т. е. в случае так называемой асимптотической свободы.

Для расчета вклада взаимодействия в двухчастичную временную корреляционную функцию распределения воспользуемся приближенным по малости взаимодействия выражением для оператора эволюции [6, 7]

$$\exp(Lt) = \exp(L_0 t) + \int_0^t dt' \exp[iL_0(t - t')] L' \exp(L_0 t') \tag{16}$$

Здесь L_0 – оператор Лиувилля системы невзаимодействующих частиц (т. е. находящихся в состоянии асимптотической свободы), L' – вклад в оператор Лиувилля, обусловленный взаимодействием. Отметим, что динамическая переменная $a(t) = \delta(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r} - \mathbf{v}t)$ есть результат действия оператора эволюции $\exp(L_0 t)$ на величину $a = \delta(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r})$.

Среднее значение величины a определяется уравнением [6,7]

$$< a > = < a >_0 - \beta < (H - < H >_0) a >_0 + \int_0^t dt' < \exp(iL_0(t - t')) L' \exp(L_0 t') a >_0 \tag{17}$$

Вид первого члена в правой части был определен ранее и представлен формулами (12) и (13).

Рассмотрим вклад второго слагаемого, обусловленного функцией Гамильтона *H*, представляемой в виде суммы парных взаимодействий, описываемых потенциалом $\Phi(r)$.

Для вычисления второго и третьего членов в правой части уравнения (17) будем использовать технику перехода в пространство волновых векторов, которая подробно описана в ряде работ [8–10]. Отметим, что усреднение как и ранее будем осуществлять с помощью максвелловской функцией распределения для относительных скоростей.

Результат вычисления второго слагаемого записывается в виде

$$a_1(k,t) = -\beta \exp\left(-\frac{k^2 t^2}{2\beta\mu}\right)\Phi(k),$$

$$a_1(k,\omega) = -\beta\left(\frac{\beta\mu}{2\pi k^2}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\beta\mu\omega^2}{2k^2}\right)\Phi(k), \qquad (18)$$

причем $\Phi(k)$ – Фурье-трансформанта потенциала парного взаимодействия. Тогда вклад взаимодействия в функцию $F_0(\mathbf{r}_0,\mathbf{r},t)$, входящую в выражение (14), представляется как

$$F_{01}(k,t) = -\beta n^2 \exp(-k^2 t^2 / 2\beta\mu)\Phi(k),$$

$$F_{01}(k,\omega) = -\beta n^2\left(\frac{\beta\mu}{2\pi k^2}\right)^{1/2} \exp(-\beta\mu\omega^2 / 2k^2)\Phi(k),$$

$$F_{01}(\mathbf{r}_0,\mathbf{r},t) = -\beta n^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{ik(\mathbf{r}_0-\mathbf{r})} \exp(-k^2 t^2 / 2\beta\mu)\Phi(k). \qquad (19)$$

Подобным образом может быть записана функция $F_{01}(\mathbf{r}_0,\mathbf{r},\omega)$.

Вычисление последнего члена в уравнении (17) позволяет найти соответствующий вклад в выражение (14), различные формы которого предоставлены ниже:

$$F_{02}(k,t) = -\beta\frac{\sqrt{\pi}n^2}{4}\Phi(k)\frac{kt}{\sqrt{2\beta\mu}}erf\left(\frac{kt}{\sqrt{2\beta\mu}}\right),$$

$$F_{02}(\mathbf{r}_0,\mathbf{r},t) = -\beta\frac{\sqrt{\pi}}{4}n^2\int\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_0-\mathbf{r})}\Phi(k)\frac{kt}{\sqrt{2\beta\mu}}erf\left(\frac{kt}{\sqrt{2\beta\mu}}\right),$$

$$F_{02}(k,\omega) = \frac{n^2}{4\mu}\left(\frac{\beta\mu}{2\pi}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\beta\mu\omega^2}{2k^2}\right)k\left(\frac{1}{\omega^2}+\frac{\beta\mu}{k^2}\right)\Phi(k),$$

$$F_{02}(\mathbf{r}_0,\mathbf{r},\omega) = \frac{n^2}{4\mu}\left(\frac{\beta\mu}{2\pi}\right)^{1/2}\int\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}k\Phi(k)e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_0-\mathbf{r})}\times\exp\left(-\frac{\beta\mu\omega^2}{2k^2}\right)\left(\frac{1}{\omega^2}+\frac{\beta\mu}{k^2}\right), \qquad (20)$$

причем $erf\,(x)$ – интеграл вероятности.

Отметим, что при переходе к частотному представлению можно переставить усреднение и взятие интеграла про времени. Так, переставляя их в формуле (13') сначала вычислим интеграл

$$\int_{-\infty}^{\infty} a(k,t)\exp(i\omega t)dt = \int_{-\infty}^{\infty}\exp(-i\vec{k}\cdot\vec{\mathrm{v}}t + i\omega t)dt = \delta(\omega - \vec{k}\cdot\vec{\mathrm{v}}),$$

а затем усредним δ-функцию с помощью функции распределения относительных скоростей (11).

Обозначим составляющую скорости $\vec{\mathrm{v}}$ вдоль волнового вектора через u, тогда усреднение δ-функции сводится к вычислению интеграла,

$$< a(\vec{k},\omega) >_0 = \left(\frac{\beta\mu}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{\beta\mu u^2}{2}\right)\delta(\omega - ku)du,$$

что дает прежний результат (13).

Окончательное выражение для парной временной корреляционной функции $F(\mathbf{r}_0,\mathbf{r},t)$ имеет вид

$$F(\mathbf{r}_0,\mathbf{r},t) = (g(r_0)g(r))^{1/2}(F_{00} + F_{01} + F_{02}), \tag{21}$$

причем функции F_{00}, F_{01}, и F_{02}, предоставлены ранее формулами (15). (19) и (20) соответственно.

Уравнение (17), которое использовано для расчета вклада взаимодействия является результатом применения теории реакции, причем усреднение производится по скоростям, распределенным по закону (11). В этом случае удается получить аналитические выражения для асимптотических вкладов взаимодействия в функцию распределения $F(\mathbf{r}_0,\mathbf{r},t)$.

Если усреднение в (17) произвести по равновесному каноническому распределению Гиббса, получить аналитические формулы для вкладов взаимодействия в парную временную функцию распределения невозможно. Рассматриваемый вклад взаимодействия в этом случае рассчитан численно [10]. В итоге оказалось, что главным членом искомой асимптотики является член F_{00}, а вклад взаимодействия в области высоких частот незначителен. В работе [11], использующий подход Ландау-Теллера [12] определяющее значение вклада, обусловленного корреляцией невзаимодействующих частиц, оказалось незамеченным.

В отличие от работы [13] в нашем подходе согласно (14) отсутствует необходимость искусственного («руками») введения бинарной функции распределения в качестве сомножителя в выражение для средней силы. Поэтому замечания авторов работы [13] в адрес работы [5] неосновательны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Oppenheim I., Bloom M. Nuclear spin relaxation in gases and liquids. Correlation functions // Can. J. Physica. – 1961. – V. 39. – P. 845-869.
2. Balucani U., Vallauri R. Relative motion in atomic fluids: a molecular dynamics investigation // Physica. – 1980. – V. 102 A. – P. 70-86.
3. Haan S.W. Dynamic behaviour of pairs of atomic in simple liquids // Physica. Rev E. – 1979. – V. 20. – P. 2616-2520.
4. De Jennes P.G. Liquid dynamics and inelastic scattering of neutrons. // Physica. – 1959. – Vol. 25. – P. 825 - 839.
5. Nemtsov V.B., Fedchenia I.I., Kondratenko A.V., Schroeder J. Density dependence of vibrational energy relaxation rates in supercritical solution // Physica. Rev E. – 1999. – V. 60. – P. 3814-3822.
6. Schofield P. Theory of time dependent correlations in simple classical liquids. // Stat. Mechanics. The chemical society, London. – 1975. – Vol. 2. – P. 1-53.
7. Hansen J. P. and Mc. Donald J.R. Theory of simple liquids. // Acad., London. – 1986. – P. 556.
8. Zwanzig R. Method for finding the density expansion of transport coefficients of gases // Phys. Rev. – 1963. – Vol. 129, No 1. – P.486-494.
9. Пригожин И. Неравновесная статическая механика. // Мир. – М. – 1964. – С. 314.
10. Rao M. Cluster expansion for the coherent and incoherent dynamic structure factors in simple classical liquid. // Phys. Rev. A. – Vol. 9,No 5. – P. 2220-2226.
11. Teubner M. Correlation functions in classical gases at high frequency. // Phys. Rev. E. – 2002. – Vol. 65. – P. 1-18.
12. Ландау Л.Д., Теллер Е. К теории дисперсии звука. // Собр. Трудов. – М.: Наука. – 1969.– Т. 1. – С. 181-188.
13. Vikhrenko V.S., Scharzer D, Schroeder J. Microscopic description of vibrational energy relaxation in supercritical fluids: On the dominance of binary solute-solvent contributions. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2001. – Vol. 3.– P. 1000-1010.