4. Hara et al, M. // Nature (London), 1990, V. 344, P. 228.
5. Poulin, J.-C., Kagan H.B. [Text] // Acad. Sci., Ser.II: Mec., Phys., Chim., Sci. Terre Univers, 1991, V. 313, P. 1533.
6. Дадиванян, А.К., Киракосян, Л.Х., Игнатов, Ю.А. [Текст] // Вестник МГОУ, 2005, №1, С.59.
7. Дадиванян, А.К., Ноа, О.В., Чаусов, Д.Н. [Текст] // Вестник МГОУ, 2007, №1, С.96.
8. Дадиванян, А.К., Чаусов, Д.Н. [Текст] // Вестник МГОУ, Физика, 2007, № 2, С.47.
9. Глушко, Н.К., Губина, Л.Н., Дубровицкий, В.И., Смехов Ф.М., Кабанов Н.М., Дадиванян А.К [Текст]. // Высокомолек. соед. А, 1989, Т. 31, С.2224.
10. Katz, L., Levinthal, S. [Text] // Ann.Rev. of Biophys and Bioeng. 1972. V.1. P.465.
11. Levitt, M. [Text] // J. Mol. Biol. [Text] 1974. V. 82. P.393.

ORIENTATION OF HYDROCARBON MOLECULES ON THE CRYSTALS SURFACE

Y. Pashinina, D. Chausov, A. Dadivanyan

Moscow State Regional University
10a, Radio st., Moscow, 105005, Russia

Abstract. Orientation of hydrocarbon molecules towards the surface of graphite and polyethylene crystals has been simulated. The dependence of the interaction energy of hydrocarbon molecules with the surface on angles characterizing their orientation relatively to crystal surface is calculated. The dependences of the probability of various orientational states on orientation angles are found. The average values of the degree of orientation of molecules towards the crystal surface and of the orientation factor are calculated. The dependence of the minimal value of the energy of hydrocarbons interaction with surfaces on the number of atoms in a molecule is found.

Key words: orientation of molecules, graphite, polyethylene, energy interaction

УДК 533.72.

СТАТИСТИЧЕСКИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ КОЛЕБЛЮЩИХСЯ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ В КВАЗИНЕПРЕРЫВНОЙ КОНДЕНСИРОВАННОЙ СРЕДЕ

А.Н. Голов

Московский государственный областной университет
105005, Москва, ул. Радио, д. 10а

Аннотация. Исходя из уравнения Лиувилля – Гиббса получены статистические функции распределения для колеблющихся мелкодисперсных частиц в квазинепрерывной конденсированной среде. Выявлены основные закономерности эволюции распределений и их зависимость от параметров задачи.

Ключевые слова: функция распределения, мелкодисперсные частицы.

1. Постановка задачи.

В природе и в технике нередко встречаются конденсированные физические тела, включающие распределённые по объёму мелкие частицы иной природы, чем основная масса тела. Примерами являются различные эмульсии и суспензии, растворы, содержащие микрокристаллы, твёрдые тела, в которые вмурованы инородные частицы, значительно более крупные, чем атомы. Известно, что свойства подобных объектов значительно отличаются от свойств однородных тел. Этим обусловлен интерес к таким объектам.

Для макроскопических образцов число внедрённых примесных частиц весьма велико, так что они образуют статистическую систему. Здесь рассмотрим мелкодисперсные частицы ($\sim 10^{-9} - 10^{-8}$ м) в жидкой или твёрдой среде, которую примем квазинепрерывной. С некоторыми уточнениями, рассматриваемыми объектами могут быть микрокристаллы, достаточно крупные молекулярные образования, сегменты полимерных цепей и т. п. Такие частицы в ряде случаев могут быть кинетическими единицами, ответственными за прочность и теплоёмкость среды, явления поляризации, намагничения и фотоориентации и др. Отметим, что когда линейные размеры указанных кинетических единиц имеют порядок 10 – 100 атомарных размеров, их объём и масса на 3 – 6 порядков больше соответствующих атомарных характеристик. Однако, для таких частиц хаотичность движения и распределения может быть значительным фактором. Мы рассмотрим случай, когда эти частицы являются примесью в общей массе вещества, так что они не влияют значительно на макроскопические свойства среды и её термодинамическое состояние. Предполагаем, что рассматриваемые частицы в конденсированной среде не совершают неограниченного поступательного движения. Вследствие их взаимодействия с атомами или молекулами окружения их подвижность ограничена, но они могут совершать колебания и вращения (которые, как известно, тоже могут быть разложены на колебания). В первом приближении можно не рассматривать инертную термостатирующую среду, и ограничиться рассмотрением только системы большого числа однородных крупных осцилляторов, не взаимодействующих друг с другом, и совершающих собственные колебания с частотой ω. Среда является инертной, и предположим, что она слабо влияет на движение осцилляторов, иначе как через хаотизацию их тепловым движением и созданием для каждого осциллятора потенциальной ямы с параболическим потенциалом (случай малых колебаний).

Для случая, когда кинетические единицы достаточно велики, можно воспользоваться классическим приближением, пока не рассматриваем возбуждение атомарных энергетических уровней и поглощение ими фотонов высокой частоты. Поглощение и излучение энергии осцилляторами (если они имеют ненулевой дипольный момент) не рассматриваем, предполагая, что существует состояние динамического равновесия между этими процессам, так что вся поглощаемая ими энергия излучается. С этой точки зрения система консервативна, но, вообще, нестационарна.

Для описания рассматриваемой системы будем исходить из уравнения Лиувилля – Гиббса (УЛГ). Нестационарное УЛГ (в форме Пригожина [1]) имеет вид:

$$\partial F_N / \partial t + \hat{L} F_N = 0 \ , \tag{1}$$

где стационарный оператор Лиувилля (лиувиллиан) в классическом варианте:

$$\hat{L} = \dot{q}_i \frac{\partial}{\partial q_i} + \ddot{q}_i \frac{\partial}{\partial \dot{q}_i} = \frac{p_i}{m} \frac{\partial}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial}{\partial p_i}$$

(подразумевается сумма по повторяющимся индексам $i = 1,\ldots 3N$). Стационарное УЛГ:

$$\hat{L} F_N = 0 \ . \tag{2}$$

Для решения этого уравнения воспользуемся методом интегралов однородного лиувиллиана (интолов), изложенным в [2]. Очевидно, интолом стационарного УЛГ (2) является гамильтониан, который удовлетворяет и нестационарному УЛГ (1). Однако, если мы хотим описывать нестационарные состояния, мы должны найти нестационарные интолы, удовлетворяющие (1). Таковыми являются следующие выражения (приведённые к размерности импульса):

$$I_{1k} = m\omega q_k \cdot \sin(\omega t) + p_k \cdot \cos(\omega t) \ ; \tag{3}$$

$$I_{2k} = m\omega q_k \cdot \cos(\omega t) + p_k \cdot \sin(\omega t) \ . \tag{4}$$

Вообще имеем совокупность $6N$ интолов I_k в случае 3-мерных колебаний.

2. Общий вид функции распределения и её нормировка.

Интолы (3) и (4) удовлетворяют нестационарному УЛГ (1). Любой функционал интолов также удовлетворяет (1). Учитывая требования инвариантности решения, соответствующие свойствам исходного уравнения и симметрии задачи, а также соображения простоты, ищем решение (1) в виде функционала квадратичной формы интолов:

$$H_t = I_{1k} \cdot I_{1k} + I_{2k} \cdot I_{2k} + I_{1k} \cdot I_{2k} \ . \tag{5}$$

Далее, для простоты формул, рассмотрим колебания по одной фазовой переменной (опуская индекс k), учитывая, что запись многомерных формул, имеющих ту же структуру, незатруднительна.

С учётом (3) и (4) имеем:

$$H_t = \left[1 - \sin(\omega t)\cdot\cos(\omega t)\right]\cdot p^2 + \left[\cos^2(\omega t) - \sin^2(\omega t)\right]\cdot m\omega qp + \left[1 + \sin(\omega t)\cdot\cos(\omega t)\right]\cdot m^2\omega^2 q^2 \ . \tag{6}$$

В классе квазигиббсовых решений искомая функция распределения:

$$F = 1/Z \cdot \exp\left(-ap^2 - bq^2 - cqp\right), \tag{7}$$

где Z – статистический интеграл,

$$a = A\cdot\left[1-\sin(\omega t)\cdot\cos(\omega t)\right]; \qquad b = Am^2\omega^2\cdot\left[1+\sin(\omega t)\cdot\cos(\omega t)\right];$$
$$c = Am\omega\cdot\left[\cos^2(\omega t)-\sin(\omega t)\right], \tag{8}$$

и $A = 1/2/m/T$ - множитель, вводимый из соображений размерности, T – модуль распределения (в единицах энергии). Интегрированием экспоненты в (7) (при a, b, $c > 0$) из условия нормировки найдём Z. В случае стандартно принимаемых бесконечных пределов фазовых переменных:

$$Z = \frac{2\pi}{\sqrt{4ab-c^2}}. \tag{9}$$

После подстановки в (9) выражений (8) найдём, что в этом случае Z не зависит от времени:

$$Z = \frac{2\pi}{Am\omega\sqrt{3}}. \tag{10}$$

Тогда нормированная функция распределения определена после подстановки выражений (8) и статистического интеграла в форме (9) или (10) в (7) (подробная формула не приводится ввиду её громоздкости).

Заметим, что в случае ограничений на значения фазовых переменных выражение Z иное, чем выше, и может зависеть от времени. Здесь мы не будем рассматривать ограничений на значения импульса, вызванных релятивистскими или иными соображениями. Однако, в рассматриваемых системах подвижность кинетических единиц ограничена, и это может потребовать ограничения значений q, особенно в случае малых колебаний. Различные варианты статистических распределений с ограниченными спектрами значений фазовых переменных приведены в [3]. Здесь мы рассмотрим тот случай, когда спектр значений координаты обрезается сверху и снизу при сохранении формы квазигиббсова распределения (7). Пусть $q \in [-Q, Q]$. В этом случае статистический интеграл зависит от времени, а именно:

$$Z = \frac{2\pi}{Am\omega\sqrt{3}}\cdot\operatorname{erf}\left[\frac{\sqrt{3A}\cdot m\omega Q}{2\sqrt{1-\sin(\omega t)\cdot\cos(\omega t)}}\right]. \tag{11}$$

Анализ показывает, что периодическая зависимость $Z(t)$ скоро сглаживается с ростом Q. Функцию распределения в этом случае получим подстановкой (11) в (7) при тех же выражениях a, b, c (8). В (11) и далее erf(x) – интеграл вероятностей, для которого хорошо известны аппроксимации в случаях малого и большого x ([4, 5] и др.). В частности, для достаточно малого Q,

$$Z \approx \frac{\pi Q}{\sqrt{A \cdot \left[1 - \sin(\omega t) \cdot \cos(\omega t)\right]}} .$$

3. Частные распределения по импульсам и координатам.

Частные распределения по импульсам и координатам найдём интегрированием (7) (с соответствующим Z) по сопряжённой фазовой переменной. Для случая неограниченных значений q получим следующее нестационарное распределение по импульсам:

$$F(p) = \frac{\sqrt{3A}}{2\sqrt{\pi} \cdot \sqrt{1 + \sin(\omega t) \cdot \cos(\omega t)}} \cdot \exp\left[-\frac{3A \cdot p^2}{4 \cdot \left(1 + \sin(\omega t) \cdot \cos(\omega t)\right)}\right] . \qquad (12)$$

Зависимость этого распределения от импульсов – максвелловская, но модуль распределения его зависит от времени и может быть интерпретирован в связи с переменной температурой. Этот модуль периодически изменяется со временем в конечных пределах, оставаясь больше 0.

Интегрированием (7) по импульсам найдём распределение по координате q, имеющее форму Гауссова распределения с периодически изменяющейся дисперсией.

$$F(q) = \frac{\sqrt{3A} \cdot m\omega}{2\sqrt{\pi} \cdot \sqrt{1 - \sin(\omega t) \cdot \cos(\omega t)}} \cdot \exp\left[-\frac{3A \cdot m^2 \omega^2 q^2}{4 \cdot \left(1 - \sin(\omega t) \cdot \cos(\omega t)\right)}\right] . \qquad (13)$$

Из сравнения (12) и (13) видно, что эти распределения колеблются в противофазах.

В случае, когда импульсное распределение остаётся неограниченным, а координатное ограничено (см. п. 2), общий вид квазигиббсова распределения сохраняет форму (7), но статистический интеграл имеет выражение (11). При этом импульсное распределение становится уже не максвелловским и принимает вид:

$$F(p) = \frac{\sqrt{3} A m\omega \cdot \exp\left(-a_p p^2\right) \cdot \left[\operatorname{erf}\left(\tilde{p} + \tilde{P}\right) - \operatorname{erf}\left(\tilde{p} - \tilde{P}\right)\right]}{4\sqrt{\pi b} \cdot \operatorname{erf}\left[\sqrt{3A} \cdot m\omega Q / \left(2\sqrt{1 - \sin(\omega t) \cdot \cos(\omega t)}\right)\right]} , \qquad (14)$$

где безразмерные выражения:

$$\tilde{p} = p\sqrt{A} \cdot \left[2\cos^2(\omega t) - 1\right] / \left[2\sqrt{\left(1 + \sin(\omega t) \cdot \cos(\omega t)\right)}\right] ;$$

$$\tilde{P} = m\omega Q \cdot \sqrt{A \cdot \left(1 + \sin(\omega t) \cdot \cos(\omega t)\right)} ,$$

и

$$a_p = 3A / \left[4 \cdot \left(1 + \sin(\omega t) \cdot \cos(\omega t)\right)\right].$$

Тип координатного распределения сохраняется, но оно ренормируется с учётом (11), и

$$F(q) = \frac{\sqrt{3A} \cdot m\omega}{2\pi \cdot \sqrt{A \cdot \left[1 - \sin(\omega t) \cdot \cos(\omega t)\right]}} \cdot \frac{\exp\left[-3A \cdot m^2\omega^2 q^2 / \left(4 \cdot \left(1 - \sin(\omega t) \cdot \cos(\omega t)\right)\right)\right]}{\operatorname{erf}\left[\sqrt{3A} \cdot m\omega Q / \left(2\sqrt{1 - \sin(\omega t) \cdot \cos(\omega t)}\right)\right]}. \qquad (15)$$

В пределе $\omega \to 0$ распределение (15) стремится к равномерному. Графический анализ показывает, что профиль (15) и его поведение со временем существенно зависят от ширины ограниченного интервала Q (при равных значениях прочих параметров). Узкие распределения ближе к равномерному и слабо изменяются со временем. Широкие распределения имеют отчётливый пик, и подвержены более заметным колебаниям. 1-й случай можно сопоставить колебаниям кинетических единиц в более плотной и жёсткой среде. 2-й случай сопоставляется «рыхлой» или «податливой» среде, либо наличию значительного «зазора» между колеблющейся кинетической единицей и её окружением. Здесь предполагается, что распределение (15) выполняется в области [- Q, Q], а на границах её обрезается вертикалями. В [3] предложены распределения, удовлетворяющие УЛГ и граничным условиям непрерывного стремления к нулю. Однако, использование этих распределений сильно усложняет математические выкладки, но, в достаточно широкой области условий, не даст большого численного отличия от принятого здесь варианта, вследствие того, что упомянутое непрерывное стремление распределений к нулю происходит очень круто.

4. Начальные и текущие распределения.

Зная распределение по координате q, можем найти распределения по начальным и текущим координатам осциллятора. Методика их отыскания изложена в [6, 7] и др. Для этого представим координату q, как сумму начального значения y и перемещения x:

$$q = x + y.$$

При этом распределения типа (13) и (15) зависят уже от двух случайных переменных – x и y. Интегрирование по одной из этих переменных в заданных пределах даёт функцию другой переменной. При этом требуется произвести дополнительную нормировку функции распределения, чтобы интеграл по обоим переменным равнялся 1.

Случай, когда и x и y изменяются в неограниченных пределах, тривиален, и описывает распределения, «размазанные» в неограниченном интервале с нулевой плотностью. Более интересен случай, когда либо x, либо y изменяется в конечных пределах при неограниченном изменении другой переменной. При этом пределы изменения q – бесконечны и принимаем распределение типа (13). Рассмотрим пример, когда $y \in$[-Y, Y], а $x \in$[-∞, ∞]. Тогда дополнительный нормировочный делитель:

$$C = 2Y.$$

Тогда начальное распределение – равномерное в данном интервале:

$$F(y) = 1/(2Y) \; . \qquad (16)$$

Текущее распределение – неограниченное и имеет вид:

$$F(x) = \frac{1}{4Y} \cdot \left\{ \mathrm{erf}\left[\frac{\sqrt{3A} \cdot m\omega(Y - x)}{2\sqrt{1 - \sin(\omega t) \cdot \cos(\omega t)}} \right] + \mathrm{erf}\left[\frac{\sqrt{3A} \cdot m\omega(Y + x)}{2\sqrt{1 - \sin(\omega t) \cdot \cos(\omega t)}} \right] \right\} \; . \qquad (17)$$

Профиль распределения (17) существенно зависит от значений Y. Анализ показывает, что узкое равномерное начальное распределение эволюционирует в функцию, близкую к гауссову распределению, при этом в центре распределения плотность вероятности заметно колеблется со временем. Широкое равномерное начальное распределение сохраняет широкое плато вблизи положения равновесия с крутыми скатами. В центре распределения плотность вероятности почти не изменяется со временем.

В обоих случаях рассмотренная выше модель описывает такую физическую ситуацию, когда равномерное начальное распределение, заданное в определённых границах, эволюционирует в более размытое, заданное в неограниченном интервале. Эта ситуация означает либо специальный выбор начального состояния системы, либо происшедшее в момент $t = 0$ резкое изменение свойств среды (например, фазовые превращения в жидких кристаллах или растворах). A priori можно допустить и случай, когда текущее состояние происходит из начального вследствие достаточно быстрого и достаточно значительного изменения, по крайней мере, локальной температуры среды в окрестности осциллятора. Найденные формулы позволяют предсказывать текущее распределение по заданному начальному. Теоретически допустим и обратный случай, когда изначально неограниченное распределение переходит в равномерное ограниченное, но эта ситуация требует внимательной физической интерпретации. Математически такая ситуация описывается теми же формулами, что и выше, но равномерное и неравномерное распределения поменяются местами.

Сходным образом можем рассмотреть случай, когда ограниченное начальное распределение генерирует ограниченное же текущее распределение. В этом случае $x \in$[-X, X], $y \in$[-Y, Y]. Несмотря на сложный вид подинтегральных функций, они могут быть проинтегрированы аналитически в общем виде (см. [5]) и дают дополнительный нормировочный делитель

$$C = \frac{\sqrt{\mu\pi} \cdot \left\{ (X+Y) \cdot \mathrm{erf}\left[\sqrt{\mu} \cdot (X+Y) \right] - (X-Y) \cdot \mathrm{erf}\left[\sqrt{\mu} \cdot (X-Y) \right] \right\} + \exp\left[-\mu (X+Y)^2 \right] - \exp\left[-\mu (X-Y)^2 \right]}{\sqrt{\mu\pi} \cdot \mathrm{erf}\left[\sqrt{\mu} \cdot (X+Y) \right]} \qquad (18)$$

где

$$\mu = \frac{3Am^2\omega^2}{4 \cdot \left[1 - \sin(\omega t) \cdot \cos(\omega t) \right]} \; . \qquad (19)$$

В этом случае:

$$F(x)=\frac{(1/2)\sqrt{\mu\pi}\cdot\left\{\mathrm{erf}\left[\sqrt{\mu}\cdot(x+Y)\right]-\mathrm{erf}\left[\sqrt{\mu}\cdot(x-Y)\right]\right\}}{\sqrt{\mu\pi}\left\{(X+Y)\cdot\mathrm{erf}\left[\sqrt{\mu}(X+Y)\right]-(X-Y)\cdot\mathrm{erf}\left[\sqrt{\mu}(X-Y)\right]\right\}+\exp\left[-\mu(X+Y)^2\right]-\exp\left[-\mu(X-Y)^2\right]}\ ; \quad (20)$$

$$F(y)=\frac{(1/2)\sqrt{\mu\pi}\cdot\left\{\mathrm{erf}\left[\sqrt{\mu}\cdot(X+y)\right]-\mathrm{erf}\left[\sqrt{\mu}\cdot(y-X)\right]\right\}}{\sqrt{\mu\pi}\left\{(X+Y)\cdot\mathrm{erf}\left[\sqrt{\mu}(X+Y)\right]-(X-Y)\cdot\mathrm{erf}\left[\sqrt{\mu}(X-Y)\right]\right\}+\exp\left[-\mu(X+Y)^2\right]-\exp\left[-\mu(X-Y)^2\right]}\ . \quad (21)$$

Функции (20) и (21)нормированы в соответствующих интервалах. Вид этих функций сходен, но их поведение и значения могут существенно отличаться, в зависимости от величины и соотношения параметров X и Y. В частности, когда один из этих параметров $\to\infty$, получим случай, рассмотренный выше. При $X = Y$ функции (20) и (21) одинаковы, хотя зависят от разных аргументов. Например:

$$F(x)=\frac{(1/2)\sqrt{\mu\pi}\cdot\left\{\mathrm{erf}\left[\sqrt{\mu}\cdot(x+X)\right]-\mathrm{erf}\left[\sqrt{\mu}\cdot(x-X)\right]\right\}}{2X\sqrt{\mu\pi}\cdot\mathrm{erf}\left(2\sqrt{\mu}X\right)+\exp(-4\mu X^2)-1}\ .$$

В пределе $\mu\to 0$ имеем:

$$F(x)\to 1/(2X);\ F(y)\to 1/(2Y)\ .$$

Обе функции периодически зависят от времени, обнаруживая попеременное ограниченное стягивание и расплывание профилей распределений. При $X > Y$ формулы (20) и (21) описывают преобразование начального более узкого распределения в более широкое текущее. При $X < Y$ имеем обратную ситуацию. Когда одна из величин X и Y достаточно мала (критерий малости зависит от значений других параметров), соответствующее узкое распределение близко к равномерному, и его изменение со временем – незначительно. Все зависящие от времени профили заключены между крайними, соответствующими значениям фазы $\pi/4$ и $3\pi/4$.

5. Обсуждение.

Приведённые результаты являются строгими для данной модели и представляются физически разумными. Найденные нестационарные распределения позволяют находить зависящие от времени средние значения интересующих нас функций фазовых переменных и дисперсию распределений. С помощью этих распределении можем определять такие термодинамические величины, как внутренняя энергия системы крупных осцилляторов в конденсированной среде, их теплоёмкость и др.

Автор благодарен проф. В.В. Беляеву, обратившему наше внимание на данную тему, и сотрудникам кафедры теоретической физики МГОУ за полезное обсуждение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пригожин, И. Неравновесная статистическая механика [Текст]. М.: «Мир», 1964, 314 с.
2. Яламов, Ю.И., Голов, А.Н. // Статистикомеханические методы в теории неравновесных молекулярных и дисперсных систем [Текст]. М.: МПУ, 1992. деп. ВИНИТИ, №2423-В92, 280 с.
3. Яламов, Ю.И, Голов, А.Н. Ограниченные распределения в статистической теории газодисперсных систем [Текст]. ДАН, 2005, Т. 401, № 3, с. 333-336.
4. Erdelyi,. Higher Transcendental Functions [Text]. Volume 1, 2. McGraw-Hill, 1953
5. Градштейн, И.С., Рыжик, И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений [Текст]. М. «Наука», 1971.
6. Голов, А.Н. Учёт начального состояния в нестационарном решении уравнения Лиувилля для свободно расширяющегося газа [Текст]. М.: МПУ, 1995. ВИНИТИ № 3303-В95, 8 с.
7. Голов А. Н. Эволюция газодисперсного облака с вязкой газовой фазой в поле потенциальных сил [Текст]. // Вестник МГОУ. Серия «Физика-математика», №1, 2010, с. 17 – 27.

STATISTICAL DISTRIBUTIONS FOR OSCILLATING FINE-DISPERSED PARTTICLES IN THE QUASICONTINUOUS CONDENSED MEDIUM

A. Golov

Moscow State Regional University
10a, Radio st., Moscow, 105005, Russia

Abstract. Statistical functions of distribution for oscillating fine-dispersed particles in the quasicontinuous condensed medium were found from Liouville – Gibbs equation. The main physical laws of the evolution of distributions were revealed and their dependence from the task parameters was explored.

Key words: functions of distribution, fine-dispersed particles