

УДК 535.36+337.9

АВТОКОРРЕЛЯЦИОННАЯ ФУНКЦИЯ КВАДРУПОЛЬНОГО МОМЕНТА МОЛЕКУЛЫ ТИПА СИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА: МЕТОД ВЕКТОРНОГО УРАВНЕНИЯ ЛАНЖЕВЕНА

С. В. Титов¹, К. Д. Казаринов¹, А.С. Титов², Ю. П. Калмыков³¹Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова
РАН, 141120, Московская область, г. Фрязино, пл. академика Введенского, 1²Московский физико-технический институт (ГУ),
141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9³Университет Перпиньяна, F-66860, Перпиньян, Франция

Статья поступила в редакцию 9 октября 2019 г.

Аннотация. Уравнение Ланжевена для вектора дипольного момента молекулы типа симметричного волчка, полученное в работе *J. Mol. Liquids. 1991, 49, 79* используется для вывода автокорреляционной функции (АКФ) квадрупольного момента молекул этого типа. При этом результаты для шарового и линейного волчков получаются как частные случаи. Метод вывода основан на использовании непроектируемых сферических тензорных операторов и является более простым и наглядным по сравнению с ранее использованными методами.

Ключевые слова: уравнение Ланжевена, симметричный волчок, автокорреляционная функция квадрупольного момента, непроектируемый сферический тензорный оператор, тензора поляризуемости молекулы.

Abstract. Analysis of Rayleigh or Raman scattering usually involves the autocorrelation functions (ACF) of the quadrupole moments of molecules, which are also essential for probing the rotational dynamics of molecular liquids, because they are a signature of the rotational motion existing in dense gases or liquids, which varies from strongly hindered to almost free rotation. Thus, the Langevin equation for the dipole moment vector of a symmetric top molecule obtained in *J. Mol. Liquids. 1991, 49, 79* is used to derive the ACF of the quadrupole moment for a classical system of freely rotating symmetrical top molecules. This idealized picture (free rotation) is widely used, e.g. in liquids composed

of molecules with large moments of inertia and weak intermolecular interaction, where the description of the rotational motion as purely inertial is accurate at least at short time intervals. Free rotation between strong collisions is also assumed in models of extended rotational diffusion, where the orientational ACFs of molecules in such models may be represented as the corresponding ACFs of a free rotator combined with additional parameters characterizing the collision process. Thus, analysis of free rotation provides a basis for the study of the dynamics of molecules and scattering spectra of liquids in the context of extended diffusion. The relevant equation of motion is solved analytically and the averages over a canonical ensemble are calculated by quadratures. The results for ACFs of spherical and linear molecules are obtained as special cases. The calculations do not involve any approximation. The method hinges on the irreducible spherical tensor operators and is more transparent than those used hitherto.

Key words: Langevin equation, symmetrical top molecule, autocorrelation function of quadrupole moment, irreducible spherical tensor operator, polarizability tensor.

Введение

Автокорреляционная функция (АКФ) ансамбля свободно вращающихся молекул часто используется при анализе ориентационной релаксации и спектров рассеяния в жидкостях [1]. Хотя приближение свободного вращения строго не соответствует реальным физическим системам, эта идеализация широко применяется, например, в жидкостях для молекул с большим моментом инерции при слабом межмолекулярном взаимодействии, когда справедливо описание вращательного движения, как движения по инерции. В этом случае момент количества вращения молекулы подвержен слабым флуктуациям от своего начального значения, и трактовка вращения как свободного является хорошей аппроксимацией, по крайней мере, на небольших интервалах времени.

Свободное вращение между сильными соударениями предполагается также в моделях обобщенной вращательной диффузии [2,3]. Это допущение приводит к

тому, что ориентационные АКФ молекул в этих моделях могут быть выражены через соответствующие АКФ свободно вращающейся молекулы и параметры, характеризующие процесс соударения [2]. В этом смысле в основе анализа динамики молекул и вращательных спектров поглощения сжатых газов и жидкостей в рамках обобщенной диффузии лежит анализ свободного вращения.

В данной работе для вывода АКФ квадрупольного момента мы используем векторное уравнение Ланжевена молекул типа симметричного волчка, совершающих вращение в пространстве. Уравнение Ланжевена в случае вращательного броуновского движения является мощным инструментом для исследования молекулярной динамики в конденсированных средах. Это уравнение широко используется для решения многих задач, касающихся ориентационной релаксации молекул в жидкостях [4].

Уравнение Ланжевена для вектора дипольного момента $\mu(t)$ молекулы типа симметричного волчка, вращающегося в вязкой среде с коэффициентом трения ξ , имеет вид [2,3]

$$\ddot{\mu} + (\xi / I)\dot{\mu} + \Omega^2 \mu - (\Omega^M \cdot \mu)\Omega - (\Omega \cdot \mu)\Omega^z = I^{-1} [\Lambda \times \mu]. \quad (1)$$

Здесь $\Omega = (\omega_x, \omega_y, \omega_z)$ - вектор угловой скорости волчка, причем $|\Omega| = \Omega$, $\Lambda(t)$ - случайный момент сил, обусловленный Гауссовым белым шумом со стороны окружения молекулы. Вектор скорости Ω представляется в виде суммы векторов Ω^z and Ω^M направленных по оси z волчка и вдоль вектора кинетического момента $M = I \cdot \Omega$ [5,6]

$$\Omega = \Omega^z + \Omega^M, \quad (2)$$

причем вектора Ω^z и Ω^M имеют следующие компоненты

$$\Omega^z = \{0, 0, (1 - I_z / I)\omega_z\}, \quad (3)$$

$$\Omega^M = \{\omega_x, \omega_y, I_z \omega_z / I\}. \quad (4)$$

Симметричный волчок в главных осях инерции имеет три отличных от нуля компонента тензора инерции \mathbf{I} , два из которых совпадают, а именно $I = I_x = I_y \neq I_z$. Для твердого тела компоненты угловой скорости $\omega_x(t)$, $\omega_y(t)$, $\omega_z(t)$ выражаются через углы Эйлера $\theta(t)$, $\varphi(t)$, $\psi(t)$ (см. рис.1), связывающие молекулярные оси x,y,z с осями лабораторной системы координат X,Y,Z через следующие кинематические уравнения Эйлера [7]:

$$\omega_x(t) = \dot{\varphi} \sin \theta \sin \psi + \dot{\theta} \cos \psi, \quad (5)$$

$$\omega_y(t) = \dot{\varphi} \sin \theta \cos \psi - \dot{\theta} \sin \psi, \quad (6)$$

$$\omega_z(t) = \dot{\varphi} \cos \theta + \dot{\psi}. \quad (7)$$

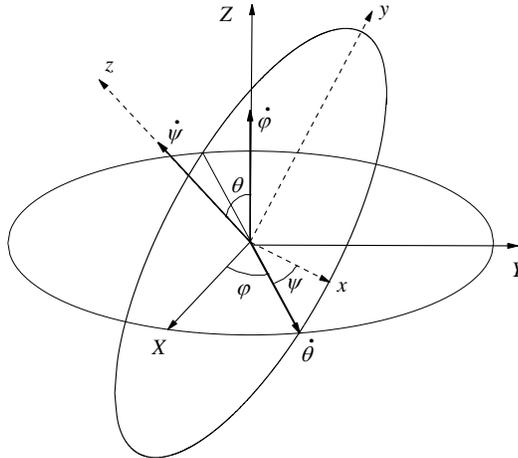


Рисунок 1. Углы Эйлера.

1. Автокорреляционная функция квадрупольного момента

Автокорреляционная функция квадрупольного момента молекулы $\mathbf{Q}(t)$ определяется выражением:

$$G(t) = \langle \text{Sp} \{ \mathbf{Q}(t) \mathbf{Q}(0) \} \rangle, \quad (8)$$

где скобки $\langle (\cdot) \rangle$ означают усреднение по начальным (в момент времени $t=0$) ориентациям $\theta^0, \varphi^0, \psi^0$ и импульса $p_\theta^0, p_\varphi^0, p_\psi^0$ ($p_x^0 = I^{-1} \partial H_0 / \partial \dot{x}^0$, $x = \{\theta^0, \varphi^0, \psi^0\}$), а именно [1]

$$\langle (\cdot) \rangle = Z_0^{-1} \int (\cdot) e^{-H^0/k_B T} d\theta^0 d\varphi^0 d\psi^0 dp_\theta^0 dp_\varphi^0 dp_\psi^0. \quad (9)$$

Здесь $Z_0 = \int e^{-H^0/k_B T} d\theta^0 d\varphi^0 d\psi^0 dp_\theta^0 dp_\varphi^0 dp_\psi^0$ – статистическая сумма, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура,

$$H^0 = \frac{(p_\theta^0)^2}{2I} + \frac{(p_\varphi^0 - p_\psi^0 \cos \theta^0)^2}{2I \sin^2 \theta^0} + \frac{(p_\psi^0)^2}{2I_z} \quad (10)$$

- Гамильтониан свободно вращающейся молекулы.

Квадрупольный момент молекулы $\mathbf{Q}(t)$ представляет собой симметричный тензор второго ранга с нулевым следом, а именно $\text{Sp}\{\mathbf{Q}(t)\}=0$. Квадрупольный момент молекулы $\mathbf{Q}(t)$ можно выразить через тензор поляризуемости молекулы $\mathbf{A}(t)$ [8]:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{A} - \frac{1}{3} \mathbf{E} \text{Sp}\{\mathbf{A}\}$$

$$= \begin{vmatrix} \frac{2}{3} A_{XX} - \frac{1}{3} A_{YY} - \frac{1}{3} A_{ZZ} & A_{XY} & A_{XZ} \\ A_{XY} & \frac{2}{3} A_{YY} - \frac{1}{3} A_{XX} - \frac{1}{3} A_{ZZ} & A_{YZ} \\ A_{XZ} & A_{YZ} & \frac{2}{3} A_{ZZ} - \frac{1}{3} A_{YY} - \frac{1}{3} A_{XX} \end{vmatrix}, \quad (11)$$

где \mathbf{E} - единичная матрица, A_{ij} ($i, j=X, Y, Z$) элементы тензора поляризуемости молекулы в пространственно-фиксированной системе координат X, Y, Z .

След произведения двух матриц удобно представить в виде произведения двух неприводимых сферических тензорных операторов второго ранга, а именно:

$$G(t) = \langle \mathbf{A}^{(2)}(t) \mathbf{A}^{(2)\dagger}(0) \rangle = \sum_{m=-2}^2 \langle A_m^{(2)}(t) A_m^{(2)*}(0) \rangle, \quad (12)$$

где символ \dagger - означает эрмитово сопряжение, оператор $\mathbf{A}^{(2)}$ задается в виде

$$\mathbf{A}^{(2)} = (A_{-2}^{(2)}, A_{-1}^{(2)}, A_0^{(2)}, A_1^{(2)}, A_2^{(2)}), \quad (13)$$

и его компоненты имеют вид

$$A_0^{(2)} = -\frac{1}{\sqrt{6}}(A_{XX} + A_{YY} - 2A_{ZZ}), \quad (14)$$

$$A_{\pm 1}^{(2)} = \mp(A_{XZ} \mp iA_{YZ}), \quad (15)$$

$$A_{\pm 2}^{(2)} = \frac{1}{2}(A_{XX} - A_{YY} \mp 2iA_{XY}). \quad (16)$$

Связь между элементами тензора поляризуемости молекулы $\mathbf{A}^{(2)}(t)$ в пространственно-фиксированной системе координат X, Y, Z и элементами тензора поляризуемости молекулы $\mathbf{a}^{(2)}(t)$ в молекулярно-фиксированной системе координат x, y, z при вращении молекулы задается выражением [9]

$$A_m(t) = \sum_{k=-2}^2 a_k^{(2)} D_{mk}^{(2)*}(t). \quad (17)$$

С учетом этого выражения АКФ, заданное уравнением (12), можно преобразовать к виду:

$$G(t) = \sum_{k, k'=-2}^2 a_k^{(2)} a_{k'}^{(2)*} \langle R_{kk'}(t) \rangle, \quad (18)$$

где компоненты

$$a_0^{(2)} = -\frac{1}{\sqrt{6}}(a_{xx} + a_{yy} - 2a_{zz}), \quad (19)$$

$$a_{\pm 1}^{(2)} = \mp(a_{xz} \mp ia_{yz}), \quad (20)$$

$$a_{\pm 2}^{(2)} = \frac{1}{2}(a_{xx} - a_{yy} \mp 2ia_{xy}) \quad (21)$$

определяются только *структурой молекулы*, а функция

$$R_{kk'}(t) = \sum_{m=-2}^2 D_{mk}^{(2)*}(t) D_{mk'}^{(2)}(0) \quad (22)$$

определяется *характером вращения молекулы*. Здесь $D_{mk}^{(2)}$ - D -функции Вигнера [11].

Для примера рассчитаем АКФ компоненты $A_0(t)$ векторного оператора $\mathbf{A}^{(2)}(t)$ в случае свободно вращающегося симметричного волчка, а именно

$$G_{FR}^{(0)}(t) = \langle A_0(t) A_0(0) \rangle = \sum_{k,k'=-2}^2 a_k^{(2)} a_{k'}^{(2)*} \langle D_{0k}^{(2)*}(t) D_{0k'}^{(2)}(0) \rangle. \quad (23)$$

Заметим, что D -функции Вигнера, входящие в это выражение, имеют явный вид

$$D_{0,0}^{(2)}(\phi, \vartheta, \psi) = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1), \quad (24)$$

$$D_{0,\pm 1}^{(2)}(\phi, \vartheta, \psi) = \pm \sqrt{\frac{3}{2}} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{\mp i \psi}, \quad (25)$$

$$D_{0,\pm 2}^{(2)}(\phi, \vartheta, \psi) = \sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \vartheta e^{\mp 2i \psi} \quad (26)$$

и обладают свойством

$$D_{i,j}^{(2)} = (-1)^{i+j} (D_{-i,-j}^{(2)})^*. \quad (27)$$

АКФ других компонент рассчитываются по аналогии.

2. Динамика направляющих косинусов симметричного волчка

При интерпретации экспериментальных результатов по ориентационной релаксации дипольных молекул в жидкости часто представляет интерес не динамика вектора $\boldsymbol{\mu}(t)$, а временная функция его проекции на некоторую выделенную в пространстве ось. Эта проекция определяется направляющими косинусами между молекулярной и пространственной системами координат. Покажем как от уравнения (1) перейти к уравнению для направляющих косинусов.

Для проекций $\mu_z(t), \Omega_z(t), \Omega_z^M(t), \Omega_z^z(t)$ векторов $\boldsymbol{\mu}(t), \boldsymbol{\Omega}(t), \boldsymbol{\Omega}^M(t), \boldsymbol{\Omega}^z(t)$ на фиксированную в пространстве ось Z справедливы следующие выражения

$$\mu_z(t) = \mu_x r(t) + \mu_y s(t) + \mu_z q(t), \quad (28)$$

$$\Omega_z^M(t) = \dot{\phi}(t) \sin^2 \theta(t) + (I_z / I) (\dot{\phi}(t) \cos \theta(t) + \dot{\psi}(t)) \cos \theta(t) = l, \quad (29)$$

$$\Omega_z^z(t) = (1 - I_z / I) (\dot{\phi}(t) \cos \theta(t) + \dot{\psi}(t)) \cos \theta(t) = bkq(t), \quad (30)$$

$$\Omega_Z(t) = \Omega_Z^M(t) + \Omega_Z^z(t) = l + bkq(t), \quad (31)$$

где $q = \cos\theta$, $r = \sin\theta \sin\psi$ и $s = \sin\theta \cos\psi$ - направляющие косинусы, причем $q^2 + r^2 + s^2 = 1$, $b = I / I_z - 1$,

$$l = \Omega_Z^M = p_\varphi^0 / I, \quad (32)$$

$$k = \Omega_z^M = p_\psi^0 / I, \quad (33)$$

$$\alpha^2 = (\Omega^M)^2 = \Omega^2 - b(b+2)k^2 \quad (34)$$

- интегралы движения симметричного волчка [1].

Проецируя уравнение (1) на ось Z в случае свободного (бесстолкновительного) вращения волчка ($\Lambda(t) = 0$, $\xi = 0$) с учетом (28)-(31), получим:

$$\begin{aligned} & \mu_x \left(\ddot{r}(t) + [\alpha^2 + b(b+2)k^2]r(t) - \omega_x(t)(2bkq(t) + l) \right) \\ & + \mu_y \left(\ddot{s}(t) + [\alpha^2 + b(b+2)k^2]s(t) - \omega_y(t)(2bkq(t) + l) \right) \\ & + \mu_z \left(\ddot{q}(t) + \alpha^2 q(t) - kl \right) = 0. \end{aligned} \quad (35)$$

Поскольку в общем случае (как, например, для случайного симметричного волчка [6]) компоненты вектора μ отличны от нуля, из уравнения (35) имеем систему из трех уравнений для направляющих косинусов. Для решения этой системы также понадобятся компоненты угловой скорости $\omega_x(t)$ и $\omega_y(t)$. Для их нахождения воспользуемся уравнениями Эйлера [7]:

$$\begin{aligned} I\dot{\omega}_x + (I_z - I)\omega_y\omega_z &= 0, \\ I\dot{\omega}_y + (I - I_z)\omega_x\omega_z &= 0, \\ I_z\dot{\omega}_z &= 0, \end{aligned} \quad (36)$$

или

$$\ddot{\omega}_x + \ddot{\omega}_y = -b^2k^2(\omega_x + \omega_y). \quad (37)$$

С учетом начальных значений

$$q(0) = \cos \theta^0, r(0) = \sin \theta^0 \sin \psi^0, s(0) = \sin \theta^0 \cos \psi^0, \quad (38)$$

$$\dot{q}(0) = -I^{-1} p_\theta^0 \sin \theta^0, \quad (39)$$

$$\dot{r}(0) = I^{-1} p_\theta^0 \cos \theta^0 \sin \psi^0 + \left(I_z^{-1} p_\psi^0 - \frac{p_\varphi^0 - p_\psi^0 \cos \theta^0}{I \sin^2 \theta^0} \cos \theta^0 \right) \sin \theta^0 \cos \psi^0, \quad (40)$$

$$\dot{s}(0) = I^{-1} p_\theta^0 \cos \theta^0 \cos \psi^0 - \left(I_z^{-1} p_\psi^0 - \frac{p_\varphi^0 - p_\psi^0 \cos \theta^0}{I \sin^2 \theta^0} \cos \theta^0 \right) \sin \theta^0 \sin \psi^0, \quad (41)$$

$$\omega_x^2(0) + \omega_y^2(0) = \alpha^2 - k^2 = \left(\frac{p_\theta^0}{I} \right)^2 + \left(\frac{p_\varphi^0 - p_\psi^0 \cos \theta^0}{I \sin \theta^0} \right)^2 \quad (42)$$

получаем из (35) и (37) следующие решения:

$$\omega_x(t) = \sqrt{\alpha^2 - k^2} \sin(bkt + \phi'_0), \quad (43)$$

$$\omega_y(t) = \sqrt{\alpha^2 - k^2} \cos(bkt + \phi'_0), \quad (44)$$

$$q(t) = \frac{\sqrt{(\alpha^2 - l^2)(\alpha^2 - k^2)}}{\alpha^2} \sin(\alpha t + \phi_0) + \frac{kl}{\alpha^2}, \quad (45)$$

$$r(t) = \frac{1}{2\alpha^2} \left\{ \sqrt{\alpha^2 - l^2} (\alpha - k) \cos(\alpha t + \phi_0 - bkt - \phi'_0) + (\alpha + k) \sqrt{\alpha^2 - l^2} \cos(\alpha t + \phi_0 + bkt + \phi'_0) + 2l \sqrt{\alpha^2 - k^2} \sin(bkt + \phi'_0) \right\}, \quad (46)$$

$$s(t) = \frac{1}{2\alpha^2} \left\{ \sqrt{\alpha^2 - l^2} (\alpha - k) \sin(\alpha t + \phi_0 - bkt - \phi'_0) - (\alpha + k) \sqrt{\alpha^2 - l^2} \sin(\alpha t + \phi_0 + bkt + \phi'_0) + 2l \sqrt{\alpha^2 - k^2} \cos(bkt + \phi'_0) \right\}, \quad (47)$$

где ϕ_0 и ϕ'_0 – константы интегрирования, определяемые начальными значениями $\{\theta^0, \varphi^0, \psi^0, p_\theta^0, p_\varphi^0, p_\psi^0\}$ через уравнения (38)-(42). Временные зависимости (45)-(47) для направляющих косинусов полностью определяют ориентацию волчка в лабораторной системе координат. Ось симметрии волчка z осуществляет равномерную прецессирует вокруг вектора кинетического момента \mathbf{M} , при этом волчок равномерно вращается вокруг оси симметрии z . Угловые скорости этих

вращений Ω^M и $\omega_z = Ik / I_z$, соответственно. Следует заметить, что $b = -1/2$, $b = 0$, and $b \rightarrow \infty$ соответствуют диску, сферическому волчку и линейной молекуле соответственно.

3. АКФ компоненты $A_0(t)$ тензора поляризуемости молекулы $\mathbf{A}^{(2)}(t)$

Для усреднения вместо начальных условий $\theta^0, \varphi^0, \psi^0$ и $p_\theta^0, p_\varphi^0, p_\psi^0$ будем использовать безразмерные переменные:

$$\rho = \alpha / \eta \quad (0 \leq \rho < \infty), \quad x = k / \alpha \quad (-1 \leq x < 1), \quad \gamma = l / \alpha \quad (-1 \leq \gamma < 1),$$

$$\phi_0 \quad (0 \leq \phi_0 < 2\pi), \quad \phi'_0 \quad (0 \leq \phi'_0 < 2\pi), \quad \varphi_0 = \varphi^0 \quad (0 \leq \varphi_0 < 2\pi).$$

Здесь $\eta = \sqrt{2k_B T / I}$. Якобиан преобразования имеет вид (см. Приложение А)

$$\left| \frac{\partial(\theta^0, \varphi^0, \psi^0, p_\theta^0, p_\varphi^0, p_\psi^0)}{\partial(\varphi_0, \phi_0, \phi'_0, \rho, x, \gamma)} \right| = \rho^2 (2Ik_B T)^{3/2}. \quad (48)$$

Последовательность интегралов при вычислении равновесных средних в уравнении (9) преобразуется к виду

$$\langle (\cdot) \rangle = Z_0^{-1} \int_0^{2\pi} d\varphi^0 \int_0^{2\pi} d\phi_0 \int_0^{2\pi} d\phi'_0 \int_{-1}^1 d\gamma \int_{-1}^1 dx \int_0^\infty (\cdot) \rho^2 e^{-\rho^2(1+bx^2)} d\rho, \quad (49)$$

где гамильтониан и статистическая сумма теперь задаются как

$$H_0 = k_B T \rho^2 (1 + bx^2), \quad (50)$$

$$Z_0 = \int_0^{2\pi} d\varphi^0 \int_0^{2\pi} d\phi_0 \int_0^{2\pi} d\phi'_0 \int_{-1}^1 d\gamma \int_{-1}^1 dx \int_0^\infty \rho^2 e^{-\rho^2(1+bx^2)} d\rho = \frac{8\pi^{7/2}}{(1+b)^{1/2}}. \quad (51)$$

Для членов входящих в выражение для АКФ $G_{FR}^{(0)}(t)$ из уравнения (23) получаем (детали вывода приведены в Приложении Б):

$$\langle D_{00}^{(2)*}(t) D_{00}^{(2)}(0) \rangle = \frac{1}{5} (1+b)^{1/2} (G_1(t) + G_2(t) + G_3(t)), \quad (52)$$

$$\langle D_{01}^{(2)*}(t) D_{01}^{(2)}(0) + D_{0-1}^{(2)*}(t) D_{0-1}^{(2)}(0) \rangle$$

$$= \frac{1}{5} (1+b)^{1/2} (G_4(t) + G_5^+(t) + G_5^-(t) + G_6^+(t) + G_6^-(t)), \quad (53)$$

$$\begin{aligned} & \left\langle D_{02}^{(2)*}(t)D_{02}^{(2)}(0) + D_{0-2}^{(2)*}(t)D_{0-2}^{(2)}(0) \right\rangle \\ &= \frac{1}{5}(1+b)^{1/2} \left(G_7(t) + G_8^+(t) + G_8^-(t) + G_9^+(t) + G_9^-(t) \right), \end{aligned} \quad (54)$$

где

$$G_1(t) = \frac{1}{8} \left(\frac{2b^2 + 21b + 27}{b^2(b+1)^{1/2}} - \frac{12b + 27}{b^{5/2}} \operatorname{arsh}(b^{1/2}) \right), \quad (55)$$

$$G_2(t) = \frac{3}{2} \int_{-1}^1 \frac{(1-x^2)x^2}{(1+bx^2)^{3/2}} \left(1 - \frac{\tau^2}{1+bx^2} \right) e^{-\frac{\tau^2}{2(1+bx^2)}} dx, \quad (56)$$

$$G_3(t) = \frac{3}{8} \int_{-1}^1 \frac{(1-x^2)^2}{(1+bx^2)^{3/2}} \left(1 - \frac{4\tau^2}{(1+bx^2)} \right) e^{-\frac{2\tau^2}{1+bx^2}} dx, \quad (57)$$

$$G_4(t) = \frac{3}{2} \int_{-1}^1 \frac{(1-x^2)x^2}{(1+bx^2)^{3/2}} \left(1 - \frac{b^2x^2\tau^2}{1+bx^2} \right) e^{-\frac{b^2x^2\tau^2}{2(1+bx^2)}} dx, \quad (58)$$

$$G_5^\pm(t) = \frac{1}{4} \int_{-1}^1 \frac{(1 \mp x - 2x^2)}{(1+bx^2)^{3/2}} \left(1 - \frac{(1 \pm bx)^2 \tau^2}{1+bx^2} \right) e^{-\frac{(1 \pm bx)^2 \tau^2}{2(1+bx^2)}} dx, \quad (59)$$

$$G_6^\pm(t) = \frac{1}{4} \int_{-1}^1 \frac{(1-x^2)(1 \pm x)^2}{(1+bx^2)^{3/2}} \left(1 - \frac{(2 \pm bx^2)\tau^2}{1+bx^2} \right) e^{-\frac{(2 \pm bx^2)\tau^2}{2(1+bx^2)}} dx, \quad (60)$$

$$G_7(t) = \frac{3}{8} \int_{-1}^1 \frac{(1-x^2)^2}{(1+bx^2)^{3/2}} \left(1 - \frac{4b^2x^2\tau^2}{1+bx^2} \right) e^{-\frac{2b^2x^2\tau^2}{1+bx^2}} dx, \quad (61)$$

$$G_8^\pm(t) = \frac{1}{4} \int_{-1}^1 \frac{(1-x^2)(1 \pm x)^2}{(1+bx^2)^{3/2}} \left(1 - \frac{(1 \pm 2bx)^2 \tau^2}{1+bx^2} \right) e^{-\frac{(1 \pm 2bx)^2 \tau^2}{2(1+bx^2)}} dx, \quad (62)$$

$$G_9^\pm(t) = \frac{1}{16} \int_{-1}^1 \frac{(1 \pm x)^4}{(1+bx^2)^{3/2}} \left(1 - \frac{4(1 \pm bx)^2 \tau^2}{1+bx^2} \right) e^{-\frac{2(1 \pm bx)^2 \tau^2}{1+bx^2}} dx. \quad (63)$$

Здесь $\tau = t\sqrt{k_B T / I}$. Эти выражения совпадают с результатами, полученными в работе [10] другим более сложным способом.

4. АКФ квадрупольного момента линейной молекулы

Случай шарового волчка получается в пределе $b \rightarrow 0$. Случай линейной молекулы получается в пределе $b \rightarrow \infty$. Переходя к линейной молекуле, получим следующее уравнение:

$$\ddot{q} + p^2 q = 0. \quad (64)$$

Решение этого уравнение имеет вид:

$$q(t) = \frac{\sqrt{p^2 - l^2}}{p} \sin(pt + \phi_0). \quad (65)$$

АКФ квадрупольного момента линейной молекулы вычисляется следующим образом:

$$G_{FR}^L(t) = \langle D_{00}^{(2)*}(t) D_{00}^{(2)}(0) \rangle = Z_0^{-1} \int d\theta^0 d\varphi^0 dp_\theta^0 dp_\varphi^0 D_{00}^{(2)*}(t) D_{00}^{(2)}(0) e^{-H^0/k_B T}. \quad (66)$$

Усреднение в (22) осуществляется по всем возможным начальным значениям обобщенных координат и импульсов.

Для вычисления АКФ перейдем от переменных $\{\theta^0, \varphi^0, p_\theta^0, p_\varphi^0\}$ к переменным $\{p, \varphi_0, l, \phi_0\}$. Учтем также, что подинтегральная функция не зависит от угла φ_0 и $p_\varphi^0 = Il$. Якобиан преобразования равен I^2 . Получим:

$$G_{FR}^L(t) = Z_0^{-1} \int_0^\infty dp \int_{-p}^p dl \int_0^{2\pi} d\phi_0 D_{00}^{(2)*}(t) D_{00}^{(2)}(0) e^{-Ip^2/(2k_B T)}. \quad (67)$$

Запишем выражение для $D_{00}^{(2)*}(t) D_{00}^{(2)}(0)$, опустив все члены, которые после усреднения будут равны нулю (это члены, содержащие начальную фазу ϕ_0 и нечетные степени переменной l):

$$D_{00}^{(2)*}(t)D_{00}^{(2)}(0) = \frac{9}{32} \frac{(p^2 - l^2)^2}{p^4} \cos(2pt) + \frac{1}{16} \left(1 - 3 \frac{l^2}{p^2}\right)^2. \quad (68)$$

Подставляя (31) в (30) и выполняя интегрирование по p и l , получим:

$$G_{FR}^L(t) = 1 + i \frac{3}{4} \left(\frac{2\pi k_B T}{I}\right)^{1/2} t \operatorname{erf}\left(it \left(\frac{2k_B T}{I}\right)^{1/2}\right) e^{-2k_B T t^2 / I}. \quad (69)$$

Легко видеть, что

$$\ddot{G}_{FR}^L(0) = -6k_B T / I. \quad (70)$$

Заключение

Исходя из уравнения Ланжевена для вектора дипольного момента молекулы типа симметричного волчка [5], мы вывели АКФ квадрупольного момента молекул этого типа. Полученные результаты могут быть адаптированы к шаровому волчку и линейной молекуле, что показано на примере линейной молекулы. Метод вывода основан на использовании непреводимых сферических тензорных операторов и является более простым и наглядным по сравнению с ранее использованными методами [10].

Приложение А. Якобиан преобразования координат

Будем использовать для вычисления Якобиана преобразования координат $(\theta^0, \varphi^0, \psi^0, p_\theta^0, p_\varphi^0, p_\psi^0) \rightarrow (\varphi_0, \phi_0, \phi'_0, \rho, x, \gamma)$ следующие уравнения, описывающие связи между новыми и старыми координатами

$$p_\varphi^0 = \eta \rho I \gamma, \quad (71)$$

$$p_\psi^0 = \eta \rho I x, \quad (72)$$

$$p_\theta^0 = I \dot{\theta} = \eta \rho I \sqrt{1 - x^2 - \frac{\left(\gamma - x \left(\sqrt{(1 - \gamma^2)(1 - x^2)} \sin \phi_0 + x \gamma\right)\right)^2}{1 - \left(\sqrt{(1 - \gamma^2)(1 - x^2)} \sin \phi_0 + x \gamma\right)^2}}, \quad (73)$$

$$\varphi^0 = \varphi_0, \quad (74)$$

$$\theta^0 = \arccos \left[\sqrt{(1-\gamma^2)(1-x^2)} \sin \phi_0 + x\gamma \right]. \quad (75)$$

Для нахождения оставшейся зависимости $\psi^0(\phi_0')$ воспользуемся следующими соотношением

$$\begin{aligned} \omega_x(0) &= \sqrt{\alpha^2 - k^2} \sin \phi_0' = \dot{\phi}^0 \sin \theta^0 \sin \psi^0 + \dot{\theta}^0 \cos \psi^0 \\ &= \frac{l - k \cos \theta^0}{\sin \theta^0} \sin \psi^0 + \sqrt{\alpha^2 - k^2 - \left(\frac{l - k \cos \theta^0}{\sin \theta^0} \right)^2} \cos \psi^0, \end{aligned} \quad (76)$$

Отсюда

$$\sin \phi_0' = \frac{\gamma - x \cos \theta^0}{\sqrt{1-x^2} \sin \theta^0} \sin \psi^0 + \sqrt{1 - \left(\frac{\gamma - x \cos \theta^0}{\sqrt{1-x^2} \sin \theta^0} \right)^2} \cos \psi^0. \quad (77)$$

Далее введем обозначение $\cos \lambda$ как

$$\cos \lambda = \frac{\gamma - x \cos \theta^0}{\sqrt{1-x^2} \sin \theta^0}, \quad (78)$$

тогда выражение (77) упростится

$$\sin \phi_0' = \cos \lambda \sin \psi^0 + \sin \lambda \cos \psi^0 = \sin(\psi^0 + \lambda). \quad (79)$$

Отсюда видно, что

$$\psi^0 = \phi_0' - \arccos \frac{\gamma - x \cos \theta^0}{\sqrt{1-x^2} \sin \theta^0} \quad (80)$$

и

$$\dot{\theta}^0 = \sqrt{\alpha^2 - k^2 - \left(\frac{l - k \cos \theta^0}{\sin \theta^0} \right)^2} = \sqrt{\alpha^2 - k^2} \sin \lambda, \quad (81)$$

$$\sin \theta^0 = -\frac{1}{\sqrt{\alpha^2 - k^2} \sin \lambda} \frac{d}{dt} \cos \theta^0. \quad (82)$$

Осуществляя дифференцирование по правилам нахождения Якобиана преобразования координат с учетом соотношений (71)-(75) и (80) получим выражение (48)

Приложение Б. Вычисление АКФ D -функций Вигнера

Перепишем выражение (45) для $q(t) = \cos \mathcal{G}(t)$ в виде

$$q(t) = \kappa \sin(\sqrt{2}\rho\tau + \phi_0) + x\gamma, \quad (83)$$

где $\kappa^2 = (1 - \gamma^2)(1 - x^2)$ и $\tau = t\sqrt{k_B T / I}$. Тогда для функции $D_{00}^{(2)} = (3q^2 - 1) / 2$ имеем

$$D_{00}^{(2)}(t) = \frac{3}{4}\kappa^2 \left(-\cos 2\sqrt{2}\rho\tau \cos 2\phi_0 + \sin 2\sqrt{2}\rho\tau \sin 2\phi_0 \right) + 3x\gamma\kappa \left(\sin \sqrt{2}\rho\tau \cos \phi_0 + \cos \sqrt{2}\rho\tau \sin \phi_0 \right) + \frac{3}{2}x^2\gamma^2 - \frac{1}{2} + \frac{3}{4}\kappa^2, \quad (84)$$

$$D_{00}^{(2)}(0) = -\frac{3}{4}\kappa^2 \cos 2\phi_0 + 3x\gamma\kappa \sin \phi_0 + \frac{3}{2}x^2\gamma^2 - \frac{1}{2} + \frac{3}{4}\kappa^2. \quad (85)$$

Для нахождения АКФ $\langle D_{00}^{(2)*}(t)D_{00}^{(2)}(0) \rangle$ необходимо выполнить последовательность интегрирований (49). Удобно начать с интегрирования по фазе ϕ_0 с учетом ортогонального свойства функций $\cos m\phi_0$ и $\sin m\phi_0$:

$$\int_0^{2\pi} \sin n\phi_0 \cos m\phi_0 d\phi_0 = 0, \quad n, m = 0, 1, 2, \dots \quad (86)$$

Далее преобразуем слагаемые в произведении $D_{00}^{(2)*}(t)D_{00}^{(2)}(0)$ так, чтобы разделить их на не содержащие фазу ϕ_0 и содержащие ее в комбинациях $\sin n\phi_0 \cos m\phi_0$. Последние при усреднении по ϕ_0 занулятся и могут быть отброшены. В результате получим

$$\langle D_{00}^{(2)*}(t)D_{00}^{(2)}(0) \rangle = \frac{1}{5}(1+b)^{1/2} (G_1(t) + G_2(t) + G_3(t)), \quad (87)$$

где

$$G_1(t) = \frac{5}{16(1+b)^{1/2}} \left\langle \left(6x^2\gamma^2 - 2 + 3(1-x^2)(1-\gamma^2) \right)^2 \right\rangle, \quad (88)$$

$$G_2(t) = \frac{45}{2(1+b)^{1/2}} \left\langle x^2\gamma^2(1-x^2)(1-\gamma^2) \cos \sqrt{2}\rho\tau \right\rangle, \quad (89)$$

$$G_3(\tau) = \frac{45}{32(1+b)^{1/2}} \langle (1-x^2)^2 (1-\gamma^2)^2 \cos 2\sqrt{2}\rho\tau \rangle. \quad (90)$$

Интегрируя по формуле (49), получим выражения (55)-(57).

Аналогичным образом вычисляются функции (53) и (54):

$$\langle D_{01}^{(2)*}(t) D_{01}^{(2)}(0) + D_{0-1}^{(2)*}(t) D_{0-1}^{(2)}(0) \rangle = 3 \langle q(t)q(0)(r(t)r(0) + s(t)s(0)) \rangle, \quad (91)$$

$$\begin{aligned} & \langle D_{02}^{(2)*}(t) D_{02}^{(2)}(0) + D_{0-2}^{(2)*}(t) D_{0-2}^{(2)}(0) \rangle \\ &= \frac{3}{4} \langle (r(t)r(0) + s(t)s(0))^2 - (r(t)s(0) - s(t)r(0))^2 \rangle, \end{aligned} \quad (92)$$

где

$$\begin{aligned} r(t) &= \frac{1}{2} \sqrt{1-\gamma^2} (1-x) \cos((1-bx)\sqrt{2}\rho\tau + \phi_0 - \phi'_0) \\ &+ \frac{1}{2} \sqrt{1-\gamma^2} (1+x) \cos((1+bx)\sqrt{2}\rho\tau + \phi_0 + \phi'_0) + \gamma \sqrt{1-x^2} \sin(bx\sqrt{2}\rho\tau + \phi'_0), \end{aligned} \quad (93)$$

$$\begin{aligned} s(t) &= \frac{1}{2} \sqrt{1-\gamma^2} (1-x) \sin((1-bx)\sqrt{2}\rho\tau + \phi_0 - \phi'_0) \\ &- \frac{1}{2} \sqrt{1-\gamma^2} (1+x) \sin((1+bx)\sqrt{2}\rho\tau + \phi_0 + \phi'_0) + \gamma \sqrt{1-x^2} \cos(bx\sqrt{2}\rho\tau + \phi'_0). \end{aligned} \quad (94)$$

Литература

1. V.I. Gaiduk, Yu.P. Kalmykov. Dielectric relaxation and molecular motion in polar fluids: dynamic and kinetic approaches. // J. Mol. Liquids. 1987. Vol. 34. No. 1-3. P. 1-222. DOI: [https://doi.org/10.1016/0167-7322\(87\)80047-8](https://doi.org/10.1016/0167-7322(87)80047-8)
2. R.E.D. Mc Clung. On the extended rotational diffusion models for molecular orientation in fluids. // Adv. Mol. Relaxation and Interaction Processes. 1977. Vol. 10. P. 83-171. DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-4487\(77\)80001-0](https://doi.org/10.1016/0378-4487(77)80001-0)
3. A Morita, J H Calderwood, S Walker. Free rotational models for far-infrared absorptions of linear and symmetrical-top molecules dissolved in inert solvents. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1976. Vol. 9, P. 2485-2498. DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/9/17/009>

4. У. Коффи, М. Ивенс, П. Григолини. Молекулярная диффузия и спектры (пер. с англ.). М.: Мир. 1987. 384 с.
5. W.T. Coffey, Yu.P. Kalmykov. The Langevin equation for the dipole vector of symmetric top molecules. // J. Mol. Liquids. 1991. Vol. 49. P. 79-85.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0167-7322\(91\)80066-D](https://doi.org/10.1016/0167-7322(91)80066-D)
6. Yu.P. Kalmykov, S.V. Titov, W.T. Coffey, M. Zarifakis. Langevin equation for the dipole vector of an accidental symmetric top molecule. // J. Mol. Liquids. 2019. Vol. 289. P. 111123 (5 pages). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111123>
7. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. Т.1. Механика. М.: Наука. 1988. 216 с.
8. М.А. Ельяшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия. Изд. 2-е – М.: Эдиториал УРСС. 2001. 896 с.
9. R.N. Zare. Angular Momentum. Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics, N.Y.: John Wiley and Sons. 1988. 368 p.
10. A.G. St.Pierre, W.A. Steel. Time Correlations and Conditional Distribution Functions for Classical Ensembles of Free Rotors. // Phys. Rev. 1969. Vol. 184. No. 1. P. 172-186. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.184.172>
11. Д.А. Варшалович, А.Н. Москалёв, В.К. Херсонский. Квантовая теория углового момента. Л.: Наука. 1975. 439 с.

Для цитирования:

С.В.Титов, К.Д.Казаринов, А.С.Титов, Ю.П.Калмыков. Автокорреляционная функция квадрупольного момента молекулы типа симметричного волчка: метод векторного уравнения Ланжевена. Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]. 2019. № 10. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/oct19/6/text.pdf>
DOI 10.30898/1684-1719.2019.10.6