Лекция № 14. Автокорреляциялық функция мен тасымалдау коэффициенті арасындағы байланыс

Соңғы уақытта күшті өзара әсерлесетін жүйені зерттейтін сандық әдістер өте қарқынды дамуда. Осы әдістердің сұйықтықтар теориясында қолданылуы мынамен түсіндіріледі: сұйықтықтарда термодинамикалық және тасымалдау қасиеттерін аналитикалық түрде зерттеу математикалық қиыншылықтар туғызады [1]. Сұйықтықтағы өзара әсерлесу параметрі, яғни сұйықтық бөлшектерінің потенциалдық энергиясының кинетикалық энергияға қатынасымен анықталатын параметр бірден асуы мүмкін. Мұндай жағдайда машиналық эксперимент әдістері жүйе туралы ақпарат алудың қарапайым және сенімді амалы болып табылады. [2-5] жұмыстарда көрсетілгендей, молекулалық динамика әдісін қолдану сұйықтықтың термодинамикалық қасиеттерін үлкен дәлдікпен анықтауға мүмкіндік береді.

Соңғы кездерде, молекулааралық потенциалдар түріне көп көңіл бөлінуде [1,6]. [7,8] жұмыстарда термодинамикалық есептеулер, ал [5] жұмыста - сұйықтықта термодинамикалық және тасымалдау қасиеттерін әртүрлі потенциалдармен қарастырған.

Бұл жұмыстардың нәтижелері аргон үшін Леннарда-Джонса потенциалы дұрыс келетінін тұжырымдаған. Бұл лабораториялық жұмыста сұйықтықтар мен газдарда Леннард-Джонс потенциалымен тасымалдау коэффициенттерін есептеуге компьютерлік эксперимент жүргізу ұсынылады.

<u>Сызықты кері әсер теориясы</u>

Алынған динамикалық айнымалылардың автокорреляциялық функциялары жүйенің макроскопиялық сипаттамаларын есептегенде пайдалы болуы мүмкін. Автокорреляциялық функциялар мен жүйенің макроскопиялық сипаттамалары арасындағы байланысты Грин – Кубо сызықты кері әсер теориясына негіздеп табуға болады. [9,10] жұмыстарға сүйеніп, теорияның негізгілеріне тоқталайық.

N бөлшек t уақыт мезетінде $\left(\vec{R},\vec{V}\right)$ фазалық координаттарына ие болудың ықтималдылығының тығыздығын сипаттайтын N-бөлшекті $\int f_N\left(\vec{R},\vec{V},t\right)$ таралу функциясы былай нормаланған:

$$\int f_N\left(\vec{R},\vec{V},t\right)d\vec{R}d\vec{V}=1 \qquad (1)$$

мұндағы $d\vec{R}d\vec{V}=d\vec{r}_1\ldots d\vec{r}_N d\vec{\upsilon}_1\ldots d\vec{\upsilon}_N$. Статистикалық физикадан білетініміздей, N бөлшектен тұратын кез-келген физикалық жүйе үшін f_N уақыты бойынша эволюция Лиувилль теңдеуіне бағынады:

$$\frac{\partial f_N\left(\vec{R},\vec{V},t\right)}{\partial t}+\left\{f_N,H_N\right\}=0 \qquad (2)$$

мұнда $\{\ldots\}$ - Пуассон жақшаларын білдіреді. (2) теңдеуін операторлық түрде жазуға да болады:

$$i\frac{\partial f_N}{\partial t}=L_N f_N, \qquad (3)$$

осындағы L_N - Лиувилль операторы:

$$L_N=i\{H_N,\ldots\} \qquad (4)$$

Енді жүйенің сыртқы әлсіз қоздырғышқа әсерін көрейік. Айталық, қоздырушы күштің табиғаты динамикалық деп есептейік те, жүйенің гамильтонианында қосымша мүше ретінде келтірілуі мүмкін деп ұйғарайық:

$$H_N(t)=H_N^{(0)}+\Delta H_N(t), \qquad (5)$$

мұндағы $H_N^{(0)}$ - оқшауланған жүйе гамильтонианы, ал

$$\Delta H_N(t)=-AF(t). \qquad (6)$$

(6) теңдігі сызықты байланыс көмегімен қоздырушы күш $F(t)$ пен белгілі бір $A=A\left(\vec{R},\vec{V}\right)$ фазалық функциясы арасындағы әрекеттесуді сипаттайды. Мысал үшін, егер (заряды $Z_\alpha e$ болатын) зарядталған бөлшектерден тұратын плазма x осі бойымен әсер ететін $E(t)$ сыртқы электр өрісіне қойылған болса, онда,

$$\Delta H_N(t)=-E(t)\sum_a eZ_\alpha x_\alpha. \qquad (7)$$

Егер Лиувилль теңдеуіне оралатын болсақ, онда L_N деп мына нәрсені ұйғаратын боламыз:

$$L_N = L_N^{(0)} + \Delta L_N(t), \tag{8}$$

мұндағы $L_N^{(0)} \equiv i\{H_N, \ldots\}; \Delta L_N \equiv i\{\Delta H_N, \ldots\}$.

Бастапқы тепе-теңдік қалпын қамтамасыз ету үшін өріс t_0 уақыт мезетінде адиабаталық түрде қосылады деп ұйғарайық. Демек, $t < t_0$ уақыт мезетінде жүйе тепе-теңдік қалпында болды деген сөз. Осылайша, (8) теңдеуінің шешімі мынадай бастапқы шарттарды қанағаттандыруы керек:

$$f_N(t_0) = f_N^{(0)},$$

мұндағы $f_N^{(0)} \sim \exp(-\beta H_N)$, бұл тепе-теңдіктегі жүйенің N – бөлшекті таралу функциясы. $f_N^{(0)}$ уақыттан тәуелсіз болғандықтан, бізде:

$$i\frac{\partial f_N^{(0)}}{\partial t} = L_N^{(0)} f_N^{(0)} \equiv 0 \tag{9}$$

сызықты кері әсер теориясының ең маңызды ұйғарымы мынау: $t < t_0$ болғанда жүйе қатты тұрақты емес қалыпқа өте алмайды. Сондықтан біз былай жазуымызға болады:

$$f_N(t) = f_N^{(0)} + \Delta f_N(t). \tag{10}$$

(3) теңдеуіне линеаризация жасап, және тек F пен $\Delta f_N \sim F$ екеуіне пропорционал мүшелерді қалдырып, мынаны аламыз:

$$i\frac{\partial}{\partial t} f_N(t) = L_N^{(0)} \Delta f_N + \Delta L_N f_N^{(0)}. \tag{11}$$

Сызықты кері әсер теориясы бойынша (11) сызықтандырылған теңдеу жүйенің макроскопиялық сипаттамаларын F дәрежелері бойынша жіктеудің бірінші дәрежелі мүшелерін дұрыс есептеуге болады. (11) теңдеуінің формалды шешімін мына түрде жазып алуға болады:

$$\Delta f_N(t) = -\int_{t_0}^{t} \exp\left[-iL_N^{(0)}(t - t')\right] i\Delta L_N(t') f_N^{(0)} dt' \tag{12}$$

Біз жүйенің реакциясын (жауабын) есептеуіміз керек. Ол тепе-теңдік емес қалпындағы белгілі бір $B = B(\vec{R},\vec{V})$ динамикалық функцияның орташа мәні ретінде анықталады, яғни:

$$< B >_t \equiv \int B(\vec{R},\vec{V}) \Delta f_N (\vec{R},\vec{V},t) d\vec{R} d\vec{V} . \quad (13)$$

ΔL_N шамасын күш арқылы бейнелесек,

$$\Delta L_N \ldots = i\{\ldots, A\} F(t) \quad (14)$$

онда бірлік көлемге қатынаста болатын реакцияны (жаупты) аламыз да, ол мына түрде болады:

$$\frac{< B >_t}{\Omega} \equiv \int_0^t \chi_{BA}(t - t') F(t') d(t') . \quad (15)$$

(15) теңдеуіндегі $\chi_{BA}(t)$ жауап функциясы бірлік көлемге сәйкес келетін $F(t) = \delta(t)$ бірлік импульске реакцияны сипаттайды. Сондықтан жауап функциясының теңдеуін басқаша жазып алуымызға болады:

$$\chi_{BA}(t) = \frac{1}{\Omega} \int B e^{-L_N^{(0)} t} \{ f_N^{(0)}, A \} d\vec{R} d\vec{V} . \quad (16)$$

Кейбір элементар математикалық түрлендірулер жасағаннан кейін және Пуассон жақшаларының қасиеттерін пайдаланып, жауап функциясы үшін бірнеше түрдегі теңдеулерді аламыз:

$$\chi_{BA}(t) = \frac{1}{\Omega} < A(0), B(t) >^{(0)} \quad (17)$$

Біз сызықты кері әсер теориясының ең негізгі нәтижесін алдық, ол бойынша жауап функциясы уақыттың екі түрлі мезеттерінде алынған динамикалық функциялардың көбейтіндісінен шығатын тепе-теңдік ансамблі бойынша орташа мәні ретінде анықталады.

Байқасаңыз, (16) немесе (17) түрдегі теңдеулерді есептеу N бөлшек есебін шешумен пара-пар. Әрине, осы теңдіктерді жуықтап шешудің жолдары да бар, алайда сызықты кері әсер теориясының нәтижелерін орынды пайдалану тек статистикалық физикаға молекулалық динамика әдісін енгізгеннен кейін ғана мүмкін болды.

Мысал үшін, плазма үшін былай құйғаруға болады:

$$\dot{A} = B = J = \sum_{\alpha} eZ_{\alpha} v_{\alpha} \ .$$

Сонда, тоқ тығыздығы мен электр өрісі арасындағы пропорционалдық коэффициенті болып табылатын $\sigma(\omega)$ электр өткізгіштігі, мына түрде жазылуы мүмкін:

$$\sigma(\omega) = \int_{0}^{\infty} \frac{\beta e_{iwt}}{\Omega} < J(0) J(t) >^{(0)} \ dt.$$

Бұрыш жақшалардың ішіндегі функция микроскопиялық тоқтың автокорреляциялық функциясы болып табылады. Сонымен, сызықты кері әсер теориясына сәйкес, анықталған динамикалық айнымалылардың автокорреляциялық функциясына белгілі бір макроскопиялық тасымалдау коэффициенті сәйкес келеді.