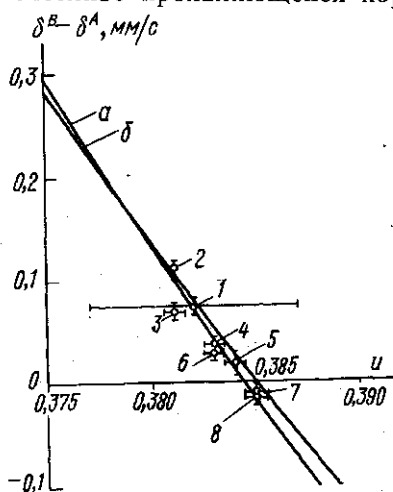


личие температурных сдвигов для А- и В-мест в дебаевском приближении при  $\Theta_D^A = 350$  К и  $\Theta_D^B = 450$  К). Подтверждается, в частности, тенденция разности  $\Delta\delta^{BA}$  к инверсии знака по мере роста  $u$ . Наличие отчетливо проявляющейся корреляции между  $\Delta\delta^{BA}$  и  $u$  дает основание критически отнестись к попыткам расшифровки спектров ферритов-шпинелей при непрерывном условии  $\delta^B > \delta^A$  (см., например, [8]).

Поскольку расчетная зависимость  $\Delta\delta^{BA}$  слабо меняется при вари-



Зависимость разности сдвигов мессбауэровской линии ядер трехвалентного железа  $\Delta\delta^{BA} \equiv \delta^B - \delta^A$  в ферритах-шпинелях от свободного параметра структуры  $u$ . Кривые — расчет по теории поля лигандов:  $a=8,30$  (а) и  $8,50$  (б) А. Экспериментальные значения —  $\Delta\delta^{BA}$  для  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$  (1),  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (2),  $\text{NiFe}_{1,6}\text{Cr}_{0,4}\text{O}_4$  (3),  $\text{NiFe}_{1,2}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_4$  (4),  $\text{NiFeCrO}_4$  (5),  $\text{NiFe}_{0,8}\text{Cr}_{1,2}\text{O}_4$  (6) (все — при  $T=293$  К);  $\text{NiFe}_{0,4}\text{Cr}_{1,6}\text{O}_4$  (7),  $\text{NiFe}_{0,2}\text{Cr}_{1,8}\text{O}_4$  (8) ( $T=77$  К). Значения  $u$  взяты из [5—7]

ации параметра решетки  $a$  (ср. кривые  $a$  и  $b$  на рисунке), ее можно использовать для оценок свободного параметра структуры  $u$  по экспериментальным данным о сдвигах  $\delta$  мессбауэровской линии для А- и В-мест.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Любутин И. С., Дмитриева Т. В. В кн.: Итоги науки и техники, сер. Кристаллохимия. М.: Изд-во АН СССР, 1977, с. 5. [2] Sawatzky G. A., Bockema C., Woude F. van der. Proc. of Mössbauer spectrometry conference. Dresden, 1971, p. 238. [3] Бляссе Ж. Кристаллохимия шпинелей. М.: Металлургия, 1968. [4] Woude F. van der, Sawatzky G. A. Proc. of Mössbauer spectrometry conference. Dresden, 1971, p. 335. [5] Brown P. V. Nature, 1952, 170, p. 1123. [6] Hastings J. M., Corliss L. M. Rev. Mod. Phys., 1953, 25, p. 114. [7] Белов В. Ф., Химич Т. А. и др. ФТТ, 1971, 13, p. 900. [8] Loef J. J. van. Physica, 1966, 32, p. 2102.

Поступила в редакцию  
22.03.82

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1983, т. 24, № 1

УДК 539.1

#### ВЫЧИСЛЕНИЕ АВТОКОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ ВРАЩАТЕЛЬНОГО И ПОСТУПАТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ В ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЯХ

О. П. Ревокатов, Н. В. Бриллиантов

(кафедра молекулярной физики)

В настоящее время не существует прямых экспериментальных методов для определения автокорреляционных функций импульса  $\Psi_P(t)$  и момента импульса  $\Psi_J(t)$  молекул жидкости. В машинных экспериментах было установлено существование отрицательных участков у этих функций. Из всех предложенных ранее моделей аналитические выражения для  $\Psi_P(t)$ ,  $\Psi_J(t)$  были получены только в модели обобщенного

уравнения Ланжевена с экспоненциальной функцией памяти [1], причем отмечалось неудовлетворительное согласие с машинным экспериментом.

Предлагаемая ниже модель молекулярного движения позволяет получить аналитические выражения для  $\Psi_P(t)$  и  $\Psi_J(t)$ , согласующиеся с машинным экспериментом и параметрами, получаемыми из эксперимента. В плотной жидкости молекула перемещается в «ячейке», образованной ее ближайшим молекулярным окружением. Движение молекулы — это последовательность перемещений в сравнительно слабом флуктуирующем поле, созданном притягивающей частью межмолекулярного потенциала, и сильных «ударных» взаимодействий, обусловленных отталкивающей частью потенциала. Эти «соударения» имеют многочастичный характер. Как показывает машинный эксперимент [2], существует значительная вероятность «отражения назад» при «соударении». Это говорит о малом обмене поступательной энергией при «соударениях», т. е. о малом изменении модуля импульса. Поэтому будем считать, что движение молекулы — это последовательность свободных пролетов, при которых она проходит расстояние  $\Delta$ , и мгновенных соударений со «стенками ячейки», при которых меняется направление импульса  $\mathbf{P}$  или момента импульса  $\mathbf{J}$ , но изменение модуля импульса мало.

Предположим, что  $\{A_n\}$  — последовательность значений импульсов или моментов импульсов — марковская цепь. Вероятность реализации такой последовательности  $R\{A_n\}$  можно выразить через произведение переходных вероятностей  $W[A_k | A_{k-1}]$ :

$$R\{A_n\} = \prod_{k=0}^{n-1} W[A_{k+1} | A_k] \Phi_M(A_0),$$

где  $\Phi_M(A_0)$  — максвелловское распределение начального значения  $\mathbf{A}$ . В силу изотропности жидкости

$$\int A_{k+1} W[A_{k+1} | A_k] dA_{k+1} = \xi_A(|A_k|) A_k, \quad (1)$$

где  $\xi_A(|A|)$  соответствует персистенции в теории равновесного газа [3] и характеризует среднее изменение направления  $\mathbf{A}$  при соударении.

Пусть модуль импульса при «соударении» меняется в соответствии с выражением

$$\int W[\mathbf{P}_{k+1} | \mathbf{P}_k] d\Omega_{k+1} d\Omega_k = W[|\mathbf{P}_{k+1}| | |\mathbf{P}_k|] = C e^{-\gamma(P_{k+1} - P_k)^2}, \quad (2)$$

где  $C = 2 \left(\frac{\gamma}{\pi}\right)^{1/2} [1 + \operatorname{erf}(\gamma^{1/2} P_k)]^{-1}$  — нормировочный множитель,

$\operatorname{erf}(x)$  — функция ошибок, интегрирование в (2) проводится по угловым координатам векторов  $\mathbf{P}_{k+1}$ ,  $\mathbf{P}_k$ . Предположение о малости изменения  $|\mathbf{P}|$  эквивалентно предположению  $\gamma^{1/2} \gg \beta^{1/2}$ , где  $\beta = (2mkT)^{-1}$  — параметр максвелловского распределения по импульсам. На основании (2) нетрудно показать, что если начальное значение модуля импульса было  $P_n$ , то через  $n$  соударений модуль импульса  $P_n$  будет распределены с дисперсией, пропорциональной  $(n/\gamma)^{1/2}$ . Будем говорить, что молекула потеряла память о начальном значении импульса, если дисперсия  $P_n$  равна дисперсии максвелловского распределения, т. е.  $(n/\gamma)^{1/2} = \beta^{-1/2}$ . Это произойдет через время  $t_{mr} = n\Delta/v_{cp} = (\gamma/\beta)\Delta/(8kT/\pi m)^{1/2}$ . Перейдем к вычислению  $\Psi_P(t)$  и  $\Psi_J(t)$  для  $t \ll t_{mr}$ .

Выделим ансамбль молекул, имеющих в начальный момент модуль импульса  $P_0$  и прошедших расстояние  $\Delta\omega$  после последнего соударе-

ния. Распределение по импульсам в этом ансамбле для начального момента времени будет  $f_0(P) = \delta(P - P_0)$ . Для описания эволюции выделенного ансамбля введем функции  $f_k(P)$  и  $n^{(P_0)}(x, P, t)$ ;  $f_k(P)$  описывает распределение по импульсам при условии, что все молекулы исходного ансамбля испытали  $k$  соударений, т. е. прошли от начального положения путь  $x$  такой, что  $(k + \delta_{k_0}\omega - \omega)\Delta < x < (k + 1 - \omega)\Delta$ . Очевидно, что

$$f_1(P) = Ce^{-\gamma(P-P_0)^2} = C \int_0^{\infty} e^{-\gamma(P-P_0)^2} \delta(P_1 - P_0) dP_1 = \hat{S}f_0(P), \quad (3)$$

$f_k(P) = \hat{S}^k f_0(P)$ , где  $\hat{S}$  — интегральный оператор, определенный соотношением (3), введен для удобства обозначений. Функция  $n^{(P_0)}(x, P, t)$  характеризует распределение по импульсу и по величине пройденного пути  $x$  к моменту времени  $t$ . Так как  $t \ll t_{mr}$  и  $\gamma^{-1/2} \ll \beta^{-1/2}$ , для  $x$  можно написать:  $x \simeq (P/m)t$ , поэтому нетрудно показать, что  $n^{(P_0)}(x, P, t)$  представимо в виде

$$n^{(P_0)}(x, P, t) = \sum_{k=0}^{\infty} \delta\left(x - \frac{P}{m}t\right) \hat{S}^k \delta(P - P_0) \{\Theta[x - (k + \delta_{k_0}\omega - \omega)\Delta] - \Theta[x - (k + 1 - \omega)\Delta]\}, \quad (4)$$

где  $\Theta(x)$  — функция Хевисайда.

Предположим, что  $\xi_A(A) = \xi_A = \text{const}$ , тогда для молекул, испытавших  $k$  соударений, получим

$$\langle A_k A_0 \rangle = \int A_k A_0 W[A_k | A_{k-1}] \dots W[A_1 | A_0] dA_k \dots dA_1 = \xi_A^k A_0^2,$$

где  $\langle \rangle$  означает усреднение по ансамблю молекул, испытавших  $k$  соударений и имеющих начальное значение  $A$ , равное  $A_0$ . Для ненормированных корреляционных функций исходного ансамбля имеем

$$\Phi_A^{(P_0)}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \xi_A^n A_0^2 \int_{(n+\delta_{n_0}\omega-\omega)\Delta}^{(n+1-\omega)\Delta} dx \int_0^{\infty} n^{(P_0)}(x, P, t) dP. \quad (5)$$

Учтем, что  $\hat{S}^k \delta(P - P_0) \approx (\gamma/k\pi)^{1/2} \exp[-\gamma/k(P - P_0)^2]$ , так как  $\gamma^{-1/2} \ll \beta^{-1/2}$ . Тогда, подставляя (4) в (5), получим  $\Phi_A^{(P_0)}(t)$  для исходного ансамбля.

Нормированную автокорреляционную функцию  $\Psi_P(t)$  получим, проинтегрировав  $\Phi_P^{(P_0)}(t)$  по  $P_0$  с весом  $\Phi_M(P_0)$  от 0 до  $\infty$  и по  $\omega$  от 0 до 1 и разделив результат на  $\langle P_0^2 \rangle$ . Для получения функции  $\Psi_J(t)$  необходимо кроме интегрирования по  $P_0$  и по  $\omega$  провести усреднение по  $A_0 = J_0$  и разделить результат на  $\langle J_0^2 \rangle$ . Для  $t \ll t_{mr}$ , разлагая в ряд по степеням малого параметра  $(\beta/\gamma)^{1/2}$ , получим следующее выражение для  $\Psi_{P,J}(t)$ :

$$\begin{aligned} \Psi_{P,J}(t) = & \frac{(1 - \xi_{P,J})^2}{\xi_{P,J}} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\tau}{\pi^{1/2}} \xi_{P,J}^k \left\{ \pi^{1/2} \left(\frac{k}{\tau}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{k}{\tau}\right) + \right. \\ & + \left\{ \frac{8}{3} \right\} \left( e^{-\left(\frac{k}{\tau}\right)^2} - 1 \right) + \left\{ \frac{2}{3} \right\} \left(\frac{k}{\tau}\right)^2 e^{-\left(\frac{k}{\tau}\right)^2} + \\ & \left. + \left(\frac{\beta}{\gamma}\right) \left\{ \frac{2}{3} \right\} \left(\frac{k}{\tau}\right)^{\{2\}} \left( k - \frac{1 + \xi_{P,J}}{1 - \xi_{P,J}} \right) e^{-\left(\frac{k}{\tau}\right)^2} + O\left(\frac{\beta}{\gamma}\right)^2 \right\}, \quad (6) \end{aligned}$$

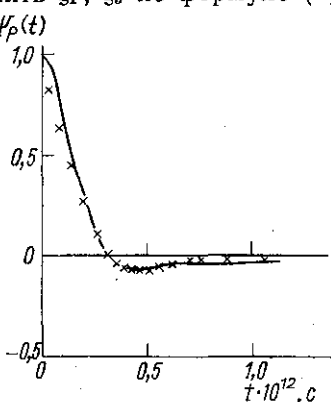
где  $\tau = t/t_0$ ,  $t_0 = \Delta\beta^{1/2}m$ . В записи  $\begin{Bmatrix} a \\ b \end{Bmatrix}$  верхнее число — коэффициент в выражении для  $\Psi_P(t)$ , а нижнее — для  $\Psi_J(t)$ . Для времен корреляции  $\tau_P$ ,  $\tau_J$  получим соотношения

$$\tau_{P,J} = \frac{1}{\pi^{1/2}} \begin{Bmatrix} 2/3 \\ 1 \end{Bmatrix} \frac{1 + \xi_{P,J}}{1 - \xi_{P,J}} t_0 = \begin{Bmatrix} 2/3 \\ 1 \end{Bmatrix} \left( \frac{1}{\pi} \frac{m}{2kT} \right)^{1/2} \frac{1 + \xi_{P,J}}{1 - \xi_{P,J}} \Delta + O\left(\frac{\beta}{\gamma}\right). \quad (7)$$

Значения величин  $\tau_P$ ,  $\tau_J$  для многих жидкостей известны из эксперимента [4], поэтому, выбрав  $\Delta$ , можно вычислить  $\xi_P$ ,  $\xi_J$  по формуле (7).

Для жидкого аргона при  $T=94,4$  К было выбрано  $\Delta=1,056$  Å. С помощью соотношения Кубо для коэффициента самодиффузии  $D = (kT/m)\tau_P$  и экспериментального значения  $D$  [2] вычислялась величина  $\xi_P$ :  $\xi_P = -0,237$ , затем по формуле (6) рассчитывалась  $\Psi_P(t)$ . Результат (рисунок) находится в хорошем согласии с машинным экспериментом.

Функция  $\Psi_P(t)$  для жидкого аргона:  $T=94,4$  К,  $\rho=1,37$  г/см<sup>3</sup>,  $\xi_P=-0,237$ ,  $\Delta=1,056$  Å, сплошная линия — машинный эксперимент [2],  $\times$  — расчет по формуле (6), нулевое приближение ( $\beta/\gamma=0$ )



Авторы благодарны И. М. Лифшицу за обсуждение работы и Т. Н. Хазановичу за ценные замечания.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Verne V. J., Haug G. D. Adv. Chem. Phys., 1970, 17, N 1, p. 63.  
 [2] Rahman A. Phys. Rev., 1964, 136A, N 2, p. 405. [3] Чепмен С., Каулин Г. Математическая теория неоднородных газов. М.: ИЛ, 1960. [4] Ревокалов О. П., Неклюдов Е. Н. В кн.: Радиоспектроскопия. Пермь, 1979, № 13, с. 117.

Поступила в редакцию  
26.03.82

УДК 621.372.221

#### К ТЕОРИИ ИЗЛУЧЕНИЯ В СРЕДАХ С МЕНЯЮЩЕЙСЯ АНИЗОТРОПИЕЙ

В. А. Давыдов

(кафедра квантовой теории)

Многие вещества при изменении внешних условий меняют свою анизотропию. Это может происходить благодаря динамооптическим явлениям, эффекту Керра и т. д. Некоторые оптически изотропные сегнетоэлектрики при наложении внешнего электрического поля становятся анизотропными. Так, например, кубический кристалл титаната стронция  $\text{SrTiO}_3$ , будучи помещен в электрическое поле, направленное вдоль оси  $z$ , превращается в одноосный кристалл с оптической осью  $z$ . Излучение заряженных частиц в средах с меняющейся во времени анизотропией обладает одной замечательной особенностью: в них может излу-