АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XXIII 1977 Вып. 1

УДК 532.534–8

О ВЫЧИСЛЕНИИ ВРЕМЕН КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ ИЗ СПЕКТРА НИЗКОЧАСТОТНЫХ ДВИЖЕНИЙ МОЛЕКУЛ

Е. Б. Петрунина, В. П. Романов, В. А. Соловьев

Для двух различных моделей внутримолекулярного колебания в сферически-симметричных молекулах рассчитаны частотные спектры межмолекулярных сил, определяющих вероятности колебательных переходов и времена релаксации кнезеровского поглощения звука. Предполагается, что переходы вызваны многофононными процессами. В качестве фононного спектра использован спектр молекулярных движений в жидкости, полученный методом молекулярной динамики, а при низких частотах — дебаевский спектр. Результаты расчета сравниваются со спектральными интенсивностями взаимодействий, найденными непосредственно методом молекулярной динамики.

Теоретическое вычисление времен колебательной релаксации и кнезеровского поглощения звука в жидкостях и кристаллах, основанное на рассмотрении флуктуаций поля межмолекулярных сил [1–5], требует введения ряда приближений, степень справедливости которых весьма трудно оценить [6]. Прямое сравнение этих расчетов с опытом также затруднительно ввиду недостатка информации о реальной форме спектра тепловых движений в конденсированной фазе, а также сложности взаимодействия между внутри- и межмолекулярными степенями свободы реальных молекул.

Поэтому представляется рациональным сопоставить результаты аналитических расчетов спектра межмолекулярных сил, проведенных с помощью развитой в [1–6] методики, с результатами прямого численного расчета тех же спектров на ЭВМ. Если такое сопоставление подтвердит справедливость аналитической методики, то в дальнейшем можно рассчитывать, что, используя реальные фононные спектры и детальные модели взаимодействия, удастся вычислить времена релаксации с удовлетворительной точностью.

Основная гипотеза, использованная в работах [1–6], состояла в том, что часть спектра тепловых движений, относящуюся к частотам, существенно превышающим дебаевскую, можно выразить через его низкочастотную часть, учитывая многофононные процессы.

В работе [7] были найдены спектральные интенсивности скоростей и сил для широкой области частот до $\omega \sim 5 \cdot 10^{13}$ *сек*$^{-1}$. Из результатов этой работы видно, что спектр можно разбить на две области. При $\omega \lesssim 10^{13}$ *сек*$^{-1}$ интенсивности велики, во второй области наблюдается очень резкий, экспоненциального характера, спад спектральных интенсивностей с ростом частоты. Таким образом, в рамках упомянутой выше гипотезы некоторую частоту $\omega_m \simeq 10^{13}$ *сек*$^{-1}$ следует считать предельной частотой обычного фононного спектра, а вид спектров при $\omega > \omega_m$ должен целиком определяться через этот фононный спектр. Цель данной работы — проверка этой гипотезы вместе с другими предположениями, принимаемыми при аналитических расчетах.

В зависимости от формы внутримолекулярного колебания и характера взаимодействия вероятности кнезеровских переходов могут быть определены спектральными интенсивностями различных физических величин. Для простых оценочных расчетов предлагались две модели: модель Герцфельда [1], в которой потенциал межмолекулярного взаимодействия записывался в форме $\Phi_{ij}=\Phi(|\mathbf{r}_{ij}|-x)$, (где $\mathbf{r}_{ij}$ — межмолекулярное расстояние, x — внутримолекулярная координата) и модель Цванцига [8] $\Phi_{ij}=\Phi(|\mathbf{r}_{ij}-\mathbf{x}|)$. В первом случае вероятность колебательного перехода пропорциональна спектральной интенсивности скалярной суммы сил, действующих на молекулу, а во втором — векторной суммы этих сил. Сравнение аналитического расчета с прямым вычислением высокочастотного спектра на ЭВМ полезно провести для обеих моделей. Аналитическая формула для вероятности перехода в модели Герцфельда выведена в работе [6]. Здесь мы кратко изложим аналитический расчет для модели Цванцига, а также для обобщенной модели Герцфельда, в которой положим $\Phi_{ij}=\Phi(|\mathbf{r}_{ij}|-xf(\alpha_{ij}))$, где f — произвольная функция угла α_{ij} между $\mathbf{r}_{ij}$ и направлением колебания. Такой потенциал позволяет моделировать более широкий класс внутримолекулярных колебаний.

Средняя вероятность перехода за единицу времени с основного на первый возбужденный уровень в первом порядке теории возмущений может быть представлена в виде $w_{01}=\frac{2\pi}{\hbar^2}\langle V_{01}^2\rangle_{\omega_{01}}$, где $\langle V_{01}^2\rangle_{\omega_{01}}$ — спектральная интенсивность матричного элемента $V_{01}(t)=\int\psi_1^*(x)\times V_{\text{вз}}(x,t)\psi_0(x)\,dx$ на частоте перехода ω_{01}; ψ_0 и ψ_1 — волновые функции гармонического осциллятора, $V_{\text{вз}}(x,t)$ — энергия возмущения, зависящая от расположения молекул вокруг данной, $V_{\text{вз}}(x,t)=\sum_j\Phi(\mathbf{r}_{ij}(t),x)$. Раскладывая Φ_{ij} в ряд по степеням отклонения аргумента от равновесных значений межмолекулярных расстояний R_{ij} и оставляя только члены первого порядка по x, получим для модели Цванцига

$$
\begin{aligned}
V_{\text{вз}}(\mathbf{x},t)=\sum_j\sum_{n=0}^{\infty}\Bigg\{&-\frac{1}{n!}\Phi_{ij}^{(n+1)}\frac{(\mathbf{R}_{ij},\mathbf{u}_{ij})^n}{R_{ij}}\frac{(\mathbf{R}_{ij},\mathbf{x})}{R_{ij}}+\\
&+\Phi_{ij}^{(n)}\Bigg[\Bigg(-\frac{1}{2!\,(n-2)!}\frac{u_{ij}^2(\mathbf{R}_{ij},\mathbf{u}_{ij})^{n-2}}{R_{ij}^{n-1}}+\\
&+\frac{1}{2!\,(n-2)!}\frac{(\mathbf{R}_{ij},\mathbf{u}_{ij})^n}{R_{ij}^{n+1}}\Bigg)\frac{(\mathbf{R}_{ij},\mathbf{x})}{R_{ij}}-\frac{1}{(n-1)!}\frac{(\mathbf{R}_{ij},\mathbf{u}_{ij})^{n-1}}{R_{ij}^{n-1}}\frac{(\mathbf{u}_{ij},\mathbf{x})}{R_{ij}}+\\
&+\frac{1}{(n-1)!}\frac{(\mathbf{R}_{ij},\mathbf{u}_{ij})^n}{R_{ij}^{n+1}}\frac{(\mathbf{R}_{ij},\mathbf{x})}{R_{ij}}\Bigg]+\ldots\Bigg\}
\end{aligned}
\tag{1}
$$

и для обобщенной модели Герцфельда

$$
\begin{aligned}
V_{\text{вз}}(x,t)=x\sum_j\sum_{n=0}^{\infty}f(\alpha_{ij})\Bigg\{&-\frac{1}{n!}\Phi_{ij}^{(n+1)}\frac{(\mathbf{R}_{ij},\mathbf{u}_{ij})^n}{R_{ij}^n}+\\
&+\frac{1}{(n-2)!}\Phi_{ij}^{(n)}\frac{(\mathbf{R}_{ij},\mathbf{u}_{ij})^{n-2}}{R_{ij}^{n-2}}\left[-\frac{u_{ij}^2}{2R_{ij}}+\frac{(\mathbf{R}_{ij},\mathbf{u}_{ij})^2}{2R_{ij}^3}\right]+\ldots\Bigg\}.
\end{aligned}
\tag{2}
$$

Здесь и дальше $j\neq i$, $\Phi_{ij}^{(n)}=(\partial^n\Phi(r)/\partial r^n)_{r=R_{ij}}$, $\mathbf{u}_i$, $\mathbf{u}_j$ — смещения молекул от положения равновесия, $\mathbf{u}_{ij}=\mathbf{u}_j-\mathbf{u}_i$.

При достаточно короткодействующем потенциале и не слишком больших n в фигурных скобках в (1), (2) будем ограничиваться первым слагаемым. В этом приближении формулу (1) можно рассматривать как частный случай формулы (2), где $f(\alpha_{ij})=\cos\alpha_{ij}$.

Функция временной корреляции матричного элемента V_{01} будет

$$(3)\qquad \langle V_{01}(t')V_{01}(t'')\rangle = x_{01}^2 \sum_{m,k=0}^{\infty}\sum_{l,j}\frac{\Phi_{ij}^{(m+1)}}{R_{ij}^{m+1}}\frac{\Phi_{il}^{(k+1)}}{R_{il}^{k+1}}\times$$

$$\times\langle(\mathbf{R}_{ij},\mathbf{u}_{ij}(t'))^m(\mathbf{R}_{il},\mathbf{u}_{il}(t''))^k\rangle f(\alpha_{ij})f(\alpha_{il}),$$

где $x_{01}=\sqrt{\hbar/2\mu\omega_{01}}$ — матричный элемент колебательной координаты, μ — приведенная масса осциллятора.

Считая, что смещения молекул подчиняются нормальному закону распределения, можно выразить входящие сюда корреляционные функции через суммы соответствующих степеней парных функций вида

$$(4)\qquad \varphi_{i,jl}(t'-t'')=\langle(\mathbf{R}_{ij},\mathbf{u}_{ij}(t'))(\mathbf{R}_{il},\mathbf{u}_{il}(t''))\rangle.$$

Подставляя эти суммы в (3) и отбирая, так же как в работе [6], главные члены, найдем для фурье-образа функции $\langle V_{01}(t')V_{01}(t'')\rangle$

$$(5)\qquad \langle V_{01}^2\rangle_\omega=\frac{x_{01}^2}{2\pi}\sum_n\sum_{j,l\neq i}\frac{1}{n!}\frac{\Phi_{ij}^{(n+1)}}{R_{ij}^n}\frac{\Phi_{il}^{(n+1)}}{R_{il}^n}\Lambda_{jl}\int_{-\infty}^{\infty}dt\,e^{i\omega t}\varphi_{i,jl}^n(t),$$

где $\Lambda_{jl}=\overline{f(\alpha_{ij})f(\alpha_{il})}$; усреднение учитывает случайный характер ориентации оси внутримолекулярного колебания.

Вероятности колебательных переходов в молекулах в основном определяются относительными перемещениями ближайших соседей. Для описания таких движений введем, как и в [6], следующую модель. Весь спектр смещений разобьем на две области: низкочастотную $\omega<\omega_D$, для описания которой будем применять гидродинамическую теорию флуктуаций, и высокочастотную $\omega>\omega_D$, где взаимной корреляцией в движениях молекул будем пренебрегать. Относительное движение ближайших соседей в основном определяется структурой ближнего порядка, поэтому мы не будем проводить различия между жидкостью и аморфным твердым телом. Фактически использованное выше разложение энергии взаимодействия по степеням малых смещений от «положений равновесия» основывалось именно на этих соображениях. По этой же причине спектр в области $\omega<\omega_D$ будем заменять, как в [1—6], обычным дебаевским спектром, считая скорости продольных волн $c_\parallel$ такими же, как в жидкости, а скорость поперечных волн $c_\perp$ — в полтора-два раза меньше. Как будет показано ниже, вероятности колебательных переходов мало зависят от детальных предположений о низкочастотной части спектра. Реально ее влияние должно быть еще уменьшено, поскольку время существования возбуждения на данной частице ограничено из-за возможности миграции (см. приложение).

Итак, мы должны записать

$$(6)\qquad \mathbf{u}_{ij}(t)=\sum_q\frac{V}{(2\pi)^3}\int_{|\mathbf{k}|<\omega_D/c_q}d\mathbf{k}\,\mathbf{u}_q(\mathbf{k})\,e^{i\omega_q(\mathbf{k})t-i(\mathbf{k},\mathbf{R}_i)}[1-e^{-i(\mathbf{k},\mathbf{R}_{ij})}]+$$

$$+\int_{|\omega|>\omega_D}d\omega\,e^{i\omega t}(\mathbf{u}_{j\omega}-\mathbf{u}_{i\omega}).$$

Здесь индекс q указывает поляризацию упругой волны; $\mathbf{u}_q(\mathbf{k})$ и $\omega_q(\mathbf{k})$ — амплитуда и частота соответствующего нормального колебания; V — объем системы.

Раскладывая в ряд экспоненту в квадратных скобках и подставляя это значение $\mathbf{u}_{ij}$ в (4), получим

$$\varphi_{i,jl}(t)=A_{\text{нч}}^{i,j}+A_{\text{вч}}^{i,jl}, \tag{7}$$

где

$$A_{\text{нч}}^{i,jl}=\sum_{m,n}\frac{1}{m!n!}\sum_{q}\frac{V}{(2\pi)^3}\int\limits_{|\mathbf{k}|<\omega_D/c_q} d\mathbf{k}\, e^{i\omega_q(\mathbf{k})}(-i\mathbf{k},\mathbf{R}_{ij})^m(i\mathbf{k},\mathbf{R}_{il})^n\times \tag{8}$$

$$\times\langle(\mathbf{R}_{ij},\mathbf{u}_q)(\mathbf{R}_{il},\mathbf{u}_q)\rangle_k,$$

$$A_{\text{вч}}^{i,jl}=\int\limits_{|\omega|>\omega_D} d\omega\, e^{i\omega t}[\langle(\mathbf{R}_{ij},\mathbf{u}_i)(\mathbf{R}_{il},\mathbf{u}_i)\rangle_\omega+\delta_{lj}\langle(\mathbf{R}_{ij},\mathbf{u}_j)^2\rangle]_\omega. \tag{9}$$

Будем считать для простоты, что расположение соседей вокруг i-й молекулы симметрично и $|\mathbf{R}_{ij}|=R$ (первая координационная сфера). Учитывая, что $(\mathbf{k},\mathbf{R}_{ij})$ — малый параметр, ограничимся в разложениях по m и n только главными членами: $m=n=1$. Заметим при этом, что если $f(\alpha_{ij})$ — нечетная функция относительно $\mathbf{R}_{ij}$ (как это имеет место, например, в модели Цванцига), то при суммировании в формуле (5) по j и l вклады от этого члена в вероятность перехода попарно скомпенсируются. В этом случае в $A_{\text{нч}}^{i,jl}$ будем учитывать первый из нечетных по $\mathbf{R}_{ij}$ (или $\mathbf{R}_{il}$) членов, а именно члены с $m=n=2$.

В низкочастотной области $\langle u_q^2\rangle_{\mathbf{k}}=k_{\text{Б}}T/2M\omega_q^2$, где M — масса колеблющихся молекул, $\omega_q=kc_q$, T — температура. Проводя суммирование по всевозможным ориентациям $\mathbf{k}$, получим

$$A_{\text{нч}}^{i,jl}=\frac{R^4k_{\text{Б}}T}{4\pi^2\rho}\left(\frac{\nu_\parallel^{jl}}{c_\parallel^5}+\frac{\nu_\perp^{jl}}{c_\perp^5}\right)\int\limits_{|\omega|<\omega_D} d\omega\, e^{i\omega t}\omega^2, \tag{10}$$

где $\nu_\parallel^{jl}=(1/15)(1+2\cos^2\vartheta_{jl})$; $\nu_\perp^{jl}=(1/15)(3\cos^2\vartheta_{jl}-1)$; $\vartheta_{jl}=(\widehat{\mathbf{R}_{ij},\mathbf{R}_{il}})$. Если $f(\alpha_{ij})$ — нечетная функция $\mathbf{R}_{ij}$, то

$$A_{\text{нч}}^{i,jl}=\frac{R^6k_{\text{Б}}T}{16\pi^2\rho}\left(\frac{\chi_\parallel^{jl}}{c_\parallel^7}+\frac{\chi_\perp^{jl}}{c_\perp^7}\right)\int\limits_{|\omega|<\omega_D} d\omega\, e^{i\omega t}\omega^4, \tag{11}$$

где $\chi_\parallel^{jl}=(1/35)\cos\vartheta_{jl}(3+2\cos^2\vartheta_{jl})$; $\chi_\perp^{jl}=(2/105)\cos\vartheta_{jl}(4\cos^2\vartheta_{jl}-1)$.

В области $\omega>\omega_D$ после усреднения по различным ориентациям $\mathbf{u}_{i\omega}$ получим для любого вида $f(\alpha_{ij})$

$$A_{\text{вч}}^{i,jl}=\frac{R^2}{3}(\cos\vartheta_{jl}+\delta_{jl})\int\limits_{|\omega|>\omega_D}\langle u^2\rangle_\omega e^{i\omega t}\,d\omega. \tag{12}$$

Подставляя (10) и (12) в (7), имеем

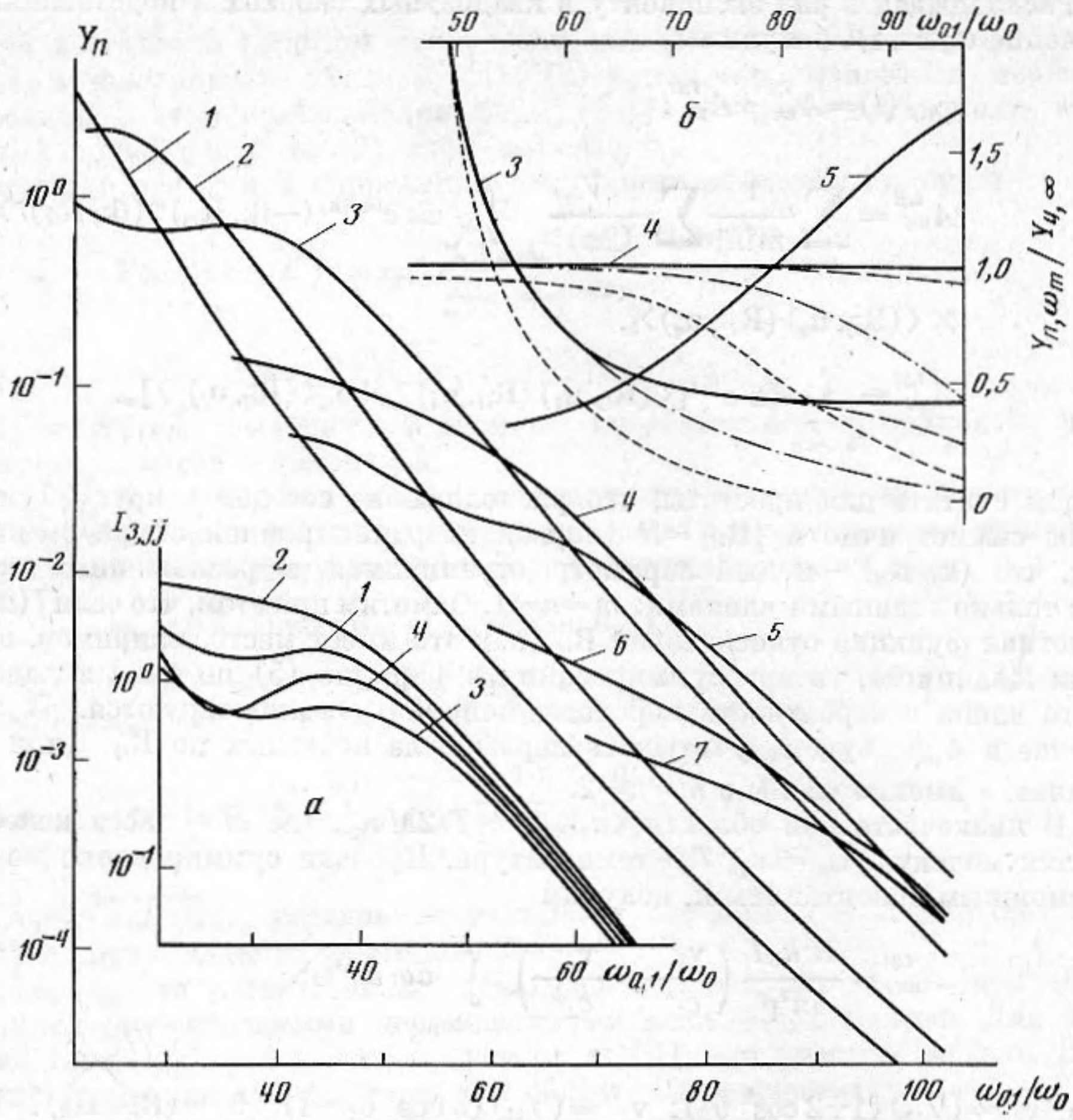
$$\varphi_{i,jl}(t)=\frac{R^3}{3}(\cos\vartheta_{jl}+\delta_{jl})\int F_{jl}(\omega)e^{i\omega t}\,d\omega, \tag{13}$$

где

$$F_{jl}(\omega)=\begin{cases}\dfrac{3R^2k_{\text{Б}}T}{4\pi^2\rho}\dfrac{1}{\cos\vartheta_{jl}+\delta_{jl}}\left(\dfrac{\nu_\parallel^{jl}}{c_\parallel^5}+\dfrac{\nu_\perp^{jl}}{c_\perp^5}\right) & \text{при } \omega<\omega_D, \quad (14)\\ \langle u^2\rangle_\omega & \text{при } \omega>\omega_D. \quad (15)\end{cases}$$

Если $f(\alpha_{ij})$ нечетно, то с учетом (11) имеем при $\omega<\omega_D$ вместо (14)

$$F_{jl}(\omega)=\frac{3R^4k_{\text{Б}}T}{16\pi^2\rho}\frac{1}{\cos^2\vartheta_{jl}+\delta_{jl}}\left(\frac{\chi_\parallel^{jl}}{c_\parallel^7}+\frac{\chi_\perp^{jl}}{c_\perp^7}\right)\omega^4. \tag{16}$$



Фиг. 1. Соотношение между членами ряда (17). Значения Y_n даны в единицах $\varepsilon^2/\sigma^2\omega_0$. Цифры на кривых соответствуют n-номеру члена ряда или числу фононов, участвующих в данном взаимодействии *а* — частотная зависимость $I_{3,jj}$; *1* и *2* — модели Цванцига и Герцфельда при $\omega_D=8{,}6\,\omega_0$, $c_{\parallel}=6\,\sigma\omega_0$; *3* — модель Герцфельда при $\omega_D=10{,}7\,\omega_0$, $c_{\parallel}=7\,\sigma\omega_0$; *4* — модели Цванцига и Герцфельда при $A_{\text{нч}}^{i,jl}=0$, $\omega_D=8{,}6\,\omega_0$. Ординаты в произвольных единицах. *б* — влияние пределов интегрирования на Y_n; на оси ординат — отношение Y_n при предельной частоте ω_m к Y_4 при $\omega_m=\infty$; сплошные линии — $\omega_m=\infty$, пунктир — $\omega_m=65\,\omega_0$, штрихпунктир — $\omega_m=43\,\omega_0$, двойной штрихпунктир — $\omega_m=32\,\omega_0$. Цифры на кривых указывают значения n. В Y_n учтены только главные члены ($\vartheta_{jl}=0$)

Подставляя (13) в (5), получим после интегрирования по t

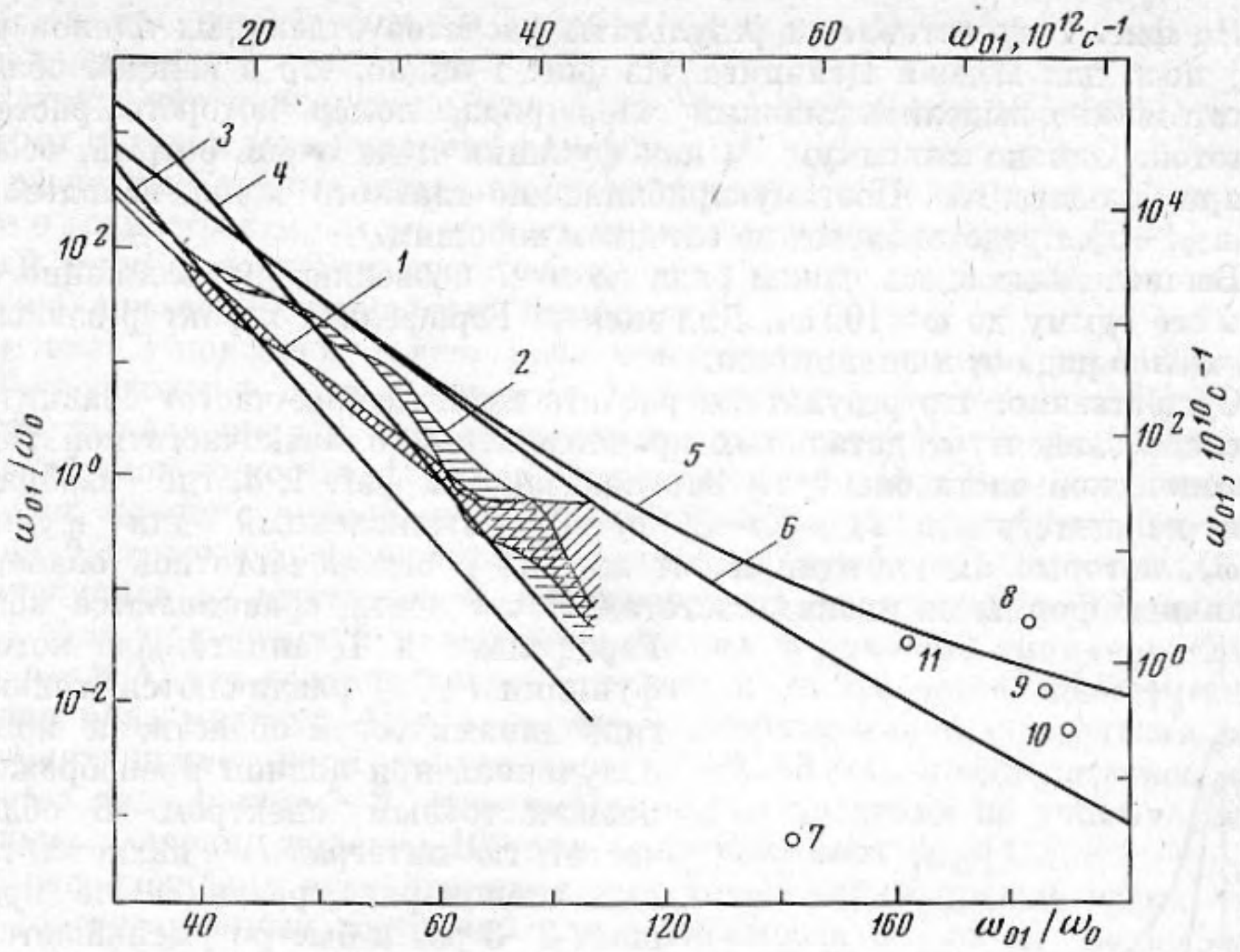
$$\langle V_{01}^2\rangle_{\omega_{01}}=x_{01}^2\sum_{n=1}^{\infty}Y_n, \tag{17}$$

где

$$Y_n=([\Phi^{(n+1)}(R)]^2/3^n n!)\sum_{j,l}\Lambda_{jl}I_{n,jl}(\cos\vartheta_{jl}+\delta_{jl})^n, \tag{18}$$

$$I_{n,jl}=\int_{-\infty}^{+\infty}\ldots\int d\omega_1\ldots d\omega_n\prod_{k=1}^{n}F_{jl}(\omega_k)\,\delta\Big(\sum_{k=1}\omega_k-\omega_{01}\Big). \tag{19}$$

Этот результат отличается от полученного ранее [6] возможностью применения его для различных моделей внутримолекулярного колебания, учетом поперечных гидродинамических мод и более последовательным



Фиг. 2. Вероятность перехода как функция частоты внутримолекулярного колебания. Кривые – расчет: *1* и *2* – метод молекулярной динамики соответственно для моделей Цванцига и Герцфельда (заштрихованные области ограничены кривыми, полученными усреднением корреляционных функций по 36 начальным моментам каждая); *3* и *4* – вычисление по формуле (17) для тех же моделей; *5* и *6* – расчет в приближении бинарных столкновений [7] для модели Цванцига. Точки – эксперимент: *7* – CS_2, *8* – CCl_4, *9* – C_6H_6, *10* – C_4H_4S, *11* – C_5H_5N. Шкалы в абсолютных единицах отнесены к бензолу

методом суммирования по частицам. Кроме того, в [6] интегрирование проводилось не по всем частотам, а только по главной области $\omega_k>0$.

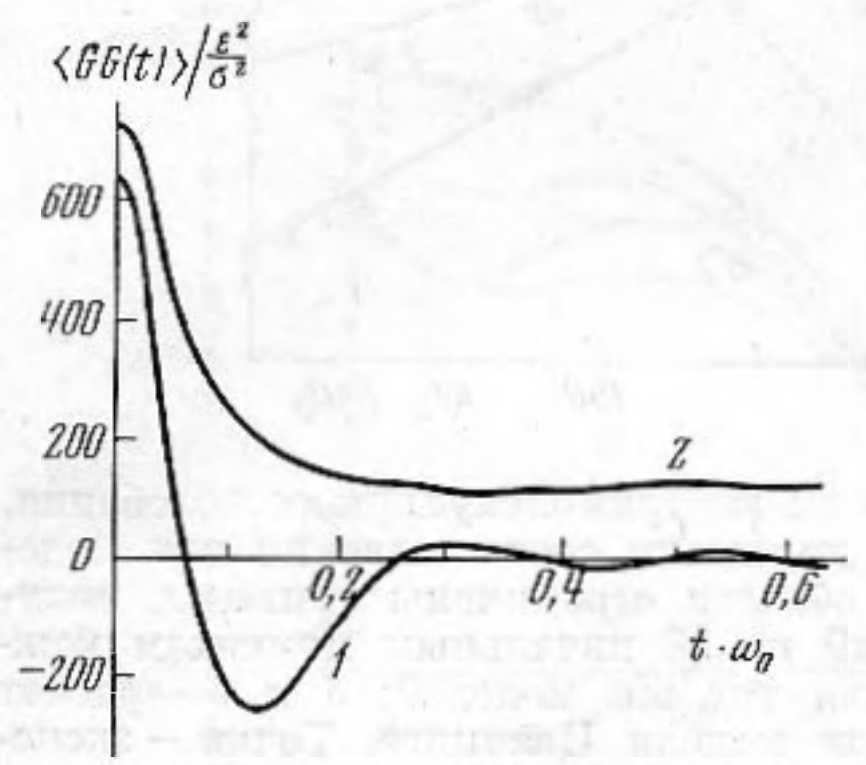
Численные расчеты по формулам (17)–(19) проведены для модели Цванцига $\left(\Lambda_{jl}=\frac{1}{3}\cos\vartheta_{jl}\right)$ и для модели Герцфельда ($\Lambda_{jl}=1$). Величины $I_{n,jl}$ находились численным интегрированием. В отличие от [1–6] в качестве функции $F_{jl}(\omega)$ в области высоких частот $\omega>\omega_D$ использовались спектральные интенсивности $\langle u^2\rangle_\omega=\langle v^2\rangle_\omega/\omega^2$, полученные в [7] методом молекулярной динамики. Вычисления в [7] выполнялись для 125 молекул, помещенных в кубической основной ячейке с ребром L и взаимодействующих с потенциалом Леннард-Джонса $\Phi(r)=4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]$. Безразмерные параметры состояния имели значения $k_БT/\varepsilon=0{,}783$; $\sigma N^{1/3}L=0{,}934$. В области низких частот использовались следующие значения параметров функций (14) и (16): $R=1{,}085\,\sigma$ (первый максимум радиальной функции распределения), $c_\parallel=1{,}5$, $c_\perp=6\,\sigma\omega_0$. Здесь $\omega_0=(\varepsilon/M\sigma^2)^{1/2}$ играет роль единицы измерения частоты при применении результатов расчета к различным веществам. Использованное значение $c_\parallel$ соответствует значению скорости звука в жидком бензоле. Граничная частота ω_D выбиралась как точка пересечения спектра $\langle u^2\rangle_\omega$ с дебаевской кривой и равнялась $8{,}6\,\omega_0$.

При суммировании по частицам было для определенности принято, что молекулы лежат в узлах гранецентрированной кубической решетки и угол ϑ_{jl} принимает значения 0, $\pi/3$, $\pi/2$, $2\pi/3$ и π.

На фиг. 1 представлены результаты расчетов отдельных членов ряда (17) по n для модели Цванцига. Из фиг. 1 видно, что в каждой области частот можно выделить главный член ряда, номер которого растет с частотой. Однако максимум Y_n как функции n не очень острый, особенно при больших ω_{01}. Поэтому приближение главного члена, использованное в [1—5], представляется не слишком хорошим.

Вычисленные здесь члены ряда до $n=7$ позволяют приближенно оценить его сумму до $\omega \simeq 100\,\omega_0$. Для модели Герцфельда характер зависимости членов ряда от n аналогичен.

Существенно, что результаты расчета для высоких частот сравнительно слабо зависят от детальных предположений о низкочастотной гидродинамической части спектра. Это показано на фиг. 1, *а*, где изображен один из интегралов $I_{n,\,jl}$ ($n=3$, $\vartheta_{jl}=0$), вычисленный для функций $F_{jl}(\omega)$, которые имеют один и тот же вид в высокочастотной области и различные формы на низких частотах. В частности, сравниваются модели Герцфельда и Цванцига, для которых функции $F_{jl}(\omega)$ различаются только в гидродинамической области, и кривая, полученная при полном пренебрежении низкочастотным спектром. В области частот, где интеграл $I_{3,\,jj}$ является главным членом ряда, различие не превышает 2—3 раз и быстро уменьшается до 40—50% при повышении частоты. Аналогично ведут себя и другие интегралы.



Фиг. 3. Временные корреляционные функции. *1* — $G=\mathbf{F}$ (определяет вероятность перехода для модели Цванцига), *2* — $G=\sum_j \partial\Phi_{ij}/\partial r_{ij}$ (определяет вероятность для модели Герцфельда)

Фигура 1, *б* иллюстрирует степень выполнения исходной предпосылки работ [1—6] о возможности построения высокочастотной части спектра, исходя из знания его низкочастотной части. Из рисунка видно, что при сужении пределов интегрирования до $\omega_m \simeq (30-40)\,\omega_0$ значения членов ряда Y_n в той области частот, где они являются главными, меняются незначительно. Убывание Y_n с ростом ω_{01} заметно только за пределами этой области. Отметим, что в точке $\omega \simeq 30\,\omega_0$ плотность фононного спектра $\langle v^2\rangle_\omega$ примерно на порядок меньше, чем в максимуме, поэтому выбор $\omega_m \simeq 30\,\omega_0$ представляется достаточно естественным.

На фиг. 2 представлены кривые частотной зависимости вероятности перехода w_{01} для двух моделей, построенные по формуле (17) с учетом семи членов ряда. Здесь же приведены кривые, для которых спектральные интенсивности $\langle V_{01}^2\rangle_{\omega_{01}}$ получены из значений $\langle F_x^2\rangle_{\omega_{01}}$ и $\left\langle\left(\sum_j \Phi_{ij}'\right)^2\right\rangle_{\omega_{01}}$, найденных непосредственно методом молекулярной динамики. Процедура вычисления $\langle F_x^2\rangle_\omega$ описана в работе [7]. Величины $\left\langle\left(\sum_j \Phi_{ij}'\right)^2\right\rangle_\omega$ вычислялись аналогично. Функции временной корреляции $\langle F_x F_x(t)\rangle$ и $\left\langle \sum_j \Phi_{ij}' \sum_j \Phi_{ij}'(t) \right\rangle$ показаны на фиг. 3.

Из фиг. 2 видно, что различие между вероятностями переходов для моделей Цванцига и Герцфельда невелико — их частотный ход почти одинаков, а численные значения отличаются примерно втрое. Согласно формуле (17), это различие связано почти целиком с различием коэффициен-

тов Λ_{jj} (на высоких частотах ω_{01} член с $j=l$ является главным, а значения $I_{n,jj}(\omega)$ близки).

Расхождение между кривыми, рассчитанными по формуле (17) и найденными методом молекулярной динамики, не превышает одного порядка, хотя расчетные кривые идут несколько круче. Таким образом, предположение о возможности рассматривать высокочастотный спектр как обусловленный многофононными процессами, по-видимому, оправдано, по крайней мере, для оценок по порядку величины.

На фиг. 2 показаны также экспериментальные данные для вероятностей переходов в пяти жидкостях, для которых релаксационная теплоемкость, вычисленная из акустических данных, совпадает с полной колебательной теплоемкостью [9]; для этих жидкостей найденные вероятности переходов можно с полной определенностью отнести к возбуждению самого низкочастотного из внутримолекулярных колебаний. Значения σ и ε вычислялись из критических параметров по формулам, приведенным в [10]. Для приведенной массы принималось в качестве типичного значения $\mu=M/4$, что незначительно отличается от расчетов, даваемых в [11] для ряда молекул. При пересчете экспериментальных значений w_{01} к значению приведенной температуры $T=0{,}783\,\varepsilon/k_{\text{Б}}$ предполагалась зависимость вида $\ln w_{01}\sim T^{-1/3}$; зависимость w_{01} от давления не учитывалась, поскольку давления порядка 100 *атм* мало изменяют w_{01} [12].

Из расположения экспериментальных точек видно прежде всего, что закон соответственных состояний для зависимости w_{01} от ω_{01} не выполняется. Это, вероятно, не связано с различием в форме внутримолекулярного колебания; выше уже отмечалось, что результаты для разных моделей (Герцфельда и Цванцига) мало отличаются друг от друга. По всей видимости, для реальных молекул очень существенную роль играет точный вид потенциала межмолекулярного взаимодействия. Любые расчеты, исходящие из универсальной формы потенциала, очевидно, не могут претендовать на количественное согласие с опытом. С другой стороны, именно поэтому можно ожидать, что изучение кнезеровской релаксации позволит получать информацию о тонких деталях взаимодействия молекул.

Теоретические вычисления w_{01} по формуле (17) и методом молекулярной динамики не удалось довести до частот ω_{01}, к которым относятся экспериментальные данные. Однако если грубо экстраполировать общий ход расчетных кривых, то они пройдут через область, в пределах которой разбросаны экспериментальные точки.

На фиг. 2 приведены также кривые, полученные с помощью «газовой модели», предложенной в работе [7] и доведенные до частот эксперимента (кривые *5*, *6*). Эти кривые также довольно близко подходят к экспериментальным точкам. Степень согласия газовой модели с методом молекулярной динамики в той области частот, где их можно сравнивать, примерно такая же, как для модели многофононных взаимодействий. Однако последняя, очевидно, должна лучше отражать специфику жидкостей, и ее развитие представляется более перспективным.

Приложение

Оценим порядок величины скорости миграции возбуждения.

Резонансная передача возбуждения от молекулы к молекуле, в отличие от процесса активации и дезактивации, сопровождается изменением колебательного состояния сразу двух молекул. Поэтому в потенциале взаимодействия нужно сохранить зависимость от колебательных координат x_j всех молекул. Например, для модели Герцфельда

$$V_{\text{вз}}(x_1, x_2, \ldots, t)=\sum_j \Phi(|\mathbf{r}_{ij}(t)|-x_i-x_j)=$$

$$=\ldots+\sum_j \Phi''(|\mathbf{r}_{ij}(t)|)x_i x_j+\ldots \qquad (j\neq i).$$

где сохранен только главный член, ответственный за рассматриваемый переход. Вероятность обнаружить возбуждение в момент t на молекуле j равна $P_j(t)=|a_j(t)|^2$, где $a_j(t)$ удовлетворяют уравнениям [13]

$$i\hbar\frac{da_j}{dt}=\sum_m a_m(t)V_{jm};\qquad a_j(0)=\delta_{ij};\qquad j,m=1,2,\ldots \tag{20}$$

Здесь $V_{jm}=\int\Psi_j^*V_{\text{вз}}\Psi_m dx_j dx_m$ — матричный элемент энергии взаимодействия, $\Psi_j=\psi_1(x_j)\prod\limits_{m\neq j}\psi_0(x_m)$ — волновая функция системы невзаимодействующих осцилляторов, один из которых (j-й) возбужден. Начальные условия соответствуют возбуждению i-й молекулы в момент $t=0$.

Как и раньше, будем рассматривать тепловое движение молекул как колебания около положений равновесия и представим потенциал взаимодействия в виде суммы постоянной и зависящей от времени частей, т. е. $V_{jm}=A+B(t)$. Как видно из фиг. 3, переменные части корреляционных функций типа $\langle\Phi'(0)\Phi'(t)\rangle$ не могут считаться малыми. Однако при оценке вероятности передачи возбуждения ими, по-видимому, можно пренебрегать. Действительно, рассмотрим случай двух частиц, для которого система (20) имеет точное решение (см. [13])

$$\begin{aligned} a_1(t)&=\exp\left(-i\int_0^t V_{11}dt'/\hbar\right)\cos\left(\int_0^t V_{12}dt'/\hbar\right),\\ a_2(t)&=-i\exp\left(-i\int_0^t V_{11}dt'/\hbar\right)\sin\left(\int_0^t V_{12}dt'/\hbar\right). \end{aligned} \tag{21}$$

Определяя время передачи возбуждения $t_{\text{п}}$ из условия $a_1(t_{\text{п}})=0$, получаем уравнение $At_{\text{п}}+\int\limits_0^{t_{\text{п}}}B(t)\,dt=\pi\hbar/2$. Поскольку среднее значение $B(t)$ равно нулю, второе слагаемое ограничено и время $t_{\text{п}}$ определяется, главным образом, постоянной частью потенциала.

Для дальнейшего упрощения системы (20) пренебрежем передачей возбуждения между молекулами окружения. Тогда

$$i\hbar\frac{da_i}{dt}=\sum_j V_{ij}a_j+V_{ii}a_i,\qquad i\hbar\frac{da_j}{dt}=V_{jj}a_j+V_{ji}a_i,$$

где $V_{ii}=V_{jj}=W$ — энергия межмолекулярного взаимодействия. Решение этой системы имеет вид

$$a_i=\cos\left[\left(\int V_{12}^2(r)\,g(r)\,d\mathbf{r}\right)^{1/2}t/\hbar\right]\exp(-iWt/\hbar),$$

где суммирование по молекулам заменено интегрированием по положениям равновесия, $g(r)$ — радиальная функция распределения. (В работах [14, 15] вместо учета $g(r)$ вводился произвольный нижний предел интегрирования.) Время передачи возбуждения $t_{\text{п}}$ оценим опять из условия $a_i(t_{\text{п}})=0$. Используя $g(r)$, найденное методом молекулярной динамики, получаем для жидкости типа бензола $t_{\text{п}}\sim1{,}5\cdot10^{-12}$ *сек*. Гидродинамические части функций корреляции относятся к большим временам, и поэтому их влияние на процессы дезактивации и возбуждения молекул должно быть сильно подавлено.

Возникает вопрос, не может ли процесс миграции возбуждений сказаться на величине и форме частотной зависимости кнезеровского поглощения и скорости звука. Рассмотрим этот процесс миграции как диффузию, тогда кинетическое уравнение для концентрации возбужденных молекул n/N имеет вид

$$\frac{1}{N}\frac{\partial n}{\partial t}=-w_{10}\frac{n}{N}+w_{01}\left(1-\frac{n}{N}\right)+D\nabla^2\frac{n}{N},$$

где $D=R^2/6t_п\sim10^{-4}$ *см²/сек*. Используя это уравнение вместо обычного уравнения релаксации, получим для комплексного модуля сжатия [16]

$$\tilde{E}=K_{ад}\left[1-\frac{\Delta C_i}{C_V C_p}\frac{1}{(1+\omega^2\tau_d^2)^2+\omega^2\tau^2}\right], \tag{22}$$

где τ — обычное адиабатическое время колебательной релаксации, c — скорость звука, $K_{ад}$ — равновесный адиабатический модуль сжатия, $\Delta=C_p-C_V$, $C_{V_\infty}=C_V-C_i$, C_i — колебательная теплоемкость, $\tau_d\equiv(D\tau/c^2)^{1/2}$.

Из формулы (22) видно, что учет диффузии возбуждений приводит к убыванию кнезеровского вклада в коэффициент поглощения звука на высоких частотах по закону ω^{-2}. Однако этот эффект мог бы наблюдаться на опыте только при $\tau_d\sim\tau$. Даже при $\tau\sim10^{-12}$ *сек* получаем при указанных значениях $D\tau_d\sim0{,}1\,\tau$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *K. F. Herzfeld.* The origin of ultrasonic absorption in liquids. J. Chem. Phys., 1952, *20*, 1, 288–289.
2. *Л. Либерман.* Резонансное поглощение. Физическая акустика (под ред. У. Мэзона), т. 4, ч. А, М., «Мир», 1969, 218–230.
3. *R. A. Rasmussen.* Resonance absorption in solid cyclohexane. J. Chem. Phys., 1962, *36*, 7, 1821–1826.
4. *Б. Ф. Гордиец, Ш. С. Мамедов, Л. А. Шелепин.* Колебательная релаксация и лазеры на внутримолекулярных переходах в жидкостях и молекулярных кристаллах. Препринт ФИАН № 17, М., 1975.
5. *Т. М. Махвиладзе, М. С. Сарычев, Л. А. Шелепин.* Комбинационное рассеяние света на возбужденной среде. ЖЭТФ, 1975, *69*, 2, 499–512.
6. *В. П. Романов, В. А. Соловьев.* О вероятностях колебательных переходов и кнезеровском поглощении звука в конденсированной среде. Акуст. ж., 1975, *21*, 2, 250–259.
7. *Е. Б. Петрунина, В. П. Романов, В. А. Соловьев.* К вопросу о вычислении кнезеровских времен релаксации из модели бинарных столкновений. Акуст. ж., 1975, *21*, 5, 782–788.
8. *R. Zwanzig.* Theory of vibrational relaxation in liquids. J. Chem. Phys., 1961, *34*, 6, 1931–1935.
9. *П. К. Хабибуллаев, М. Г. Халиулин, С. С. Алиев, К. Парпиев, М. И. Шахпаронов.* О колебательной релаксации в жидкостях. В сб.: Физика и физико-химия жидкостей, вып. 1, М., Изд. МГУ, 1972, 37–93.
10. *Р. Рид, Г. Шервуд.* Свойства газов и жидкостей, Л., «Химия», 1972.
11. *K. F. Herzfeld, T. A. Litovitz.* Absorption and dispersion of ultrasonic waves. New York – London, Acad. Press, 1959.
12. *Дж. Лэмб.* Термическая релаксация в жидкостях. Физическая акустика (под ред.. У. Мэзона), т. 2, ч. А, М., «Мир», 1968, 222—297.
13. *Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц.* Квантовая механика. М., «Наука», 1975.
14. *M. Kakimoto, T. Fujiyama.* Calculation of the widths for isotropic parts of highly-polarized Raman lines: vibrational relaxation of infrared inactive levels. Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, *47*, 8, 1883–1885.
15. *T. Tokuhiro, W. G. Rothschild.* Resonance vibrational energy transfer in liquids in the repulsive potential region. J. Chem. Phys., 1975, *62*, 6, 2150–2154.
16. *И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников.* Основы молекулярной акустики, М., «Наука», 1964.

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

Поступила
16 марта 1976 г.