А.В.Мокшин, Р.М.Юльметьев, Р.М.Хуснутдинов

# РЕЛАКСАЦИОННЫЕ МАСШТАБЫ И МЕРА НЕМАРКОВОСТИ

Изучение свойств, зависящих от времени, в системах взаимодействующих частиц, подобных тем, что встречаются в физике конденсированного состояния, основано на концепциях неравновесной статистической механики. Здесь ключевую роль играют так называемые временные корреляционные функции (ВКФ). Как известно, каждая ВКФ описывает некоторый определенный релаксационный процесс. Характеристикой этого процесса является время релаксации $\tau$. Изначально временем релаксации называлась величина, которая показывает, за какой промежуток времени ВКФ уменьшится в $e$ раз. Так, например, если ВКФ релаксирует согласно обычному экспоненциальному закону, то ее время релаксации будет равным:

$$\tau = \int_0^\infty dt F(t). \tag{1}$$

Несмотря на то, что в реальных физических системах экспоненциальный характер релаксации процессов является лишь единичным, частным случаем, здесь для определения $\tau$, как правило, также используется выражение (1). Дело в том, что определенное таким образом время релаксации, во-первых, непосредственно можно получить из экспериментов по рассеянию. Так, например, время релаксации ВКФ флуктуаций локальной плотности можно найти, зная значения динамического структурного фактора на нулевой частоте $S(k, \omega = 0)$:

$$\tau(k) = \frac{\pi S(k, \omega = 0)}{S(k)}. \tag{2}$$

А, во-вторых, определенное таким образом время релаксации ВКФ различных потоков пропорционально соответствующим коэффициентам переноса $\rho$, которые определяют дальневременные свойства изучаемых релаксационных процессов:

$$\rho \propto \int_0^\infty dt F_\rho(t). \tag{3}$$

Тем не менее, существуют и другие определения времени релаксации. Например, Эгельстаф и Глэйзер [1] предложили следующее выражение:

$$\tau = \frac{\int_0^\infty t F(t) dt}{\int_0^\infty F(t) dt}. \tag{4}$$

Некоторые интересные соображения по поводу определения релаксационных масштабов можно найти в работе [2].

Здесь можно выделить следующую специфику. Несмотря на то, что функции памяти являются обычными ВКФ, описывающими соответствующие релаксационные процессы, каждая функция памяти старшего порядка $M_{n+1}(t)$ характеризует эффекты памяти для функции младшего порядка $M_n(t)$. Тогда, зная релаксационные масштабы этих ВКФ, можно количественно оценить эффекты памяти для процесса, описываемого функцией $M_n(t)$, через величину

$$\varepsilon_n = \frac{\tau_n}{\tau_{n+1}}, n = 0,1,2... \qquad (5)$$

Параметр немарковости $\varepsilon_n$ был впервые предложен в работе [3]. Если индекс $n$ относится к уровню иерархии Цванцига-Мори (порядок функции памяти), то $\tau_n$ – есть время релаксации функции $M_n(t)$, а выражение (5) определяет "спектр параметра немарковости" для всей иерархии.

Из выражения (5) видно, что параметр $\varepsilon_n$ является безразмерной величиной, так как он определяется из сопоставления временных масштабов некоторой ВКФ и ее памяти. Следовательно, параметр может принимать только неотрицательные значения, $\varepsilon_n \in [0,+\infty]$.

В зависимости от величины параметра $\varepsilon_n$ каждый конкретный рассматриваемый релаксационный процесс будет соответствовать одному из трех случаев. А именно, процесс является марковским, если $\varepsilon_n \to \infty$. В этом случае время релаксации исходной ВКФ гораздо больше временного масштаба памяти, $\tau_n >> \tau_{n+1}$. Случай, когда временные масштабы $\tau_n$ и $\tau_{n+1}$ - соизмеримы, соответствует немарковскому процессу с $\varepsilon_n$ ~1. И, наконец, можно выделить также некоторую условную промежуточную область, соответствующую квазимарковским процессам с $\varepsilon_n > 1$.

Параметр немарковости (5) связан непосредственно с ВКФ $M_n(t)$, эффекты памяти которой он характеризует. В такой формулировке он может быть определен для любого релаксационного процесса, для которого известна ВКФ. В зависимости от этой ВКФ параметр может также приобретать некоторые дополнительные интересные свойства. Так, например, при выборе в качестве исходной ВКФ автокорреляционной функции скорости частиц в жидкости параметр $\varepsilon_0$ также является мерой неупорядоченности среды, обнаруживая тем самым пересечение таких понятий, как "марковость" и "хаотичность".

Определение параметра немарковости связано с временным затуханием некоторой исходной временной корреляционной функции $M_n(t)$ и ее функции памяти $M_{n+1}(t)$, а именно, с начальными значениями соответствующих

Лаплас-образов. Другими словами, параметр $\varepsilon_n$ можно также найти, зная частотные спектры соответствующих ВКФ, так как времена релаксации

$$\tau_n = \operatorname{Re}\lim_{s\to 0} \tilde{M}_n(s), \quad \tilde{M}_n(s) = \int_0^\infty dt M_n(t) e^{-st}, \tag{6}$$

$$\tau_{n+1} = \operatorname{Re}\lim_{s\to 0} \tilde{M}_{n+1}(s), \quad \tilde{M}_{n+1}(s) = \int_0^\infty dt M_{n+1}(t) e^{-st},$$

что бывает полезным при анализе экспериментальных спектров рассеяния.

Спектр параметра немарковости $\varepsilon_n$ при $n > 0$ можно также выразить через главные частотные релаксационные параметры $\Omega_1^2, \Omega_2^2, \Omega_3^2, \ldots$ (коэффициенты Мори, статические корреляционные функции) в общем виде следующим образом:

$$\varepsilon_n = \begin{cases} \dfrac{\Omega_2^4 \Omega_4^4 \ldots \Omega_{n+1}^2}{\Omega_1^4 \Omega_3^4 \ldots \Omega_n^4} \tau_0^{-2}, n = 1, 3, \ldots, \\ \dfrac{\Omega_1^4 \Omega_3^4 \ldots \Omega_{n+1}^2}{\Omega_2^4 \Omega_4^4 \ldots \Omega_n^4} \tau_0^{2}, n = 2, 4, \ldots \end{cases} \tag{7}$$

Попытки ввести параметр, позволяющий оценивать эффекты памяти в различных релаксационных процессах, наблюдаются у многих авторов [1, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12]. Введенные в этих работах параметры были получены на основе самых разнообразных физических соображений и вычисляются с помощью разных формул. Пожалуй, наиболее близкая к (5) (при n = 0) мера памяти была предложена Эгельстаффом в работе [1]. Можно также отметить фрактальный показатель $\nu \in (0,1)$, предложенный в работе [12] для количественной оценки эффектов памяти. Величина $\nu$ была получена дробным интегрированием при интерполяции решений интегро-дифференциальных уравнений вида:

$$\frac{dM_n(t)}{dt} = -\Omega_{n+1}^2 \int_0^t d\tau M_{n+1}(\tau) M_n(t-\tau), \quad n = 0, 1, 2, \ldots$$

в марковском и немарковском пределах. Однако тот факт, что показатель $\nu$ извлекается из подгоночных процедур и не имеет определенного выражения для вычисления, значительно сужает область его применения в физических задачах. Другим критерием, характеризующим структурную память, является так называемое число Дебораха (Deborah number) $D_e$ (см., например, [13]). Данное число характеризует вязкоупругие свойства материалов. Так, например, если упругие (твердые) тела помнят свое изначальное состояние (форму) перед некоторой деформацией, то жидкости сразу же после воздействия забывают. Вязкоупругие материалы занимают промежуточное положение между этими предельными ситуациями: внешняя работа, направленная на деформацию материала, переходит в энергию упругости, и происходит диссипация в тепло. Энергия упругости полностью переходит в кинетическую энергию за некоторое время $\lambda$, за которое материал забывает свое начальное состояние. Для абсолютно упругих тел $\lambda = \infty$, а для вязких жидкостей $\lambda = 0$. Вязкоупругие материалы, которые обладают одновременно и упругими, и вязкостными свойствами, имеют времена $0 < \lambda < \infty$. Для оценки памяти характеристическое время $\lambda$ сравнивают с временным масштабом потока, $\frac{L}{U}$:

$$D_e = \frac{\lambda U}{L}, \tag{8}$$

где $U$ и $L$ являются характеристическими скоростью и длиной, соответственно. Аналогия величины $D_e$ с параметром немарковости для ВКФ тензора натяжений, интеграл от которой пропорционален коэффициенту сдвиговой вязкости, представляется вполне очевидной.

Учитывая выражения (6) и определение ВКФ $M_n(t) = \frac{\left\langle A_n^* A_n(t) \right\rangle}{\left\langle |A_n|^2 \right\rangle} = \frac{\left\langle A_n^*(0) e^{iL_{22}t} A_n(0) \right\rangle}{\left\langle |A_n(0)|^2 \right\rangle}$, $F(t) = M_0(t)$, при $n = 0$, получаем

$$\varepsilon_0 = \Omega_1^2 \frac{\mathrm{Re}\lim_{s\to 0} \left\langle A_0^* \left| \frac{1}{iL_{22}^0 - s} \right| A_0 \right\rangle}{\mathrm{Re}\lim_{s\to 0} \left\langle A_1^* \left| \frac{1}{iL_{22}^1 - s} \right| A_1 \right\rangle}. \tag{9}$$

Таким образом, параметр немарковости $\varepsilon_0$ пропорционален первому частотному параметру $\Omega_1^2$ и определяется только через статические характеристики.

На основе выражения (5) параметр немарковости может быть обобщен для частотно-зависящего случая

$$\varepsilon_n(\omega) = \left\{ \frac{\mu_n(\omega)}{\mu_{n+1}(\omega)} \right\}^{\frac{1}{2}}. \tag{10}$$

Здесь $n = 0, 1, 2, 3\ldots$ и $\mu_n(\omega)$ является спектром мощности n-го релаксационного уровня

$$\mu_n(\omega) = \left[ \mathrm{Re} \int_0^\infty dt e^{i\omega t} M_n(t) \right]^2. \tag{11}$$

Выберем в качестве исходной функции $M_0(t)$ ВКФ флуктуаций плотности $\tilde{F}(k, \omega)$. Представим Лаплас-образы этой функции и ее функции памяти в виде:

$$\tilde{F}(k,\omega) = F'(k,\omega) + iF''(k,\omega)$$
$$\tilde{M}_1(k,\omega) = M_1'(k,\omega) + iM_1''(k,\omega) \qquad (12)$$

где $F'$ и $M_1'$, $F''$ и $M_1''$ – действительные и мнимые части соответствующих ВКФ. Тогда спектры мощности (11) можно записать как

$$\mu_0(k,\omega) = F'^2(k,\omega), \qquad (13a)$$

$$\mu_1(k,\omega) = M_1'^2(k,\omega) = \frac{F'^2(k,\omega)}{\Omega_1^4(k)\left[F'^2(k,\omega) + F''^2(k,\omega)\right]^2}. \qquad (13b)$$

Следовательно, параметр немарковости $\varepsilon_0(k,\omega) = \left[\mu_0(k,\omega)/\mu_1(k,\omega)\right]^{\frac{1}{2}}$ определяется только функцией $\tilde{F}(k,\omega)$ и первым частотным релаксационным параметром $\Omega_1^2(k)$. Тогда параметр $\varepsilon_0(k)$ может быть найден непосредственно из экспериментальных данных:

$$\varepsilon_0(k) = \Omega_1^2(k)\left[\frac{\pi S(k,\omega=0)}{S(k)}\right]^2. \qquad (14)$$

Обобщение, введенное с уравнениями (10) и (11), может ассоциироваться с некоторыми подобного рода методами обобщенной гидродинамики (так, например, введение частотно-зависящих коэффициентов переноса [14]). Оно фактически позволяет количественно оценивать эффекты памяти по всей области частот и отслеживать характер изменения марковости (немарковости) для исследуемого релаксационного процесса с характерным временным масштабом $t' = 2\pi/\omega$. Из уравнений (5), (10) и (11) видно, что параметр $\varepsilon_n$ является лишь предельным случаем частотно-зависимого параметра $\varepsilon_n(\omega)$:

$$\varepsilon_n = \lim_{\omega\to 0}\varepsilon_n(\omega), \qquad (15)$$

где индекс $n$ указывает на рассматриваемый релаксационный уровень.

Настоящая работа поддержана грантами: МО РФ № Е 02-3.1-538, РГНФ № 03-06-00218а, РФФИ № 02-02-16146, № 03-02-96250.

## Литература

[1] Egelstaff P.A. Properties of collective modes in fluids: Methoclology / P.A. Egelstaff, W. Claser / / Phys. Rev. A. 1985. Vol.31, №6. P.3802-3811.

[2] Costa I.V.L. The Fluctuation-Dissipation Theorem fails for fast superdiffusion / I.V.L. Costa, R. Morgado, M.V.B.T. Lima, F.A. Oliveira / / Europhys. Lett. 2003. Vol.63, №2. P.173-179.

[3] Shurygin V.Yu. Physical criterion of the degree of non-Markovity of relaxation processes in liquids / V.Yu. Shurygin, R.M. Yulmetyev and V.V. Vorobjev / / Phys. Lett. 1990. Vol.A148, №3-4. P.199-203.

[4] Brinati J.R., Mizrahi S.S., PIataveria G.A. / / Phys. Rev. 1994, Vol.50. P.3304.

[5] Brinati J.R., Mizrahi S.S., Prataveria G.A. / / Phys. Rev. 1997. Vol.52. P.2804.

[6] Fulinski A. Non-Markovian Character of Ionic Current Fluctuations in Membrane Channels / A. Fulinski, Z. Crzywna, I. Mellor, Z. Siwy, P.N. Usherwood / / Phys. Rev. E. 1998. Vol.58 P.919.

[7] Hanggi P. Colored Noise in Dynamical Systems: Advances in Chemical Physics / P. Hanggi, P. Jung; Edited by I. Prigogin and S. A. Rice. New York: Wiley, 1995. P. 239-326.

[8] Oerding K., Cornell S.J., Bray A.J. / / Phys. Rev. E. 1997. Vol.56. P.R25.

[9] Oerding K. Global persistence in directed percolation / K. Oerding, F. Van Wijland / / J. Phys. A. 1998. Vol.31, №34. P.7011-7021.

[10] Teichler H. / / Phys. Rev. E. 1996. Vol.76.-P.62.

[11] Hanggi P. Memory Index of First-Passage Time: A Simple Measure of Non-Markovian Character / P. Hanggi, P. Talkner / / Phys. Rev. Lett. 1983.Vol.51 P.2242-2245.

[12] Stanislavsky A.A. Memory effects and macroscopic manifestation of randomness / A.A. Stanislavsky / / Phys. Rev. E. 2000. Vol.61, №5. P.4752-4759.

[13] Reiner M. The Deborah number / M. Reiner / / Physics today. 1964. P.42.

[14] Balucani U. Dynamics of the liquid state / U. Balucani, M. Zoppi.-Oxford: Clarendon Press, 1994. P. 352.