

БЛИЖНИЙ И ДАЛЬНИЙ ПОРЯДОК В НЕЛОКАЛЬНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПЛОТНОЙ СРЕДЫ

Г. А. Ляхов, С. Л. Попырин

Предложена пространственно-нелокальная кинетическая модель среды с конечной плотностью, развивающая аналогию с нелокальными во времени газовыми моделями. При изменении двух параметров нелокальности α , β модель описывает как ближний, так и дальний порядок. При C_{2v} -симметрии молекулярного поля $\alpha\beta$ -диаграмма модели топологически эквивалентна РТ-диаграмме воды.

Задача расчета фазовой диаграммы воды, включающей газовую, жидкую и более десяти твердых фаз (льдов) /1, 2/, не поддается последовательному решению (за исключением частных результатов, получаемых методом молекулярной динамики) из "первых принципов". Поэтому представляются перспективными общие подходы промежуточного уровня, явно учитывающие молекулярную симметрию C_{2v} (на особую важность этого указывает нетривиальная аналогия фазовых диаграмм H_2O и He^4). Один из таких подходов, основанный на естественной геометрической параметризации кристаллических структур льдов /3/, дает взаимное расположение твердых фаз, соответствующее экспериментальной РТ-диаграмме. Однако он вообще не различает жидкую и газовую фазы; остается открытым также вопрос об аналитической связи геометрических и термодинамических параметров.

Предлагаемый здесь подход, вводящий наряду с кристаллическим (дальним) порядком и ближний, присущий жидкой фазе, основан на пространственно-временной аналогии /4, 5/ с немарковской кинетической моделью /6/. Мы вводим модельное кинетическое уравнение с нелокальным интегралом столкновений и самосогласованным средним полем:

$$\partial f / \partial t + (v, \partial f / \partial r) = (g, \Psi(T)). \quad (1)$$

Здесь f — функция распределения; v — скорость молекулы; $T(r, t)$ — тензорное среднее поле, характеризуемое в каждой точке взаимно ортогональными главными осями x_i и соответствующими им собственными значениями τ_i ($i = 1, 2, 3$). Компоненты векторов g и Ψ в базисе $\{e_i\}$, соответствующем главным осям x_i , равны:

$$g_i(\mathbf{r}, t) = 1 - n_i^2(\mathbf{r}, t),$$

$$\Psi_i(\mathbf{T}, \mathbf{v}, \mathbf{r}, t) = (1 - 2\nu)L[f](\mathbf{v}, \mathbf{r}, t) + \nu L[f](\mathbf{v}, \mathbf{r} + d\tau_i^{-1}a\mathbf{e}_i),$$

$$a = \Lambda \theta(\tau_1 - \sqrt{3}\Lambda) \theta(\tau_2 - \sqrt{3}\Lambda) \theta(\tau_3 - \sqrt{3}\Lambda) \theta(\Lambda - \tau_1) \theta(\Lambda - \tau_2) \theta(\Lambda - \tau_3) \times \\ \times \{2|(\tau_1 - \tau_2)(\tau_2 - \tau_3)(\tau_1 - \tau_3)|^{1/3} / [1 + (\Lambda d - 1)^2] + [(\tau_1 - \tau_2)^2 + (\tau_1 - \tau_3)^2 + \\ + (\tau_2 - \tau_3)^2]^{1/2} / 3[1 + (\Lambda d - 2)^2] + (\tau_1 \tau_2 \tau_3)^{1/3} / [1 + (\Lambda d - 3)^2]\},$$

где $L[f]$ — линейризованный оператор столкновений Больцмана /6/; $n_i(\mathbf{r}, t) = \int v_i^{-1} \Phi_i(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t) d^3v$; θ — функция Хевисайда. Функции Φ_i являются решениями эллиптической краевой задачи

$$\alpha_{j'l}^{ik} \partial^2 \Phi_i / \partial x'_j \partial x'_l = 0, \quad (x_j - x'_j)(x^j - x'^j) \leq A^2,$$

$$\Phi_i(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t) = L[f](\mathbf{v}, \mathbf{r}', t), \quad (x_j - x'_j)(x^j - x'^j) = A^2.$$

Компоненты тензора α явно учитывают симметрию C_{2v} и отличны от нуля только при $i = k \neq j = l$:

$\alpha_{jj}^{ii} = 1$. Направления главных осей x_i определяет вариационная задача

$$\text{Max } (n_i(\mathbf{r}, t) n^i(\mathbf{r}, t)); \quad x_1 \perp x_2 \perp x_3, \quad x_1 \perp x_3.$$

Собственные значения τ_i равны: $\tau_i(\mathbf{r}, t) = n_i^{-1}(\mathbf{r}, t) \int v_i^{-1} \Phi_i(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t) d^3v$.

Стационарные решения уравнения (1) ищем в виде

$$f(\mathbf{v}, \mathbf{r}) = \rho_0 F(\mathbf{v}) + \rho_1(x) \varphi_x(\lambda_1, \mathbf{v}) + \rho_2(y) \varphi_y(\lambda_2, \mathbf{v}) + \rho_3(z) \varphi_z(\lambda_3, \mathbf{v}), \quad (2)$$

где $F(\mathbf{v})$ — максвелловское распределение; $\varphi_x(\lambda_1, \mathbf{v})$ — нормированная на единицу собственная функция оператора $v_x^{-1}L$, отвечающая собственному значению λ_1 , и т.д. При больших значениях параметра A стационарное тензорное поле $\mathbf{T}(\mathbf{r})$, соответствующее (2), становится однородным, переменные в (1) разделяются и плотности ρ_i удовлетворяют обыкновенным

дифференциально-разностным уравнениям:

$$\rho_i'(x) + \lambda_i [1 - \rho_i^2(x)] [(1 - 2\nu)\rho_i(x) + \nu\rho_i(x - a\tau_i^{-1}d)] = 0. \quad (3)$$

Линеаризация (3) при $|\rho_i| \ll 1$ дает характеристическое уравнение

$$\gamma + \lambda_i [1 - 2\nu + \nu \exp(-\gamma a\tau_i^{-1}d)] = 0, \quad (4)$$

корни которого и определяют тип решений (3) /4, 5/. Пусть Γ_i — корень (4) с наибольшей вещественной частью. Если он чисто вещественный и отрицательный, $\rho_i(x)$ монотонна при больших значениях x ; естественно связать это состояние с отсутствием порядка (газовая фаза). Если $\text{Im } \Gamma_i \neq 0$, $\text{Re } \Gamma_i < 0$, функция $\rho_i(x)$ колеблется с убывающей амплитудой — это состояние характеризуется ближним порядком (жидкая фаза). Если $\text{Re } \Gamma_i > 0$, функция $\rho_i(x)$ не затухает — система обладает дальним порядком. Модель допускает, как показывает анализ корней (4), существование четырех фаз кристаллического типа с тетрагональной, орторомбической, кубической и гексагональной симметрией. Фазовая диаграмма модели в переменных $\alpha = \lambda d$, $\beta = (2 - \nu)/\nu$ (рис. 1) имеет тройную точку "газ — жидкость — твердое тело" при $\alpha = 1$, $\beta = 1$ и надлежащим выбором непрерывного преобразования $P = P(\alpha, \beta)$, $T = T(\alpha, \beta)$ переводится — с точностью до сингоний — в экспериментальную РТ-диаграмму воды.

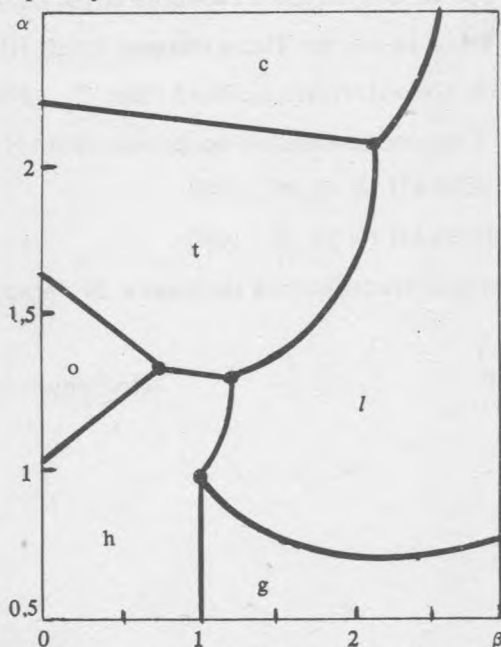


Рис. 1. Фазовая диаграмма модели в переменных нелокальности α и β ; g — газовая, l — жидкая, c — кубическая, t — тетрагональная, h — гексагональная, o — орторомбическая фазы.

Модель позволяет также, аппроксимируя L , например, однопараметрическим релаксационным оператором, получить зависимости скорости c и коэффициента поглощения звука δ от волнового числа k в жидкой и газовой фазах:

$$c(k)/c_0 = 1 + [0,5l_0^2(1 - \nu)^{-2} + l_0 \nu d(1 - \nu)^{-1}]k^2 + \dots$$

$$\delta(k)/\delta_0(k) = 1 + [6l_0^2(1 - \nu)^{-2} + 0,5l_0 d \nu(1 - \nu)^{-2} + 0,5d^2 \nu(1 + \nu)(1 - \nu)^{-1}]k^2 \dots, \quad (5)$$

где c_0 и δ_0 — значения c и δ , вычисленные без учета дисперсии, l_0 имеет смысл средней длины свободного пробега. Естественно поставить теперь задачу восстановления по результатам рис. 1 и (5) зависимостей $\nu(P, T)$ и $d(P, T)$. Это позволит продвинуться в разработке микроскопической модели нелокального взаимодействия между молекулами воды.

Авторы благодарны Ф. В. Бункину и А. А. Рухадзе за полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л., Гидрометеиздат, 1975.
2. Whalley E. The hydrogen bond in ice. In: The hydrogen bond, III. Ed. Shuster P., Zundel G., Sandorfy C., Amsterdam, New-York, Oxford; North-Holland Publ. C., 1976, p. 1427.
3. Ляхов Г. А., Мазо Д. М. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 11, 17 (1989).
4. Попырин С. Л. Препринт ИОФАН № 49, М., 1989.
5. Попырин С. Л. Препринт ИОФАН № 18, М., 1990.
6. Пригожин И. Неравновесная статистическая механика. М., Мир, 1964.

Институт общей физики АН СССР

Поступила в редакцию 4 ноября 1991 г.