

С 326

№/IX-67

П-757

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна.

P4 - 4502



ЛАБОРАТОРИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

В.Б.Приезжев

К ТЕОРИИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ
В ЖИДКОСТИ

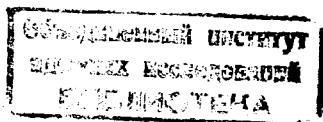
1969

P4 - 4502

В.Б.Приезhev

К ТЕОРИИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ
В ЖИДКОСТИ

Направлено в "Украинский физический журнал"



1. Введение

Эксперименты по рассеянию медленных нейтронов показывают, что имеется значительное сходство между свойствами жидкости и поликристалла при температурах, близких к точке плавления. В частности, обнаруживается совпадение качественных особенностей дисперсионных кривых жидкости и поликристалла в области значений волнового числа, соответствующей первым зонам Бриллюэна. Это дает основание для попыток описания высокочастотных возбуждений в жидкости с помощью квазикристаллических моделей. Так, например, в работе ^{/1/} используется представление о жидкости вблизи точки плавления как о сильно разупорядоченном кристалле, в котором положения равновесия колеблющихся атомов описываются парной корреляционной функцией. Колебания атомов считаются гармоническими. Оказывается, однако, что при расчете зависимости частоты коротковолновых фононов от волнового числа такой подход встречает серьезные трудности, связанные с необходимостью учесть сильную корреляцию на малых межуатомных расстояниях. Другими словами, если положения равновесия пары атомов находятся на расстоянии, близком к радиусу твердой сферы, характер их движения становится существенно ангармоническим.

В динамической теории кристаллической решетки развит метод, позволяющий учесть ангармонические эффекты высших порядков, при этом частоты колебаний решетки определяются самосогласованным образом /2/. В настоящей работе этот метод используется для изучения высокочастотных колебаний в простых жидкостях при температурах, близких к температуре плавления.

В разделе 2 выводится выражение для частоты элементарных возбуждений в зависимости от волнового числа. В разделе 3 описана схема численных расчетов и приведены результаты вычислений для жидкого аргона.

2. Псевдогармоническое приближение

Принимая во внимание только парные взаимодействия между частицами, рассмотрим систему с гамильтонианом

$$H = \sum_i \frac{\vec{P}_i^2}{2m} + \sum_{i>j} \phi(\vec{R}_i - \vec{R}_j), \quad (1)$$

где \vec{P}_i , \vec{R}_i - импульс и координата атома с индексом i , m - масса атома.

Мы не будем рассматривать диффузионное движение, характерное время которого (10^{-12} сек) много больше периода колебаний частиц около положений равновесия. Сами положения равновесия будем считать неподвижными и распределенными с плотностью $g(\vec{R})$. Парную корреляционную функцию $g(\vec{R})$ определим в соответствии с этим как

$$\langle \sum_{i>j} \delta(\vec{R} - \vec{R}_i^0 + \vec{R}_j^0) \rangle. \quad (2)$$

В отличие от кристалла, где положения равновесия постоянны для всех систем ансамбля, усреднение в (2) производится по ансамблю со случайным распределением \vec{R}_i^0 .

Вводя оператор плотности импульса $\vec{\Pi}(\vec{R})$, перепишем гамильтониан (1) в виде

$$H = \int d\vec{R} \frac{\vec{\Pi}^2(\vec{R})}{2\rho} + \int d\vec{R} \sum_{i>j} \delta(\vec{R} - \vec{R}_i^0 + \vec{R}_j^0) \phi(\vec{R} + \vec{u}_{ij}^0). \quad (3)$$

Здесь \vec{u}_{ij}^0 - оператор относительного смещения атомов из положений равновесия, для которых $\vec{R}_i^0 - \vec{R}_j^0 = \vec{R}$. Производя усреднение в указанном смысле, получим

$$H = \int d\vec{R} \frac{\vec{\Pi}^2(\vec{R})}{2\rho} + \int d\vec{R} g(\vec{R}) \phi(\vec{R} + \vec{u}(\vec{R})). \quad (4)$$

Оператор $\vec{u}(\vec{R})$ определяет поле смещений в точке \vec{R} . Выполняя фурье-преобразование потенциала $\phi(\vec{R})$, второй член в (4) удобно записать в виде

$$\int d\vec{R} g(\vec{R}) \int d\vec{q} e^{i\vec{q}\vec{R}} e^{i\vec{q}\{\vec{u}(\vec{0}) - \vec{u}(\vec{R})\}} \phi(\vec{q}). \quad (5)$$

Для изучения высокочастотных возбуждений в системе воспользуемся методом двухвременных термодинамических функций Грина /3/. Рассмотрим функции Грина

$$G^{a\beta}(\vec{R}, t) = \langle\langle u^a(\vec{0}, t); u^\beta(\vec{R}, 0) \rangle\rangle, \quad (6)$$

$$G_s^{a\beta}(t) = \langle\langle u^a(\vec{0}, t); u^\beta(\vec{0}, 0) \rangle\rangle,$$

где $u^a(\vec{R}, t)$ - гайзенберговское представление оператора смещения $u^a(\vec{R})$ с гамильтонианом (1). Принимая во внимание коммутационные соотношения

$$[u^\alpha(\vec{x}, t), \Pi^\beta(\vec{x}', t)] = i \delta(\vec{x} - \vec{x}') \delta^{\alpha\beta}, \quad (7)$$

получим уравнения движения для операторов $u^\alpha(0, t)$ и $\Pi^\alpha(0, t)$, полагая для простоты, что $\rho = 1$:

$$i \frac{d}{dt} u^\alpha(0, t) = i \Pi^\alpha(0, t),$$

$$i \frac{d}{dt} i \Pi^\alpha(0, t) = \int d\vec{R} g(\vec{R}) \int d\vec{q} \phi(\vec{q}) e^{i\vec{q}\vec{R}} i q^\alpha e^{i\vec{q}(\vec{u}(0) - \vec{u}(\vec{R}))} \quad (8)$$

Уравнения для функций Грина (6) с учетом (8) получим в виде

$$i^2 \frac{d^2}{dt^2} G^{\alpha\beta}(\vec{R}, t) = \int d\vec{R}' g(\vec{R}') \int d\vec{q} \phi(\vec{q}) i q^\alpha e^{i\vec{q}\vec{R}'} \times \\ \times \langle\langle e^{i\vec{q}(\vec{u}(0) - \vec{u}(\vec{R}'))} ; u^\beta(\vec{R}, 0) \rangle\rangle, \quad (9a)$$

$$i^2 \frac{d^2}{dt^2} G^{\alpha\beta} = \delta^{\alpha\beta} \delta(t) + \int d\vec{R} g(\vec{R}) \int d\vec{q} \phi(\vec{q}) i q^\alpha e^{i\vec{q}\vec{R}} \times \\ \times \langle\langle e^{i\vec{q}(\vec{u}(0) - \vec{u}(\vec{R}))} ; u^\beta(0, 0) \rangle\rangle. \quad (9b)$$

Разложим экспоненты в левых частях уравнений (9) в ряд и произведем расщепление многочастичных функций Грина согласно псевдогармоническому приближению ^{/2/}

$$\langle\langle u_1 \dots u_n ; u^\beta(\vec{R}, t) \rangle\rangle = \sum_{j=1}^n \langle\langle u_j ; u^\beta(\vec{R}, t) \rangle\rangle \langle\langle \prod_{i \neq j} u_i \rangle\rangle. \quad (10)$$

Подставляя (10) в (9), получим систему уравнений для функций Грина

$$i^2 \frac{d^2}{dt^2} G^{\alpha\beta}(\vec{R}, t) = \int d\vec{R}' \Phi^{\alpha\gamma}(\vec{R}') G^{\gamma\beta}(\vec{R}' - \vec{R}) d\vec{R}' - \\ - \int d\vec{R}' \Phi^{\alpha\gamma}(\vec{R}') G^{\gamma\beta}(\vec{R}) + \Phi^{\alpha\gamma}(\vec{R}) G^{\gamma\beta}; \quad (11a)$$

$$i^2 \frac{d^2}{dt^2} G^{\alpha\beta}(t) = \delta^{\alpha\beta} \delta(t) + \int d\vec{R} \Phi^{\alpha\gamma}(\vec{R}) G^{\gamma\beta}(\vec{R}) - \int d\vec{R} \Phi^{\alpha\gamma}(\vec{R}) G^{\gamma\beta}(t). \quad (11b)$$

Здесь введены псевдогармонические силовые постоянные

$$\Phi^{\alpha\beta}(\vec{R}) = g(\vec{R}) \int d\vec{q} \phi(\vec{q}) q^\alpha q^\beta e^{i\vec{q}\vec{R}} \langle\langle e^{i\vec{q}(\vec{u}(0) - \vec{u}(\vec{R}))} \rangle\rangle. \quad (12)$$

В это выражение входит корреляционная функция, которую в псевдогармоническом приближении можно представить в виде (см., например, ^{/4/}

$$\langle\langle e^{i\vec{q}(\vec{u}(0) - \vec{u}(\vec{R}))} \rangle\rangle = \frac{-q^2 \langle u^2(0) \rangle}{e} \frac{q^\alpha q^\beta \langle u^\alpha(0) u^\beta(\vec{R}) \rangle}{e} = \\ = \frac{-q^2 \langle u^2(0) \rangle}{e} \frac{q^\alpha q^\beta \ell^\alpha \ell^\beta \langle u(0) u(\vec{R}) \rangle}{e}. \quad (13)$$

ℓ^α - направляющие косинусы вектора \vec{R} , $\langle \dots \rangle_\ell$ - продольная часть корреляционной функции. Последнее равенство в (13) справедливо в предположении полной изотропности системы и пренебрежении поперечными корреляциями.

В дальнейшем удобно перейти к фурье-представлениям функций Грина $G^{\alpha\beta}(\vec{R}, t)$ и функций $\Phi^{\alpha\beta}(\vec{R})$:

$$G^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega) = \iint e^{i\vec{Q}\vec{R}} e^{i\omega t} G^{\alpha\beta}(\vec{R}, t) d\vec{R} dt, \quad (14) \\ \Phi^{\alpha\beta}(\vec{Q}) = \int e^{i\vec{Q}\vec{R}} \Phi^{\alpha\beta}(\vec{R}) d\vec{R},$$

уравнения для которых находим с помощью (11).

$$\omega^2 G^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega) = \Phi^{\alpha\gamma}(\vec{Q}) G^{\gamma\beta}(\vec{Q}, \omega) + \Phi^{\alpha\gamma}(\vec{Q}) G_s^{\gamma\beta}(\omega) - \Phi^{\alpha\gamma}(0) G^{\gamma\beta}(\vec{Q}, \omega), \quad (15a)$$

$$\omega^2 G_s^{\alpha\beta}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} \Phi^{\alpha\gamma}(0) G_s^{\gamma\beta}(\omega). \quad (15b)$$

При получении (15b) используется приближение независимых осцилляторов, что соответствует пренебрежению вторым членом в правой части (11b).

Для решения полученной системы линейных уравнений введем функцию

$$G^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega) = G_s(\omega) \delta^{\alpha\beta} + G^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega), \quad (16)$$

уравнение для которой следует из (15):

$$\omega^2 G^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega) = \delta^{\alpha\beta} + G^{\alpha\gamma}(\vec{Q}, \omega) [\Phi^{\gamma\beta}(\vec{Q}) - \Phi^{\gamma\beta}(0)]. \quad (17)$$

Принимая во внимание изотропность рассматриваемой системы, можно представить функции Грина и силовые постоянные в виде продольных и поперечных составляющих

$$G^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega) = G_\ell t^\alpha t^\beta + G_t (\delta^{\alpha\beta} - t^\alpha t^\beta), \quad (18)$$

$$\Phi^{\alpha\beta}(\vec{R}) = \Phi_\ell \ell^\alpha \ell^\beta + \Phi_t (\delta^{\alpha\beta} - \ell^\alpha \ell^\beta).$$

где t и ℓ — направляющие косинусы векторов \vec{Q} и \vec{R} . Определяя частоты элементарных возбуждений как полюса функции G^* и пользуясь выражениями (14), (17), (18) для продольной и поперечной ветви возбуждений, получим окончательно:

$$\omega_\ell^2(\vec{Q}) = 2\pi \int dR R^2 \int_{-1}^1 d\mu \Phi_\ell(R) \mu^2 (1 - \cos QR\mu), \quad (19)$$

$$\omega_t^2(\vec{Q}) = \pi \int dR R^2 \int_{-1}^1 d\mu \Phi_t(R) (1 - \mu^2) (1 - \cos QR\mu). \quad (20)$$

В гармоническом приближении эти выражения переходят в соответствующие формулы работы /1/.

Силовые постоянные в (19) и (20) должны быть определены самоогласованным образом, т.е. корреляционные функции в (12) должны вычисляться с учетом дисперсионной зависимости $\omega_\ell^2(\vec{Q})$ и $\omega_t^2(\vec{Q})$.

Согласно спектральной теореме, получим

$$\langle u(0) u(\vec{R}) \rangle_\ell = \frac{1}{2\pi} \int e^{-i\vec{Q}\vec{R}} \langle u(0) u(\vec{R}) \rangle_\ell d\vec{Q} = \frac{1}{2\pi} \iint d\vec{Q} d\omega \frac{[-2\text{Im} G^{\alpha\alpha}(\vec{Q}, \omega + i\epsilon)]}{e^{\frac{\omega}{\theta}} - 1} = \frac{1}{4\pi} \int d\vec{Q} e^{-i\vec{Q}\vec{R}} \left[\frac{t^\alpha t^\alpha}{\omega_\ell} \frac{1}{e^{\frac{\omega}{\theta}} - 1} + \frac{1 - t^\alpha t^\alpha}{\omega_t (e^{\frac{\omega}{\theta}} - 1)} \right]. \quad (21)$$

В случае высоких температур $\theta \gg \omega_\ell > \omega_t$,

$$\langle u(0) u(\vec{R}) \rangle_\ell \approx \frac{1}{2} \int_{-1}^1 dQ d\mu \cos(QR\mu) Q^2 \left[\frac{\mu^2 \theta}{\omega_\ell^2(Q)} + \frac{(1 - \mu^2) \theta}{\omega_t^2(Q)} \right]. \quad (22)$$

Подобным образом находим для среднего квадрата смещения

$$\langle u^2(0) \rangle = \frac{1}{2\omega_\Lambda} \frac{1}{e^{\frac{\omega_\Lambda}{\theta}} - 1} \approx \frac{\theta}{2\omega_\Lambda^2}, \quad (23)$$

где ω_Λ - частота осциллятора, определяемого уравнением (15б).

3. Расчет дисперсионной зависимости для $A\gamma$

Решение системы уравнений (19), (20), (22), (23) может быть найдено итерациями. Численные расчеты проведены для аргона, междоатомное взаимодействие в котором хорошо описывается потенциалом Леннарда-Джонса:

$$\phi(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right), \quad (24)$$

где σ - характерный радиус взаимодействия, ϵ - масштабный коэффициент. Расходимость этого потенциала при малых r делает невозможным непосредственное применение псевдогармонической теории, т.к. нельзя выполнить фурье-преобразование, необходимое для получения формулы (12). Для учета непроницаемости молекул вводилась обрезающая функция, подобно тому, как это сделано в работе /5/. Эффективный потенциал, полученный в результате "обрезания", имеет вид

$$\bar{\phi}(r) = f^2(r) \left\{ \phi(r) - \frac{1}{2m} \nabla \ln f(r) \right\}, \quad (25)$$

$$f(r) = \exp \left\{ -k \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \right\}.$$

Для облегчения расчетов вместо реальной функции распределения $g(r)$ при данной температуре использовался модельный вид этой функции, предложенный в работе /6/:

$$g'(r) = A_0 (\pi \Delta_0)^{1/2} \exp \left[-(x-x_0)^2 / \Delta_0 \right] - A_1 (\pi \Delta_1)^{-1/2} \exp \left[-(x-x_1)^2 / \Delta_1 \right], \quad (26)$$

$$\sqrt{\Delta_0} = 0,05; \quad \sqrt{\Delta_1} = 0,1; \quad x_0 = 0,9; \quad x_1 = 1,05.$$

Удобно также представить силовые постоянные $\Phi^{a\beta}(r)$ в виде

$$\Phi^{a\beta}(r) = g(r) \frac{\partial^2 \bar{\phi}}{\partial r^a \partial r^\beta},$$

где $\bar{\phi}$ - эффективный самосогласованный потенциал /4/

$$\bar{\phi}(r) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3R e^{-\frac{R^2}{2}} \bar{\phi}(r+\vec{R}) \sqrt{(u(0) - u(R))^2}.$$

На рис. 1 изображены затравочный потенциал (24) и самосогласованный потенциал $\bar{\phi}(r)$ для значения параметра $k=0,2$, при котором достигается наилучшее согласие с экспериментальными данными.

Соотношения (19), (20), (22) и (23) с учетом (25) и (26) дают возможность получить дисперсионную зависимость в псевдогармоническом приближении. Расчеты проводились на ЭВМ.

На рис. 2 изображена дисперсионная зависимость частоты продольных колебаний от волнового числа для жидкого аргона при температуре $85,9^\circ\text{K}$. На график нанесены экспериментальные значения частоты продольных колебаний, определенные методом рассеяния тепловых нейтронов /7/. На этом же рисунке изображена зависимость ω от q при малых значениях q , полученная Ларссоном /8/.

4. Обсуждение

Полученные результаты находятся в удовлетворительном согласии с теми немногочисленными экспериментальными данными о элементарных возбуждениях в жидком аргоне, которые имеются в настоящее время. Несмотря на то, что изложенный подход может быть обоснован лишь в случае высокочастотных возбуждений, по-видимому, возможно количественное описание и низкочастотной части спектра, соответствующей гидродинамическому режиму. При больших значениях волнового числа дисперсионная кривая стремится к определенному пределу (рис.2). Это означает, что в области коротких длин волн возбуждения в жидкости не имеют коллективного характера и описываются моделью независимых осцилляторов. Необходимо заметить, однако, что в настоящей работе не рассматривается затухание элементарных возбуждений, учет которого может привести к значительному изменению поведения дисперсионных кривых. Среднеквадратичное смещение атомов из положений равновесия $\sqrt{\overline{u^2}}$, вычисленное самосогласованным образом, оказывается порядка 1/20 междуатомного расстояния. В то же время известно, что неустойчивость решетки наступает при значительно больших смещениях (1/5). Кажущееся противоречие снимается, если вспомнить, что смещение атомов из равновесного положения в кристалле и жидкости определяется различным образом. В кристалле изучение коллективных возбуждений возможно из-за наличия хорошо определенного основного состояния, которое соответствует полностью упорядоченной конфигурации атомов. Статистические свойства кристалла описываются ансамблем, все системы которого имеют одно и то же распределение частиц. Возможность описания жидкости квазикристаллической моделью также основывается на предположении о достаточно хорошо определенном основном состоянии. Элементарные возбуждения трактуются как малые отклонения от этого состояния, в определении

которого и заключается основная трудность. В настоящей работе энергия "основного состояния" определяется интегралом

$$E_0 = \int g^0(r) \phi(r) dr,$$

так что "приготовлению" ансамбля предшествует усреднение с функцией распределения $g^0(r)$. Ясно, что смещения атомов из положений равновесия, описывающие малое возмущение энергии E_0 , не соответствуют истинным смещениям, которые в жидкости нельзя считать малыми. Нахождение точного вида функции $g^0(r)$ представляется весьма трудной задачей. Мы просто положили ее равной функции статического распределения частиц при заданной температуре.

В заключение я выражаю признательность Н.М. Плакиде за обсуждения и интерес к работе.

Л и т е р а т у р а

1. P.Schofield, SM-104/135. Symposium on Neutron Inelastic Scattering, Copenhagen, 1968.
2. Н.М. Плакида, Т. Шиклош. Acta Phys. Hung., 25, 17 (1968).
3. Д.Н. Зубарев. УФН, 71, 71 (1960).
4. Н.М. Плакида. Препринт ОИЯИ, Р4-3930, Дубна, 1968.
5. L.N.Nosanow. Phys. Rev., 146, 120 (1966).
6. K.S.Singwi, A.Sjolander. Phys. Rev., 167, 152 (1968).
7. Y.Obata, JAERI 1157, Conference on Inelastic Neutron Scattering in Solids and Liquids, Tokai, 1967.
8. K.Sköld, K.E.Larsson. Phys. Rev., 161, 102 (1967).

Рукопись поступила в издательский отдел
27 мая 1969 года.

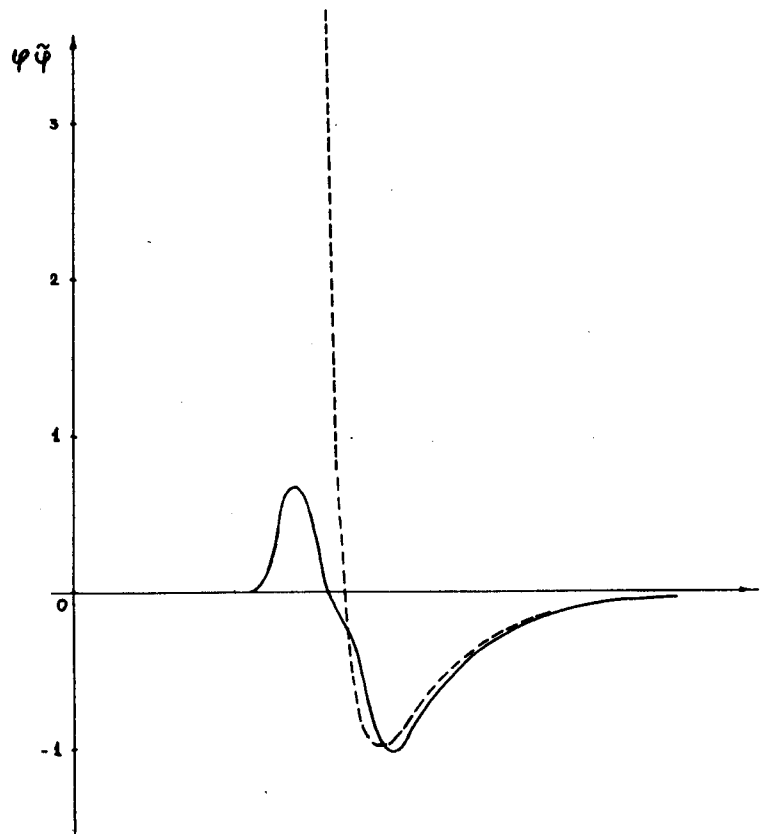


Рис.1

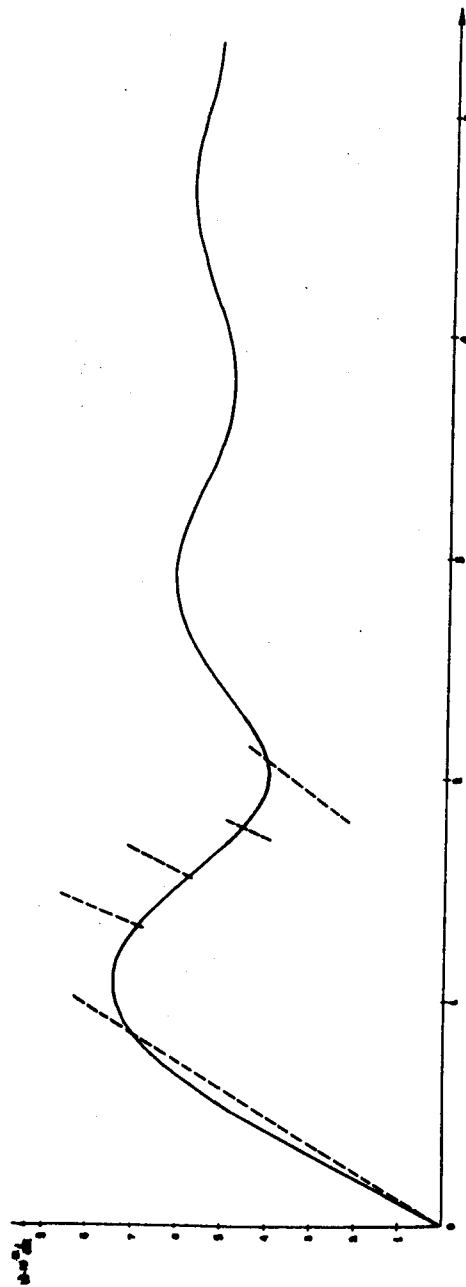


Рис.2