АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XXI 1975 Вып. 2

УДК 532.534–8

О ВЕРОЯТНОСТЯХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ И КНЕЗЕРОВСКОМ ПОГЛОЩЕНИИ ЗВУКА В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ

В. П. Романов, В. А. Соловьев

Оцениваются времена релаксации процесса возбуждения колебательных степеней свободы молекул в жидкостях и молекулярных кристаллах. Показано, что отказ от ряда приближений, введенных Герцфельдом и Либерманом, существенно изменяет результаты вычислений. Для жидкости типа бензола построена зависимость вероятности возбуждения от частоты колебательных переходов. Как и в случае газов, эта зависимость имеет экспоненциальный характер.

При теоретическом вычислении кнезеровского поглощения звука спектроскопические и термодинамические данные позволяют надежно рассчитать величину дисперсии, но оценки времен релаксации, т. е. вероятностей возбуждения колебательных степеней свободы молекул, представляют большие трудности. Более или менее успешно эта задача решается только для газов [1—3], где она сводится к определению вероятностей перехода при парных столкновениях. Для жидкостей предлагалось два метода расчета — один, основанный на экстраполяции представлений о столкновениях в газообразной среде [3, 4], и другой, связывающий вероятности переходов с флуктуациями межмолекулярных сил при малых колебаниях молекул [5—7]. Первый подход хорошо согласуется с экспериментальными данными [3], но вызывает теоретические возражения, поскольку неясно, насколько допустимо представление о парных столкновениях в конденсированной фазе (см. [4, 8]). Второй подход представляется более привлекательным, а для твердых тел он, очевидно, является единственно возможным. Основанные на этом подходе расчеты [6, 7] также доводились до сравнения с экспериментом и дали удовлетворительное согласие. Однако тщательный анализ этих расчетов обнаруживает ряд трудностей, которые пока не удалось удовлетворительно преодолеть, так что сравнение с опытом следует, по-видимому, признать преждевременным, а полученное согласие — случайным.

В данной работе мы будем полностью основываться на модели, предложенной Герцфельдом [5] и подробнее развитой Либерманом [6]. Мы не претендуем на получение новых количественных результатов для конкретных веществ, но обратим внимание на ряд деталей и трудностей, которые этими авторами явно не обсуждались *. В поддающемся расчету приближений вряд ли имеет смысл учитывать конечную ширину оптической ветви колебаний [10] и рассматривать детали межмолекулярной структуры. Поэтому мы не будем различать жидкости и кристаллы.

---

* Предварительное обсуждение этих трудностей проводилось ранее Хриновским и авторами [9]. Здесь мы дадим более детальный расчет вероятности перехода и покажем, что отказ от ряда приближений, введенных в работах [5, 6], приводит к существенному изменению результатов.

Будем, как обычно, считать вероятности перехода малыми, так что применима теория возмущений. Если внутримлекулярные колебания описываются моделью гармонического осциллятора, то достаточно вычислить вероятность перехода между основным и первым возбужденным состояниями $(0\to 1)$, которая, как известно, равна

$$(1)\qquad |a_{01}(t)|^2=\frac{1}{\hbar^2}\int_0^t\int_0^t\langle V_{01}(t')V_{01}(t'')\rangle\,dt'\,dt'',$$

где $V_{01}=\int\Psi_1^{*}V_{вз}(x,\ t)\Psi_0\exp\{-i(E_1-E_0)t/\hbar\}dx$ — матричный элемент перехода, $V_{вз}(x,\ t)$ — член в гамильтониане, ответственный за переход, $E_1-E_0=\hbar\omega_{01}$ — энергия перехода, Ψ_0, Ψ_1 — волновые функции гармонического осциллятора, скобки $\langle\ \rangle$ означают статистическое усреднение. Раскладывая $V_{вз}(x,\ t)$ в спектр Фурье, получаем $V_{01}(t)=\sum_{\Omega}V_{01\,\Omega}\exp[i(\Omega-\omega_{01})t]$ и проводя интегрирование, находим для вероятности перехода в единицу времени выражение

$$(2)\qquad w_{01}=\frac{2\pi}{\hbar^2}\sum_{\Omega=-\infty}^{\infty}\langle V_{01}^2\rangle_{\Omega}\,\delta(\Omega-\omega_{01})=\frac{2\pi}{\hbar^2}\langle V_{01}^2\rangle_{\omega_{01}},$$

где $\langle V_{01}^2\rangle_{\Omega}$ — спектральная интенсивность флуктуаций V_{01}. Время релаксации $\tau=1/[w_{01}(e^{\hbar\omega_{01}/k_Б T}-1)]$.

Возмущение $V_{вз}(x,\ t)$ вычисляется из зависимости потенциала межмолекулярного взаимодействия от колебательной координаты x. Мгновенная потенциальная энергия одной молекулы может быть написана в виде $U_i(t)=\sum_{j\neq i}\Phi(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j,x)$, где $\mathbf{r}_i$ и $\mathbf{r}_j$ — координаты молекул i и j, x — колебательная координата молекулы i. Зависимость Φ от x предполагается слабой и поэтому главным членом, определяющим вероятность перехода, будет

$$(3)\qquad V_{вз}(x,t)=U_i'(t)x=\sum_{j\neq i}\Phi_x'[\mathbf{r}_i(t)-\mathbf{r}_j(t)]|_{x=0}\,x.$$

Для определения явного вида зависимости $\Phi(\mathbf{r},\ x)$ Герцфельд предположил, хотя и не высказал в явной форме, что сферически-симметричный потенциал $\Phi(\mathbf{r})=\Phi(|\mathbf{r}|)$ есть в действительности потенциал взаимодействия ближайших друг к другу периферийных атомов молекулы. Дальнейшие детали расчета зависят от характера нормальной координаты x. Так, возможна модель молекулы в виде сферы с симметрично пульсирующей оболочкой: $\Phi(\mathbf{r},\ x)=\Phi(|\mathbf{r}|-x)$. Фактически к этой модели сводятся оценки Герцфельда и Либермана, но для применения своего расчета к линейным колебаниям эти авторы заменяли в формуле (3) x на $x/\sqrt{3}$.

Другая модель, для которой возможны достаточно простые расчеты, была предложена Цванцигом [7]: жесткая оболочка осциллирует около центра инерции молекулы и $\Phi(\mathbf{r},\ x)=\Phi(|\mathbf{r}-\mathbf{x}|)$.

При рассмотрении конкретных жидкостей следует учитывать реальную конфигурацию молекулы при данном нормальном колебании. Такой расчет для циклогексана проведен Расмуссеном [11], который в остальном следовал методу расчета, использованному в работах [5, 6]. Нас здесь будут интересовать проблемы, возникающие при описании относительного движения молекул, и поэтому разумно выбрать простейшую модель внутримолекулярного движения. Мы принимали для определенности сферически симметричную модель Герцфельда и Либермана.

Считая, что молекулы совершают малые колебания около положений равновесия, напишем потенциальную энергию i-й молекулы в виде

$$U_i(t)=\sum_{j\neq i}\Phi(|\mathbf{R}_{ij}+\mathbf{u}_{ij}|-x), \tag{4}$$

где $\mathbf{R}_{ij}=\mathbf{R}_j-\mathbf{R}_i$, $\mathbf{u}_{ij}=\mathbf{u}_j-\mathbf{u}_i$, $\mathbf{R}_i$ и $\mathbf{R}_j$ — равновесные положения молекул i и j, $\mathbf{u}_i$ и $\mathbf{u}_j$ — соответственные векторы смещения.

По крайней мере для твердых тел спектр колебаний можно считать ограниченным некоторой не слишком высокой частотой ω_m, $\omega\leqslant\omega_m<\omega_{01}$. Тогда $\langle V_{01}^2\rangle_{\omega_{01}}$ отлично от нуля вследствие наличия членов, содержащих более высокие гармоники $\Omega=2\omega$, $3\omega,\ldots$ Появление таких членов в формуле (2) возможно по двум причинам. Во-первых, в силу нелинейности уравнений движения в спектре смещений должны существовать высшие гармоники (спектр может быть ограниченным только в линейном приближении). Во-вторых, высшие степени смещений входят в разложение $U_i(t)$. Обе причины дают, вероятно, сравнимые вклады в амплитуды гармоник $u_i(t)$, но мы, как и в работах [5, 6], не будем рассматривать первую из них. Раскладывая $U_i(t)$ в ряд по степеням смещений, получим

$$U_i(t)=\sum_{j\neq i}\left[\Phi^{ij}+\frac{\partial\Phi^{ij}}{\partial r_{ij}}A_{ij}+\ldots+\frac{1}{4!}\frac{\partial^4\Phi^{ij}}{\partial r_{ij}^4}A_{ij}^4+\ldots\right], \tag{5}$$

где

$$A_{ij}=\frac{(\mathbf{u}_{ij},\mathbf{R}_{ij})}{R_{ij}}+\frac{1}{2}\frac{u_{ij}^2}{R_{ij}}-\frac{1}{2}\frac{(\mathbf{u}_{ij},\mathbf{R}_{ij})^2}{R_{ij}^3}-\frac{1}{2}\frac{(\mathbf{u}_{ij},\mathbf{R}_{ij})u_{ij}^2}{R_{ij}^3}+\ldots+x.$$

Таким образом, энергия взаимодействия представится в виде ряда по степеням $\mathbf{u}_{ij}$

$$\begin{aligned}V_{\text{вз}}(x,t)U_i'(t)x=x\sum_{n=0}\sum_{j\neq i}\Bigg\{&-\frac{1}{n!}\frac{\partial^{n+1}\Phi_{ij}}{\partial r_{ij}^{n+1}}\frac{(\mathbf{u}_{ij},\mathbf{R}_{ij})^n}{R_{ij}^n}+\\ &+\frac{1}{(n-2)!}\frac{\partial^n\Phi^{ij}}{\partial r_{ij}^n}\frac{(\mathbf{u}_{ij},\mathbf{R}_{ij})^{n-2}}{R_{ij}^{n-2}}\left[-\frac{u_{ij}^2}{2R_{ij}}+\frac{(\mathbf{u}_{ij},\mathbf{R}_{ij})^2}{2R_{ij}^3}\right]+\ldots\Bigg\}.\end{aligned} \tag{6}$$

Отдельные слагаемые в фигурных скобках могут, вообще говоря, иметь сравнимую величину, но при достаточно короткодействующем потенциале $\Phi(r)$ и при малых n первый член преобладает. Мы сохраним только этот член, как в работе [5]; в работе [6] соотношение между различными членами определялось из геометрических соображений в предположении, что движется только молекула i. В случае необходимости изложенным ниже методом можно вести дальнейшие расчеты для каждого слагаемого в формуле (6); каких-либо дополнительных затруднений при этом не возникает. Средний квадрат матричного элемента энергии взаимодействия будет:

$$\langle V_{01}(t')V_{01}(t'')\rangle=|x_{01}|^2e^{-i\omega_{01}(t''-t')}\langle U_i'(t')U_i'(t'')\rangle, \tag{7}$$

где $|x_{01}|=\sqrt{\hbar/2\mu\omega_{01}}$, μ — эффективная масса осциллятора.

Коррелятор в формуле (7) содержит члены вида $B_{i,jl}^{pq}=\langle[\mathbf{u}_{ij}(t'),\mathbf{R}_{ij}]^p\cdot[\mathbf{u}_{il}(t''),\mathbf{R}_{il}]^q\rangle$, $(p\leqslant q)$. Предполагая, что $\mathbf{u}_{ij}(t)$ — нормальные переменные [12], имеем

$$B_{i,jl}^{pq}=\sum_r B_{i,jl}^{pq,r}=\sum_{0\leqslant r\leqslant p}\frac{q!p!}{(p-2r)!\,2^{2r+\frac{q-p}{2}}r!\left(\frac{q-p}{2}+r\right)!}\times \tag{8}$$

$$\times[\langle(\mathbf{u}_{il},\mathbf{R}_{il})^2\rangle^{\frac{q-p}{2}+r}\langle(\mathbf{u}_{ij},\mathbf{R}_{ij})^2\rangle^r][\langle(\mathbf{u}_{ij},\mathbf{R}_{ij})(\mathbf{u}_{il},\mathbf{R}_{il})\rangle\varphi_{i,jl}(t''-t')]^{p-2r},$$

если $q-p$ четное (при нечетном $q-p$ $B_{i,jl}^{pq}=0$). Здесь $\varphi_{i,jl}(t''-t')=\langle[\mathbf{u}_{ij}(t'),\mathbf{R}_{ij}]\cdot[\mathbf{u}_{il}(t''),\mathbf{R}_{il}]\rangle/\langle(\mathbf{u}_{ij},\mathbf{R}_{ij}),(\mathbf{u}_{il},\mathbf{R}_{il})\rangle$ — нормированная временна́я корреляционная функция. Нас будут интересовать все члены в формуле (7), содержащие $\varphi_{i,jl}(t''-t')$ в степенях $n\geqslant\omega_{01}/\omega_m$

$$\langle U_i'(t')U_i'(t'')\rangle=\sum_{n\geqslant\omega_{01}/\omega_m}\sum_{p\geqslant n,q\geqslant p}\frac{1}{p!\,q!}\times$$
$$\times\sum_{j,l\neq i}\frac{\Phi^{(p+1)}(\mathbf{R}_{ij})}{R_{ij}^{p}}\frac{\Phi^{(q+1)}(\mathbf{R}_{il})}{R_{il}^{q}}B_{i,jl}^{pq,(p-n)/2}.$$

Члены ряда по p и q содержат множители порядка $(u/R)^{p+q}$ и коэффициенты, нарастающие при очень больших p и q, почти как $p!q!$. Ряд, таким образом, расходится. Так и должно быть, поскольку разложение (5) существует только при достаточно малых u/R, а при нормальном распределении значения u не ограничены. Использование членов ряда по p и q, содержащих высшие моменты функции распределения, очевидно, незаконно, поскольку в них основной вклад вносят большие значения u. Реальное распределение должно быть обрезано и поэтому мы можем ограничиться первыми членами подобных рядов, если они достаточно быстро убывают. Нетрудно убедиться, что при малых n и короткодействующем потенциале $\Phi(\mathbf{r})$ главный вклад в суммы по p и q вносят члены с $p=q=n$.

Таким образом,

$$\langle U_i'(t')U_i'(t'')\rangle=\sum_{n\geqslant\omega_{01}/\omega_m}\frac{1}{n!}\sum_{j,l\neq i}\frac{\Phi^{(n+1)}(\mathbf{R}_{ij})}{R_{ij}^{n}}\frac{\Phi^{(n+1)}(\mathbf{R}_{il})}{R_{il}^{n}}\times$$
$$\times[\langle(\mathbf{u}_{ij},\mathbf{R}_{ij})(\mathbf{u}_{il},\mathbf{R}_{il})\rangle\varphi_{i,jl}(t''-t')]^n. \tag{9}$$

Раскладывая смещения в спектр Фурье, напишем

$$\mathbf{u}_i(t)-\mathbf{u}_j(t)=\mathbf{u}_{\text{гд}}+\mathbf{u}_{\text{вч}}=\sum_{\mathbf{k},\omega<\omega_D}\mathbf{u}_{\mathbf{k}\omega}e^{i\omega t}(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i}-e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j})+\sum_{\omega>\omega_D}(\mathbf{u}_{i\omega}-\mathbf{u}_{j\omega})e^{i\omega t}. \tag{10}$$

Здесь выделена низкочастотная часть спектра $\mathbf{u}_{\text{гд}}(\omega<\omega_D)$, для которой движения можно описывать гидродинамически. Наоборот, в высокочастотной области связь между смещениями молекул в каждой моде настолько сложна, что их можно приближенно считать независимыми.

Тогда

$$\langle[\mathbf{u}_i(t')-\mathbf{u}_j(t'),\mathbf{R}_{ij}][\mathbf{u}_i(t'')-\mathbf{u}_l(t''),\mathbf{R}_{il}]\rangle=A_{jl,\text{гд}}+A_{jl,\text{вч}}= \tag{11}$$
$$=\int_{-\omega_D}^{\omega_D}\int_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}_{ij},\mathbf{k})(\mathbf{R}_{il},\mathbf{k})\langle(\mathbf{u}_{\mathbf{k}\omega},\mathbf{R}_{ij})(\mathbf{u}_{\mathbf{k}\omega},\mathbf{R}_{il})\rangle e^{i\omega(t''-t')}\,d\mathbf{k}\,d\omega+$$
$$+\int_{\omega_D<|\omega|<\omega_m}[\langle(\mathbf{u}_i,\mathbf{R}_{ij})(\mathbf{u}_i,\mathbf{R}_{il})+\delta_{jl}\langle(\mathbf{u}_j,\mathbf{R}_{ij})^2\rangle]e^{i\omega(t''-t')}\,d\omega.$$

В гидродинамической части можно разбить смещения на продольную и поперечные составляющие. Поскольку вклад $A_{il,\text{гд}}$ в вероятность перехода вообще невелик, мы, наверное, не внесем большой ошибки, если будем, как и в работах [5, 6, 11], рассматривать все гидродинамические моды как продольные волны со средней скоростью c, определяемой формулой $3/c^3=1/c_\parallel^3+2/c_\perp^3$, где $c_\parallel$ и $c_\perp$ — скорости продольных и поперечных волн. Тогда, ограничиваясь учетом только z ближайших соседей и считая

$|\mathbf{R}_{ij}|=R$, получаем

$$(12)\qquad A_{jl,\text{гд}}=R^4\,\overline{\cos^2\vartheta_j\cos^2\vartheta_l}\int\limits_{-\omega_D}^{\omega_D}\langle(ku)^2\rangle_{\omega,\mathbf{k}}\,e^{i\omega(t''-t')}\,d\mathbf{k}\,d\omega,$$

где ϑ_j — угол между векторами $\mathbf{k}$ и $\mathbf{R}_{ij}$, черта означает усреднение по всевозможным ориентациям $\mathbf{k}$ (или $\mathbf{u}$). Выполняя это усреднение, находим

$$\overline{\cos^2\vartheta_j\cos^2\vartheta_l}=\frac{2}{15}(\cos^2\gamma_{jl}+1/2),$$

где $\gamma_{jl}=(\widehat{\mathbf{R}_{ij},\mathbf{R}_{il}})$.

Как известно из гидродинамической теории флуктуаций,

$$(13)\qquad \langle(ku)^2\rangle_{\omega,\mathbf{k}}=-\frac{k_\text{Б}Tk^2}{(2\pi)^4\,i\omega}\times$$

$$\times\left[\frac{1}{-\rho\omega^2+k^2\left(\rho c^2+i\omega\eta+\dfrac{i\omega Tp_\text{т}^2}{i\omega\rho c_V+k^2\varkappa}-\dfrac{Tp_\text{т}^2}{\rho c_V}\right)}-\text{компл. сопр.}\right]$$

Здесь c_V — теплоемкость, $\varkappa$ — коэффициент теплопроводности, $p_\text{т}$ — термический коэффициент давления, η — вязкость. Мы заменим распределение (13) дебаевским распределением по частотам. Пренебрегая дисперсией этих термодинамических и кинетических коэффициентов и считая поглощение звука малым, можно приближенно написать

$$(14)\qquad \langle(ku)^2\rangle_{\omega,k}\approx\frac{k_\text{Б}T}{(2\pi)^3}\frac{1}{\rho\omega^2}\delta\left(\frac{k^2c^2-\omega^2}{k^2\omega}\right).$$

Тогда интегрирование по k приводит к соотношению

$$(15)\qquad \int\limits_{\mathbf{k}}\langle(ku)^2\rangle_{\omega\mathbf{k}}\,d\mathbf{k}=\frac{k_\text{Б}T}{2\rho c^2}f(\omega),$$

где $f(\omega)=\omega^2/2\pi^2c^3$ — дебаевская функция распределения для единицы объема. В работе [5] дебаевское распределение постулировалось даже для жидкостей; вопрос о том, как может повлиять на результат изменение формы распределения вследствие влияния дисперсии и конечности затухания, вероятно, заслуживает специального изучения.

Для высокочастотной части спектра

$$(16)\qquad A_{jl,\text{вч}}=R^2\,\overline{(\cos\varphi_{ij}\cos\varphi_{il}+\delta_{jl}\cos^2\varphi_{jj})}\cdot\int\limits_{\omega_D<|\omega|<\omega_m}\langle u^2\rangle_\omega\,e^{i\omega(t''-t')}\,d\omega,$$

где $\varphi_{\alpha\beta}=(\widehat{\mathbf{u}_\alpha,\mathbf{R}_{i\beta}})$. Выражение в круглых скобках равно $\frac{1}{3}(\cos\gamma_{jl}+\delta_{jl})$.

Распределение амплитуд высокочастотных колебаний в кристаллах довольно сложно (см., например, работы [13, 14]), и разумно принять в качестве первого приближения сглаженный спектр с постоянной в интервале $\omega_D<|\omega|<\omega_m$ плотностью $f(\omega)=\alpha$. Средние амплитуды нормальных колебаний с частотами $\pm\omega$ можно оценить как $(k_\text{Б}T/2\rho\omega^2)^{1/2}$ (в колебаниях принимают участие все молекулы единицы объема). Таким образом,

$$(17)\qquad \langle u^2\rangle_\omega=\frac{k_\text{Б}T}{2\rho\omega^2}\alpha.$$

В работах [5] и [6] для всей области частот принималось $u_\omega^2=k_\text{Б}T/\rho\omega^2$ (причем учитывалось только колебание i-й молекулы), хотя для $f(\omega)$ ис-

пользовалась формула Дебая. Иначе говоря, для амплитуд было принято приближение несвязанных осцилляторов, а для функции распределения — спектр коллективных мод в гидродинамическом приближении.

Поскольку разбиение спектра на четко разграниченные области коллективных и индивидуальных движений является довольно грубым приближением, полезно будет ввести единый сглаженный спектр с плотностью

$$f(\omega)=\frac{1}{2\pi^2c^3}\frac{\omega^2}{1+\omega^2/\omega_D{}^2}. \tag{18}$$

Тогда $\alpha=\omega_D{}^2/2\pi^2c^3$.

Условие нормировки всего спектра $\int\limits_{-\omega_m}^{\omega_m} f(\omega)\,d\omega=6N_0$ (N_0 — число молекул в единице объема) дает выражение:

$$\frac{6\pi^2c^3}{\omega_m{}^3}=N_0=\frac{\omega_D{}^2}{\omega_m{}^2}\left(1-\frac{\omega_D}{\omega_m}\operatorname{arctg}\frac{\omega_m}{\omega_D}\right). \tag{19}$$

Отсюда можно найти ω_D при заданном ω_m или ω_m при заданном ω_D/ω_m.

Подставляя выражения для $A_{jl,\,\text{гд}}$ и $A_{jl,\,\text{вч}}$ в формулу (9), получим

$$w_{01}=\frac{2\pi}{\hbar^2}|x_{01}|^2\int\limits_0^\infty e^{-i\omega_{01}\tau}\sum_{n\geqslant\frac{\omega_{01}}{\omega_m}}\frac{1}{n!}[\Phi^{(n+1)}(R)]^2\left(\frac{k_\text{Б}T}{6\pi^2\rho c^3}\right)^n\cdot \tag{20}$$

$$\cdot\sum_{j,l=1}^{z}\left\{\frac{1}{5}\left(\cos^2\gamma_{jl}+\frac{1}{2}\right)\frac{R^2}{c^2}\int\limits_{-\omega_D}^{\omega_D}\omega^2e^{i\omega\tau}\,d\omega+\right.$$

$$\left.+\left(\delta_{jl}+\frac{\cos\gamma_{jl}-\delta_{jl}}{2}\right)\omega_D{}^2\int\limits_{\omega_D<|\omega|<\omega_m}\frac{1}{\omega^2}e^{i\omega\tau}\,d\omega\right\}^n d\tau.$$

Для точного вычисления по формуле (20) следует написать выражение в фигурных скобках в виде единого интеграла от функции $F_{jl}(\omega)$, определение которой очевидно из формулы (20). Далее представляя n-ю степень интеграла по ω как n-кратный интеграл по $\omega_1,\ldots,\omega_n$ и выполняя интегрирование по τ, получим

$$w_{01}=\frac{2\pi}{\hbar^2}|x_{01}|^2\sum_{n\geqslant\omega_{01}/\omega_m}\frac{[\Phi^{(n+1)}(R)]^2}{n!}\left(\frac{k_\text{Б}T}{6\pi^2\rho c^3}\right)^n\cdot$$

$$\cdot\sum_{j,l=1}^{z}\int\limits_0^{\omega_m}\ldots\int\limits_0^{\omega_m}d\omega_1\ldots d\omega_n F_{jl}(\omega_1)\ldots F_{jl}(\omega_n)\,\delta(\omega_1+\omega_2+\ldots+\omega_n-\omega_{01}).$$

Вычислив интегралы для каждой пары молекул j, l и выполнив суммирование, можно найти w_{01}. Расчет сведется к громоздкой, но не представляющей принципиальных трудностей вычислительной задаче.

Для грубых оценок удобнее упростить формулу (20) следующим образом. Нетрудно убедиться, что при наличии только высокочастотной части и при $n>2$ вклад недиагональных членов суммы пренебрежимо мал. Низкочастотная часть вносит вообще сравнительно малый вклад, так что в ней тоже можно ограничиться диагональными членами. Тогда численные коэффициенты при интегралах равны $0{,}3\dfrac{R^2}{c^2}$ и $\omega_D{}^2$. Считая $0{,}3\dfrac{R^2}{c^2}\sim 1/\omega_D{}^2$

и вводя сглаживающую функцию

$$(21)\qquad \Gamma(\omega)=\frac{\omega^2/\omega_D^2}{(1+\omega^2/\omega_D^2)^2}=\begin{cases}\omega^2/\omega_D^2 & \text{при} \quad \omega\ll\omega_D\\ \omega_D^2/\omega^2 & \text{при} \quad \omega\gg\omega_D,\end{cases}$$

можно объединить оба интеграла в один. Тогда

$$(22)\qquad w_{01}=\frac{2\pi z|x_{01}|^2}{\hbar^2}\sum_{n\geqslant\omega_{01}/\omega_m}\frac{[\Phi^{(n+1)}(R)]^2}{n!}\left(\frac{k_Б T}{6\pi^2\rho c^3}\right)^n\cdot$$

$$\cdot\int\limits_{-\omega_m}^{\omega_m}\ldots\int\limits_{-\omega_m}^{\omega_m}\Gamma(\omega_1)\ldots\Gamma(\omega_n)\delta(\omega_1+\ldots+\omega_n-\omega_{01})d\omega_1\ldots d\omega_n.$$

Для потенциала взаимодействия 6—12 Леннард — Джонса можно в высших производных от Φ пренебречь притяжением, тогда $\Phi^{(n+1)}(R)R^{n+1}\approx$ $\approx(n+12)\ldots 12\Phi_{отт}(R)$, где $\Phi_{отт}(R)=4\varepsilon(r_0/R)^{12}$. Величина $\frac{k_Б T}{\rho c^2 R^3}=(\delta v/v)^2$ имеет смысл среднего квадрата относительной флуктуации объема порядка R^3, т. е. она характеризует интенсивность теплового движения. Сходным образом можно выделить в формуле (22) и другие сомножители, имеющие простой физический смысл, и тогда

$$(23)\qquad w_{01}=\omega_{01}\frac{4\pi}{z}\frac{m}{\mu}\frac{\lambda}{\hbar\omega_{01}}\frac{\lambda}{mR^2\omega_m^2}\sum_{n\geqslant\frac{\omega_{01}}{\omega_m}}\frac{[(n+12)\cdot\ldots\cdot 12]^2}{n!}\left(\frac{\delta v}{v}\right)^{2n}\left(\frac{\omega_m R}{6\pi^2 c}\right)^n I_n,$$

где

$$I_n=\frac{\omega_m}{\omega_{01}}\int\limits_0^1\ldots\int\limits_0^1 g(x_1)\ldots g(x_n)\delta\left(x_1+\ldots+x_n-\frac{\omega_{01}}{\omega_m}\right)dx_1\ldots dx_n,$$

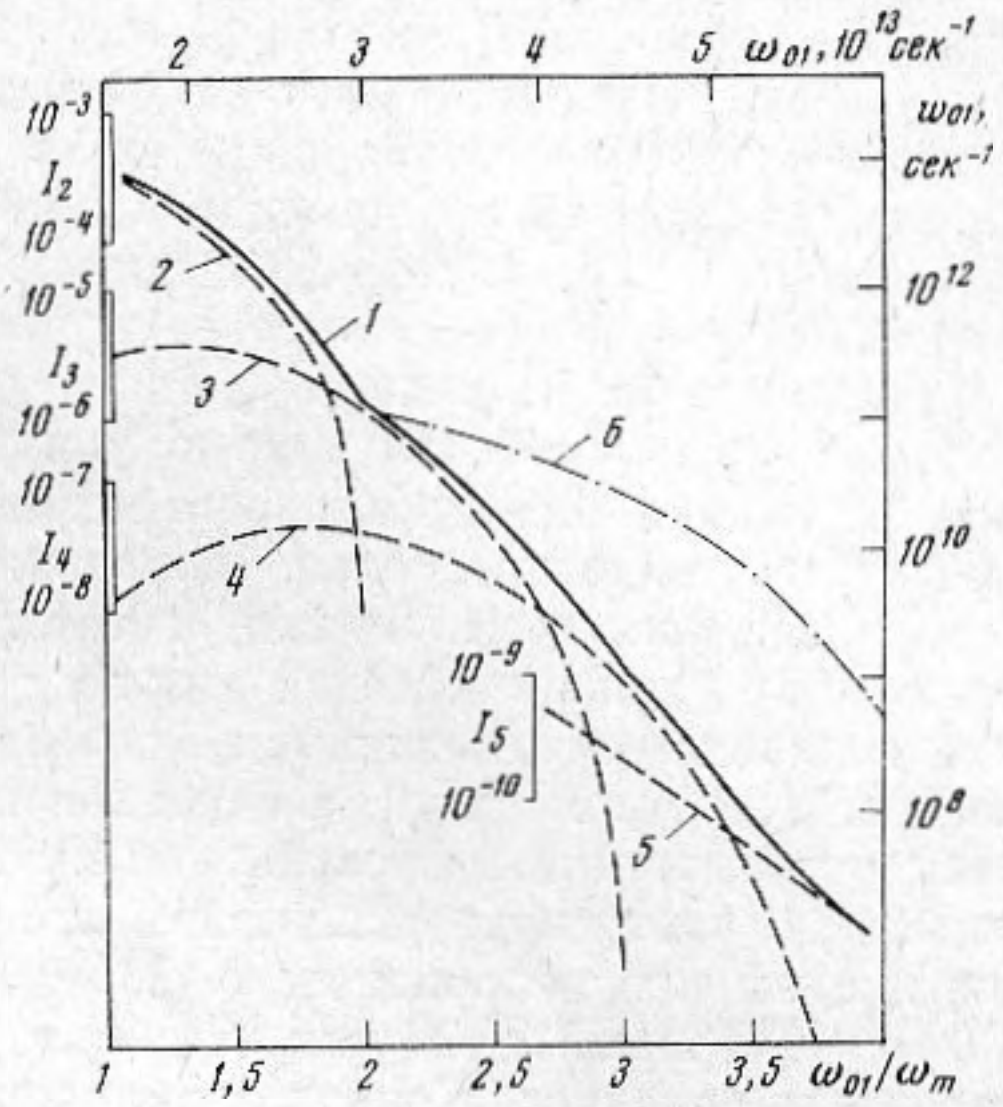
$$g\left(\frac{\omega}{\omega_m}\right)=\Gamma(\omega)\frac{\omega_D^2}{\omega_m^2},\qquad m=\rho/N_0,\qquad \lambda=\frac{z}{2}\Phi_{отт}(R).$$

Расходимость ряда (23), как и раньше, связана с незаконностью предположения о нормальности распределения для больших n. Поэтому, если первые члены ряда быстро убывают, то правильно будет ограничиться единственным членом с $n\leqslant\frac{\omega_{01}}{\omega_m}+1$. В противном случае вычисление w_{01} в форме такого ряда невозможно.

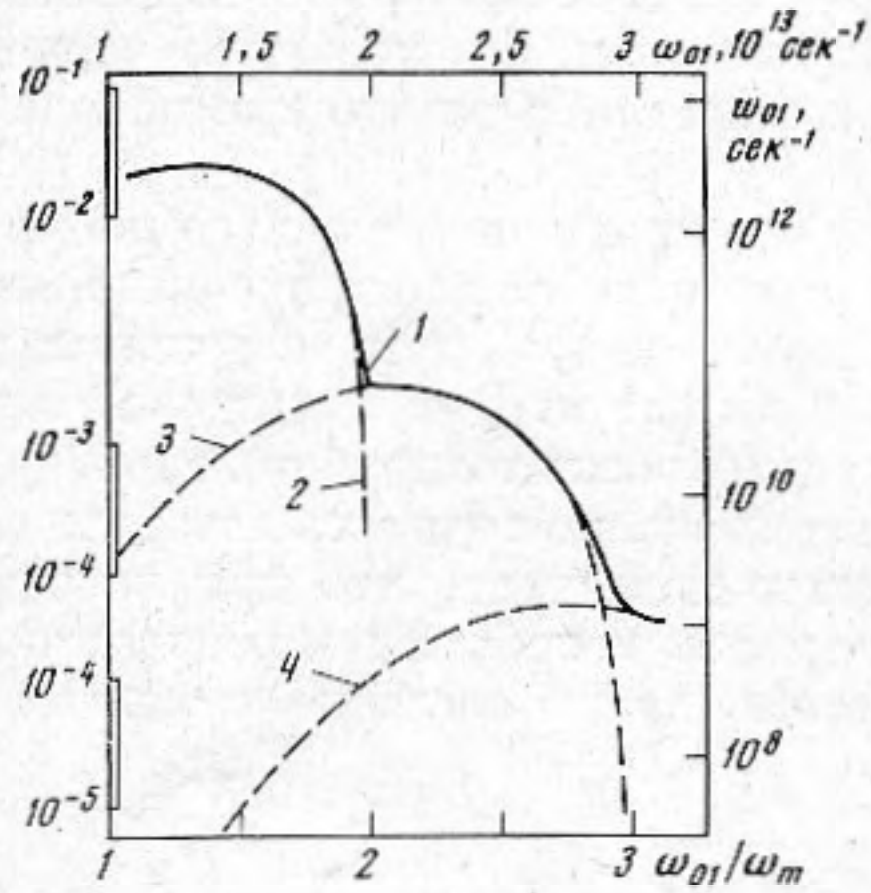
Численные оценки разумно провести для жидкостей, где скорость убывания членов ряда (23) меньше, чем в кристаллах. Для жидкости типа бензола $\rho\approx 0{,}8$ *г/см*^{3}, $N_0=6\cdot 10^{21}$ *см*$^{-3}$, $z\approx 10$, $R\approx 6$ Å, $c\approx\frac{2}{3}c_{\parallel}\approx 0{,}85\cdot 10^5$ *см/сек*, $\lambda\approx 6\cdot 10^{-13}$ *эрг*, $\mu\approx 20$ *г/моль*. Далее примем $\omega_D\approx 1/3\omega_m$, что приблизительно соответствует форме фононных спектров реальных кристаллов и жидкостей [14]. Тогда из формулы (19) получаем $\omega_m\approx 1{,}5\cdot 10^{13}$ *сек*$^{-1}$. Кривая *1* на фиг. 1 дает зависимость w_{01} от ω_{01}, найденную по формуле (23) при указанных значениях параметров с учетом членов с $n=2$, 3, 4 и 5. Штриховые кривые *2—5* соответствуют членам ряда. Эти кривые дают также зависимость I_n от ω_{01}/ω_m (масштабы I_n нанесены слева против начала каждой кривой; их можно использовать для расчетов при других численных значениях параметров вещества с такой же формулой спектра, т. е. для $\omega_D/\omega_m=0{,}33$ и сглаженной функции Γ).

Как видно из графиков, предположение о том, что первые члены ряда убывают с ростом n, выполняется достаточно хорошо, если не считать пограничных областей, где ω_{01}/ω_m приближается к целочисленным значениям. Различие достаточно велико, так что его можно считать реальным даже на фоне всех введенных приближений. При больших значениях скорости звука это различие возрастет (как c^2).

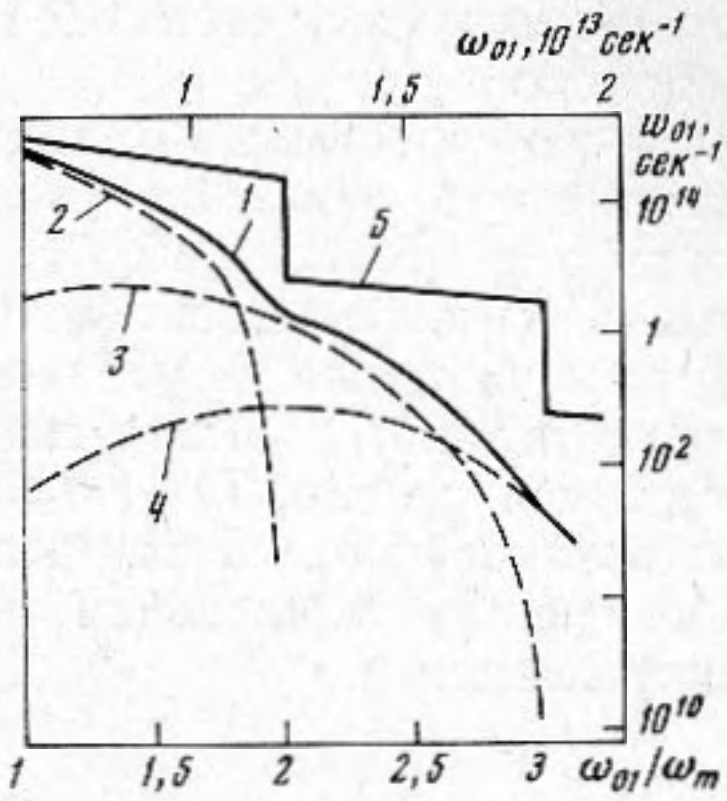
Негладкая форма суммарной кривой *1* связана с резким обрезанием спектра. Следует обращать внимание, конечно, только на общий ход этой кривой. Характерно очень сильное (экспоненциального характера) убывание w_{01} с ростом частоты перехода ω_{01}. Такого результата можно было бы ожидать заранее, исходя из сопоставления с газами [1—3]. В случае жидкостей этот спад следует объяснять тем, что спектральная интенсивность флуктуаций потенциальной энергии, которой определяется w_{01}, быстро уменьшается с ростом частоты при $\Omega > \omega_m$.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

На фиг. 2 приведены аналогичные результаты для жидкости с теми же параметрами в случае, когда спектр имеет почти дебаевскую форму и все движения практически коллективные; расчеты велись по тем же формулам с $\omega_D/\omega_m = 1{,}2$. При одинаковых значениях ω_{01}/ω_m различие между величинами w_{01} на фиг. 1 и 2 не очень значительно, но во втором случае предельная частота спектра оказывается в 1,5 раза ниже ($\omega_m = 1{,}0 \cdot 10^{13}$). Поэтому при данном ω_{01} переход происходит за счет более высоких гармоник и вероятность перехода снижается на 1—2 порядка. Таким образом, оценки вероятностей переходов очень чувствительны к предположениям о форме спектра межмолекулярных движений.

Изложенные результаты существенно отличаются от результатов работ [5, 6, 11]. Так, в этих работах получено, что w_{01} очень слабо зависит от частоты перехода: $w_{01} \sim 1/\omega_{01}$ при заданном n. Далее, при увеличении ско-

рости звука, в частности, при переходе от жидкости к кристаллу, наши результаты предсказывают не очень большое изменение w_{01}, что качественно согласуется с экспериментом [15]. Кривая *6* на фиг. 1 построена для удвоенного значения c ($c=1{,}7\cdot10^5$ *см/сек*; масштаб ω_{01}/ω_m к этой кривой не относится). Малое различие объясняется тем, что увеличение c, с одной стороны, уменьшает амплитуды межмолекулярных колебаний, а с другой — уменьшает отношение ω_{01}/ω_m, что приводит к смещению кривой вправо; из-за большого наклона кривой оба эффекта почти компенсируются. Авторы [5, 6, 11] предсказывают очень сильную зависимость от c ($w_{01}\sim1/c^{3n-2}$).

Расхождение результатов объясняется тем, что в работах [5, 6] были использованы еще более грубые допущения о характере межмолекулярного движения. Во-первых, рассматривалось только движение возбуждаемой молекулы относительно неподвижных соседей. Во-вторых, как уже говорилось, для всей области частот принимался дебаевский спектр коллективных движений, а для амплитуд принималась формула вида (17), предполагающая независимые колебания молекул. Наконец, интеграл по частотам не вычислялся, а оценивался с большим завышением. Влияние этих приближений на результаты иллюстрируется на фиг. 3. Здесь кривая *1* дает частотную зависимость w_{01}, полученную из формулы (22) при указанных предположениях о форме спектра и амплитудах, т. е. при $\Gamma(\omega)=1$. Кривые *2—4*, как и на фиг. 1 и 2, дают вклад членов соответственных порядков. Кривая *5* получена при замене интеграла в формуле (22) на ω_m^{n-1}, как в работах [5, 6, 11, 16]. Результаты этих работ отличаются еще отсутствием множителя $n!$, появляющегося при замене моментов высших порядков на произведения средних квадратов в формуле (9), а также несущественными множителями, связанными с усреднениями по направлениям. Кроме того, мы не предполагаем исчезновения членов с гармониками четных степеней [6], что справедливо только при неподвижных соседях.

Из этого сопоставления видно, что хотя вряд ли можно сомневаться в правильности описания физической сущности рассматриваемого явления в работах [5, 6, 11, 15], но их численные результаты не должны претендовать на количественное сравнение с опытом. В предлагаемой здесь схеме расчета также не удалось полностью избежать приближений, которые представляются достаточно естественными, но точность которых пока не поддается оценке. Тем не менее можно надеяться, что при использовании реальной модели внутримолекулярного колебания и реального фононного спектра вычисления по этой схеме дадут согласие с опытом по порядку величины.

ЛИТЕРАТУРА

1. *L. Landau, E. Teller.* Zur Theorie des Schalldispersion. Phys. Z. Sow., 1936, *10*, 1, 34—43.
2. *R. N. Schwartz, Z. I. Slawsky, K. F. Herzfeld.* Calculation of vibrational relaxation times in gases. J. Chem. Phys., 1952, *20*, 10, 1591—1599.
3. *K. F. Herzfeld, T. A. Litovitz.* Absorption and dispersion of ultrasonic waves. New York — London, Acad. Press, 1959.
4. *M. Fixman.* Vibrational relaxation in liquids. J. Chem. Phys., 1961, *34*, 2, 369—375.
5. *K. F. Herzfeld.* The origin of ultrasonic absorption in liquids: II. J. Chem. Phys., 1952, *20*, 2, 288—289; III. J. Acoust. Soc. America, 1957, *29*, 11, 1180—1181.
6. *L. Libermann.* Acoustical absorption arising from molecular resonance in solids. Phys. Rev., 1959, *113*, 4, 1052—1055; *L. Libermann.* Resonance absorption in molecular crystals. J. Acoust. Soc. America, 1959, *31*, 8, 1073—1075; *Л. Либерман.* Резонансное поглощение. В кн.: Физическая акустика, т. IV, А, под. ред. У. Мэзона, М., «Мир», 1969, 218—230.
7. *R. Zwanzig.* Theory of vibrational relaxation in liquids. J. Chem. Phys., 1961, *34*, 6, 1931—1935.
8. *K. F.Herzfeld.* On the theory of energy exchange in liquids by isolated binary encounters. J. Chem. Phys., 1962, *36*, 12, 3305—3307.
9. *В. П. Романов, В. А. Соловьев, В. З. Хриновский.* О кнезеровском поглощении зву-

ка в конденсированных средах. Тезисы докл. на VIII Всес. акуст. конф., Л., 1971, стр. 94.
10. *E. Bauer.* Coupling of optic and acoustic modes of vibrations in crystals. J. Chem. Phys., 1957, *26*, 6, 1440—1444.
11. *R. A. Rasmussen.* Resonance absorption in solid cyclohexane. J. Chem. Phys., 1962, *36*, 7, 1821—1826.
12. *В. И. Тихонов.* Статистическая радиотехника. М., «Сов. радио», 1966.
13. *М. Борн, Хуан Кунь.* Динамическая теория кристаллических решеток. М., Изд-во иностр. лит., 1958.
14. *И. И. Гуревич, Л. В. Тарасов.* Физика нейтронов низких энергий. М., «Наука», 1965.
15. *H. G. Danielmeyer.* Molekulare Schallabsorption in Bensol und Zyklohexan. Z. Phys., 1964, *178*, 3, 287—293.
16. *S. S. Yun, R. T. Beyer,* Ultrasonic absorption measurements in single crystals of naphthalene and p-dichlorbenzene. J. Chem. Phys., 1964, *40*, 9, 2538—2546.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова,
Физический факультет,
Научно-исследовательский физический институт

Поступила
28 июня 1973 г.