

С 32/6
П-757

18/XI-69

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P4 - 4741



В.Б. Приезжев

ЛАБОРАТОРИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

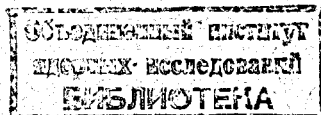
ОДНОЧАСТИЧНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ЖИДКОСТИ

1969

P4 - 4741

В.Б.Приезhev

ОДНОЧАСТИЧНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ЖИДКОСТИ



1. Введение

Одним из свойств, вытекающих из трансляционной инвариантности кристаллической решетки, является коллективизация всех возбуждений, связанных с перемещением атомов. Это означает, что действуя на выделенный атом внешним полем, изменяющимся по закону $e^{i\vec{k}\vec{r} + i\omega t}$, мы получим резонанс при тех значениях \vec{k} , ω , которые соответствуют коллективному возбуждению (фонону). В этом случае можно говорить, что спектры коллективных и одночастичных возбуждений совпадают. Жидкость в определенных рамках может быть описана квазикристаллической моделью, поэтому следует ожидать, что возбуждения в жидкости также носят коллективный характер, если их волновые числа и частоты лежат в области применимости этой модели. Существенное различие в поведении одночастичных и коллективных возбуждений начинает проявляться лишь при малых \vec{k} , когда модель квазикристалла становится непригодной. Как известно, коллективное движение в жидкости при $k \rightarrow 0$ описывается гидродинамикой. Представляет интерес исследование дисперсионной зависимости или, другими словами, резонансных свойств системы частица-окружение в области малых \vec{k} . Для этой цели воспользуемся методом, предложенным в работе Сингви и Селандера ^{1/}, где индивидуальное поведение частицы изучается в терминах автокорреляционных функций. Основой метода является описание окружения выделенного атома линеаризованным кинетическим уравнением с последующим уточнением корреляционных функций, входящих в решение этого уравнения. Преобразование Фурье автокорреляционной функции скоростей дает спектральную плотность одночастичных возбуждений. Мы "развернем" этот

спектр по волновому вектору, насколько это позволяют сделать приемлемые приближения. При этом оказывается удобным использование метода Хэббарда /2/, представляющего обобщение приближения хаотических фаз.

Во второй части работы приводится уравнение движения выделенного атома под воздействием внешнего возмущения. В п.3 получено трансцендентное уравнение для частоты возбуждений в зависимости от волнового числа \vec{k} . В п.4 обсуждаются пределы применимости развиваемого подхода.

2. Уравнение движения

Рассмотрим систему частиц массы m , взаимодействие между которыми описывается парным потенциалом $V(\mathbf{r})$, находящаяся в состоянии теплового равновесия. Положения частиц задаются векторами \vec{R}_i ($i = 1, 2, \dots, N$). Пусть на выделенную частицу с радиус-вектором $\vec{R}_0(t)$ действует внешнее возмущение

$$V_e(\vec{r}) = U e^{i\vec{k}\vec{r}} e^{-i\omega t} \quad (1)$$

Уравнение движения выделенной частицы с учетом действия окружающих частиц, распределение которых задается функцией $\rho_1(\vec{r}, t)$, имеет вид /1/

$$m \frac{d\vec{v}_0}{dt} = - \int d\vec{x} \nabla V[\vec{R}_0 - \vec{x}] \rho_1(\vec{x}, t) - iU\vec{k} e^{i(\vec{k}\vec{R}_0 - \omega t)} \quad (2)$$

Функция $\rho_1(\vec{r}, t)$ определяется как $\int f_1(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{p}$, где $f_1 = f^0 - f^1$ — изменение одночастичной функции распределения. Равновесное распределение частиц $f^0(\vec{r}, \vec{p}, t)$, окружающих выделенную, выражается через функцию радиального распределения $g(r)$

$$f^0(\vec{r}, \vec{p}, t) = \nu(p) g[r - x_0(t)] \quad (3)$$

где $\nu(p)$ — максвелловское распределение по импульсам. Следуя работе /1/, запишем решение линеаризованного кинетического уравнения

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{V} \nabla_{\vec{x}} + \frac{1}{\tau} \right) f_1(\vec{r}, \vec{p}, t) = \frac{\partial f^0}{\partial t} = \nu(p) \nabla_{\vec{g}} [\vec{r} - \vec{R}_0(t)] \vec{v}_0(t) \quad (4)$$

В виде

$$f_1(\vec{x}, \vec{p}, t) = \int_{-\infty}^t dt' \int d\vec{x}' \left\{ \frac{d\vec{q}}{(2\pi)^3} e^{i\vec{q}(\vec{x}-\vec{x}') - i\vec{v}_q(t-t')} \right\} e^{-\frac{t-t'}{\tau}} \nu(p) \nabla_{\vec{g}} [\vec{x}' - \vec{R}_0(t')] \vec{v}_0(t') \quad (5)$$

Здесь τ - среднее время установления локального равновесия в системе. Интегрируя соотношение (5) по импульсам, получим

$$\rho_1(\vec{x}, t) = \int_{-\infty}^t dt' \int d\vec{x}' \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau}\right) g_s^0(\vec{x}-\vec{x}', t-t') \nabla_{\vec{g}} [\vec{x}' - \vec{R}_0(t')] \vec{v}_0(t'), \quad (6)$$

где

$$g_s^0(\vec{x}, t) = [\pi a(t)]^{-3/2} \exp\left(-\frac{x^2}{a(t)}\right), \quad (7)$$

$a(t) = \frac{2k_B T}{m} t^2$, k_B - постоянная Больцмана.

Функция $g_s^0(\vec{x}, t)$ является гауссовским приближением корреляционной функции $g_s(\vec{x}, t)$, которая описывает вероятность перемещения частицы из начала координат в положение \vec{x} за время t . Ширинная функция $a(t)$ в форме (7) отражает газовый характер движения частиц при больших временах. В случае жидкости эта функция должна подчиняться условию

$$a(t) = C + Dt \quad \text{при } t \rightarrow \infty,$$

где D - коэффициент диффузии.

Для более детального описания реакции окружающих частиц на изменение положения выделенной частицы необходимо произвести замену $g(\vec{x}, t) \rightarrow g(\vec{x}, t, \vec{x}', t' | \vec{x}'')$. Последняя корреляционная функция описывает вероятность того, что частица, находившаяся в момент времени t' в точке \vec{x}'' , за время $t-t'$ переместится в точку \vec{x} при ус-

ловии, что выделенная частица находится в момент времени t в точке \vec{x}_0 .

Определив эффективный потенциал

$$\bar{V}[\vec{R}_0(t) - \vec{x}; t-t'] = \int \nabla V[\vec{R}_0(t) - \vec{x}] g_s(\vec{x}, \vec{x}' | \vec{R}_0(t)), \quad (8)$$

уравнение движения выделенного атома получим окончательно в виде

$$m \frac{d}{dt} \vec{v}_0(t) = - \int_{-\infty}^t dt' \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau}\right) \int d\vec{x}' \nabla \bar{V}[\vec{R}_0(t) - \vec{x}; t-t'] \times \\ \times \nabla g[\vec{x}' - \vec{R}_0(t')] \vec{v}_0(t') - i U \vec{k} e^{i(\vec{k}\vec{R}_0 - \omega t)} \quad (9)$$

3. Дисперсионная зависимость в области малых \vec{k}

Резонансные свойства системы частица-окружение удобно исследовать, вводя новые переменные

$$\xi_0(t) = \frac{\vec{v}_0(t) \exp\{i(\omega t - \vec{k}\vec{R}_0)\}}{U} \quad (10)$$

так, чтобы максимум средней величины $\langle \xi \rangle$ при заданном \vec{k} определял дисперсионную зависимость одночастичных возбуждений. С учетом (10) уравнение (9) приводится к виду

$$m \xi_0(t) = - \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' \exp\left(-\frac{t-t''}{\tau}\right) \int d\vec{x}'' \nabla \bar{V}[\vec{R}_0(t') - \vec{x}''; t'-t''] \times \\ \times \nabla g[\vec{x}'' - \vec{R}_0(t'')] e^{i\vec{k}(\vec{R}_0(t'') - \vec{R}_0(t))} e^{i\omega(t-t'')} \xi_0(t'') - \\ - \int_{-\infty}^t dt' i \vec{k} e^{i\vec{k}(\vec{R}_0(t') - \vec{R}_0(t))} e^{i\omega(t-t')} \quad (11)$$

Воспользуемся теперь методом Хаббарда ^{12/}, усредняя итерационный ряд для ξ по невозмущенному ансамблю и расцепля образующиеся при этом высшие корреляционные функции. Решение интегрального уравнения (11) итерациями дает после усреднения

$$\begin{aligned}
 \langle \xi_0(t) \rangle = & -\frac{1}{m} \left\langle \int_{-\infty}^t dt' i \vec{k} e^{i \vec{k}(\vec{R}_0(t') - \vec{R}_0(t))} e^{i \omega(t-t')} \right\rangle + \\
 & + \frac{1}{m^2} \left\langle \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' \exp\left(-\frac{t-t''}{\tau}\right) \int dx' \nabla \vec{V}[\vec{R}_0(t') - \vec{x}'; t'-t''] \right\rangle \times \\
 & \times \nabla g[\vec{x}' - \vec{R}_0(t'')] e^{i \vec{k}(\vec{R}_0(t'') - \vec{R}_0(t))} e^{i \omega(t-t'')} \times \\
 & \times \int_{-\infty}^{t''} dt'_1 i \vec{k} e^{i \vec{k}(\vec{R}_0(t'_1) - \vec{R}_0(t'))} e^{i \omega(t-t'_1)} > + \dots
 \end{aligned} \tag{12}$$

Средние в этом выражении не зависят от времени, первый член в правой части является по определению фурье-представлением корреляционной функции $g_s(\vec{r}, t)$:

$$\frac{i \vec{k}}{m} g_s(k, \omega) = \frac{1}{m} \left\langle \int_{-\infty}^t dt' i \vec{k} e^{i \vec{k}(\vec{R}_0(t') - \vec{R}_0(t))} e^{i \omega(t-t')} \right\rangle. \tag{13}$$

Преобразуем второй член в правой части выражения (12), переходя к фурье-представлению функций $\vec{V}(\vec{R}_0(t) - \vec{x})$ и $g(\vec{x} - \vec{R}_0(t))$

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{m} \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' \int_{-\infty}^{t''} dt'_1 \exp\left(-\frac{t-t''}{\tau}\right) \int dx' \iint \frac{d\vec{q}_1}{(2\pi)^3} \frac{d\vec{q}_2}{(2\pi)^3} \vec{q}_1 \vec{V}[\vec{q}, t'-t''] \times \\
 & \times \vec{q}_2 g(\vec{q}_2) e^{i \omega(t-t'')} e^{i \omega(t''-t'_1)} e^{i \vec{k} \cdot \vec{x}'} e^{i \vec{q}_1(\vec{R}_0(t') - \vec{x}')} \times \\
 & \times e^{i \vec{q}_2(\vec{x}' - \vec{R}_0(t''))} e^{i \vec{k}(\vec{R}_0(t'') - \vec{R}_0(t))} e^{i \vec{k}(\vec{R}_0(t'_1) - \vec{R}_0(t''))}.
 \end{aligned} \tag{14}$$

Для получения замкнутого выражения для $\langle \xi \rangle$ необходимо расцепить сложную корреляционную функцию в выражении (14). После выполнения интегрирования по \vec{x}' и \vec{q}_2 корреляционная функция приводится к виду

$$\langle e^{i\vec{q}_1(\vec{R}_0(t') - \vec{R}_0(t''))} e^{i\vec{k}(\vec{R}_0(t'') - \vec{R}_0(t))} e^{i\vec{k}(\vec{R}_0(t') - \vec{R}_0(t''))} \rangle. \quad (15)$$

Поместим начало координат в точку $\vec{R}_0(t'')$. Тогда векторы $\vec{r}_0(t-t'') = \vec{R}_0(t') - \vec{R}_0(t'')$, $\vec{r}_0(t-t'') = \vec{R}_0(t) - \vec{R}_0(t'')$, $\vec{r}_0(t'-t'') = \vec{R}_0(t') - \vec{R}_0(t'')$ представляют собой смещение частицы из начала координат за время $(t-t'')$, $(t-t'')$, $(t'-t'')$ в соответствующее положение. Принимаемое расщепление заключается в пренебрежении корреляциями между этими положениями частицы. Пределы применимости этого приближения обсуждаются в следующем разделе.

Расщепляя корреляционную функцию (15), получим

$$\langle e^{i\vec{q}_1 \vec{r}_0(t-t'')} \rangle \langle e^{-i\vec{k} \vec{r}_0(t-t'')} \rangle \langle e^{i\vec{k} \vec{r}_0(t'-t'')} \rangle = g_s(\vec{q}_1, t-t'') g_s(\vec{k}, t-t'') \times g_s(\vec{k}, t'-t''). \quad (18)$$

Высшие корреляционные функции, встречающиеся в следующих членах ряда (12), расщепляем так же, выделяя последовательно автокорреляционные функции $g_s(\vec{k}, t)$. В результате получим из уравнения (12)

$$\langle \xi_0 \rangle = -\frac{i}{m} \vec{k} g_s(\vec{k}, \omega) + \frac{i}{m^2} \vec{k} g_s(\vec{k}, \omega) \phi(\vec{k}, \omega) - \frac{i}{m^3} \vec{k} g_s(\vec{k}, \omega) \phi^2(\vec{k}, \omega). \quad (19)$$

Здесь введены обозначения

$$g_s(\vec{k}, \omega) = \int_0^\infty dt e^{i\omega t} g_s(\vec{k}, t)$$

$$\phi(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{m} \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' \exp\left(-\frac{t'-t''}{\tau}\right) \int \frac{d\vec{q}}{(2\pi)^3} \vec{q}^2 \tilde{V}[\vec{q}, t'-t''] \times g_s(\vec{q}) g_s(\vec{q}, t'-t'') g_s(\vec{k}, t''-t) e^{i\omega(t-t')} \quad (20)$$

Последнее выражение может быть связано с функцией памяти $\Gamma(t)$, введенной Цванцигом /3/. $\Gamma(t)$ определяется интегро-дифференциальным уравнением для автокорреляционной функции скоростей $K(t) = \langle \vec{v}(t) \vec{v}(0) \rangle$:

$$\frac{d}{dt} K(t) = - \int_0^t \Gamma(t-t') K(t') dt'$$

В работе /1/ получено следующее выражение для $\Gamma(t)$

$$\Gamma(t) = - \frac{1}{3m} \int \frac{d\vec{q}}{(2\pi)^3} \vec{q}^2 \tilde{V}(\vec{q}, t) g_s(\vec{q}) g_s(\vec{q}, t) e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (21)$$

Изменяя в формуле (20) порядок интегрирования по t' и t'' , найдем выражение для $\phi(\vec{k}, \omega)$ через функцию памяти

$$\phi(\vec{k}, \omega) = 3 \int_0^{\infty} \int_0^{t'} \Gamma(t'') dt'' g_s(\vec{k}, t) e^{i\omega t} dt \quad (22)$$

Ряд (19), являющийся геометрической прогрессией, может быть записан в форме

$$\langle \xi_0 \rangle = - \frac{i\vec{k}}{m} g_s(\vec{k}, \omega) \frac{1}{1 + \phi(\vec{k}, \omega)} \quad (23)$$

Особенности $\langle \xi_0 \rangle$ определяют частоты одночастичных возбуждений в системе в зависимости от волнового вектора, а также время жизни этих возбуждений. Дисперсионная зависимость, полученная с помощью формулы (23), приведена на рис. 1. Расчеты выполнены для жидкого аргона при температуре 85,9° К.

4. Обсуждение

Проанализируем основные приближения, сделанные выше, а именно: линеаризацию кинетического уравнения и расщепление (18) корреляционной функции (15).

Кинетическое уравнение. В принятой форме уравнение (4) описывает развитие системы в малые отрезки времени. Вследствие этого в выражение для одночастичной функции распределения (5) входит автокорреляционная функция $g_s^0(\vec{r}, t)$ в гауссовском приближении, причем вид шириной функции соответствует идеальному газу. Однако после замены

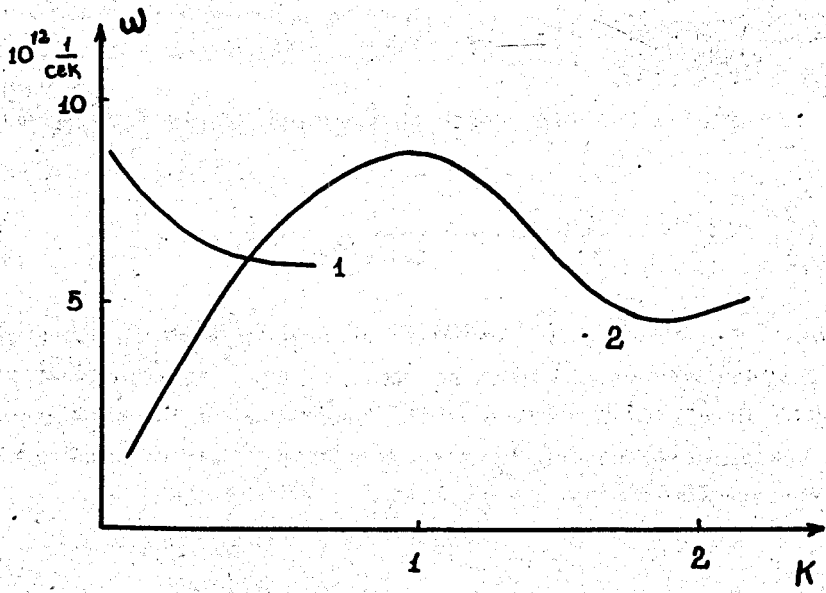


Рис.1. 1 - ветвь одночастичных возбуждений, 2 - ветвь коллективных возбуждений.

$\varphi_0^0(\vec{x}, t) \rightarrow \varphi(\vec{x}t, \vec{x}'t' | \vec{x}_0)$ эффективный потенциал (8) учитывает столкновительный характер движения атомов, окружающих выделенный, и указанное ограничение снимается. Вообще замена в кинетическом уравнении члена столкновений выражением $\frac{f_0 - f}{\tau}$ является довольно грубым приближением, но если характерное время рассматриваемых колебательных процессов больше времени установления локального теплового равновесия τ , кинетическое уравнение (4) правильно отражает реакцию среды на перемещение выделенного атома. Таким образом, период колебаний t_{min} или предельная частота одночастичных возбуждений $\omega_{max} = \frac{1}{t_{min}}$ должны удовлетворять условию

$$t_{min} \geq \tau. \quad (26)$$

Оценка времени релаксации, произведенная в работе /1/, дает для аргона при температуре $85,9^\circ \text{K}$ $\tau \approx 1,0 \cdot 10^{-12}$ сек. В работе /4/ определена средняя частота эйнштейновского осциллятора в аргоне при этой же температуре. Сравнение этих результатов показывает, что τ приблизительно равно периоду исследуемых колебаний.

Расщепление корреляционных функций. Расщепление (18) корреляционной функции (15) основано на пренебрежении корреляциями $\langle \vec{r}_0(t) \vec{r}_0(t') \rangle$. Это приближение допустимо в случае стохастического характера движения атомов на временном интервале порядка периода колебаний. В работе /5/ приведены данные машинного эксперимента, а в работе /1/ - результаты теоретического исследования поведения автокорреляционной функции скоростей $\langle \vec{v}_j(t) \vec{v}_j(0) \rangle$.

Результаты, полученные в этих работах, свидетельствуют о резком максимуме функции $\langle \vec{v}_j(t) \vec{v}_j(0) \rangle$, ширина которого $\Delta \approx 3 \cdot 10^{-13}$ сек. При больших временах эта функция, осциллируя, стремится к нулю, что соответствует сильно ангармоническому характеру колебаний атомов. Затухание функции $\langle \vec{r}_j(t) \vec{r}_j(0) \rangle$ происходит в этом же временном интервале так, что для характерного времени рассматриваемых возбуждений получаем оценку

$$t_{min} > \Delta. \quad (27)$$

Сопоставление оценок (26) и (27) показывает, что последнее приближение не приводит к дополнительному ограничению области применимости предлагаемого подхода.

Мы рассмотрели задачу о колебаниях диффундирующего атома в переменном внешнем поле. Наличие максимумов функции при определенных \vec{k} и ω означает, что колебания атома в среднем находятся в фазе с колебаниями внешнего поля при заданном темпе диффузионного смещения. Наиболее просто это можно понять, пользуясь представлениями скачко-вой модели диффузии. В этой модели положение равновесия атома совершает скачок на расстояние порядка межуатомного за время τ_0 порядка периода колебаний. Если фаза бегущей волны $e^{i\vec{k}\vec{r} + i\omega t}$ за время τ_0 перемещается на соответствующее расстояние, колебания атома испытывают резонанс. В связи с этим можно указать на возможность следующего эффекта. Рассмотрим выделенный атом в волне плотности (фононе). Со стороны окружения на атом действует возмущение, которое в среднем изменяется по закону $e^{i\vec{k}\vec{r} + i\omega t}$. Резонанс в колебаниях выделенного атома в этом случае означает, что при данных \vec{k} и ω происходит наименьшее перемешивание плотности в волне за счет диффузионного движения. Заметим, что в рассматриваемом интервале частот и длин волн именно диффузия, а не ангармонизм является основной причиной затухания коллективных возбуждений. Поэтому в точке на дисперсионной кривой, в которой имеется резонанс одночастичных колебаний, должен наблюдаться максимум времени жизни фонона или, соответственно, минимум ширины неупругого пика когерентного рассеяния нейтронов. Такой точкой является точка пересечения дисперсионной кривой и ветви одночастичных возбуждений (рис. 1).

В заключение я выражаю благодарность Н.М. Плакиде за полезные замечания, а также искреннюю признательность А.Л. Куземскому, обратившему мое внимание на работу /2/.

Л и т е р а т у р а

1. K.S.Singwi, A.Sjolander. Phys.Rev., 167, 152 (1968).
2. J.Hubbard, J.L.Beeby, J.Phys., (solid st. phys.), ser.2, vol. 2, 556 (1969).
3. R.Zwanzig. J.Chem.Phys., 33, 1338 (1960).
4. В.Б. Приезжев. Препринт ОИЯИ, Р4-4502, Дубна, 1969.
5. A.Rahman. Phys.Rev., 136, A405 (1964).

Рукопись поступила в издательский отдел

10 октября 1969 года.