

К ВОПРОСУ О ДВИЖЕНИИ АТОМОВ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СРЕДАХ

А.Г. Воронцов¹

Методом молекулярной динамики изучены автокорреляционные функции скоростей в системе твердых сфер и системе Леннарда-Джонса. Основное внимание уделено особенностям движения атомов в жидкостях низкой плотности и сверхкритических флюидах. Обсуждается вопрос о разделении неупорядоченных систем на плотные и рыхлые.

Ключевые слова: жидкое и флюидное состояние, движение атомов.

Введение

Вопрос о структуре жидкостей и ее изменении при нагреве от тройной точки до критической точки остается дискуссионным до сих пор. Ученые, занимавшиеся свойствами жидкостей, конденсированных из газа, находили жидкость похожей на плотный газ (Ван-дер-Ваальс [1], Стюарт [2]). В то же время исследования жидкостей, полученных при плавлении материалов, например жидкой ртути, дало основание считать жидкость разупорядоченным кристаллом. Этой точки зрения придерживались Дебай [3] и Френкель [4], подтверждая ее сходными свойствами кристалла и жидкости: плотности, электро- и теплопроводности и т.д., а также сходными структурными характеристиками, например структурным фактором. На сегодняшний день исследователи простых жидкостей, к которым в первую очередь относят расплавы металлов, склоняются к точке зрения Дебая–Френкеля, однако признают, что при высоких температурах в расплавах происходят изменения, суммарное действие которых таково, что такая жидкость не может сравниваться с кристаллом. Под простой жидкостью понимаются жидкости взаимодействие атомов, в которых направленные взаимодействия отсутствуют и могут быть описаны в терминах парных взаимодействий.

На сегодняшний день не существует единой теории, описывающей неупорядоченное состояние вещества (плотные газы, жидкости, сверхкритических флюиды), так как приближения, которые используются для некоторой области состояний, оказываются неприменимы для других областей. Ситуация усугубляется тем, что нет четкого ответа на вопросы о существовании границ, разделяющих состояния неупорядоченной системы в однофазной области при движении вокруг критической точки, об их расположении на фазовой диаграмме и природе изменений, происходящих на них. Из общих соображений статистической физики понятно, что переходы, если они существуют, должны сопровождаться изменением свойств фазового пространства системы. Т.е. неупорядоченные системы могут отличаться друг от друга по степени порядка, а возникновение более сильных корреляций можно классифицировать по уменьшению объема фазового пространства системы, которое появляется за счет наложения каких-либо ограничений на фазовые переменные при изменении плотности или температуры. Например, абсолютно некоррелированные фазовые переменные (координаты и скорости частиц) у идеального газа постепенно переходят в коррелированное состояние при увеличении плотности системы, образуя жидкое состояние.

Простейшей моделью конденсированного состояния, в которой появляются корреляции фазовых переменных, является модель Ван-дер-Ваальса [1]. Учет объема молекул и некоторого притяжения между ними приводит к появлению газовой и жидкостной области на фазовой диаграмме, т.е. физически корректному (качественно) изменению фазового пространства при изменении плотности / температуры системы. Модификации модели Ван-дер-Ваальса привели к появлению модели твердых сфер, в рамках которой могут быть описаны кристаллизация и аморфизация системы [5]. В системе твердых сфер неупорядоченная область состояний при плотностях упаковки (доля объема, заполненная сферами) менее плотности кристаллизации является однофазным неупорядоченным состоянием – флюидом. При плотности упаковки менее 0,49 не найдено особенностей ни на кривой сжимаемости [5], ни в поведении параметров ориентационного и

¹ Воронцов Александр Геннадьевич – кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.

E-mail: sas@physics.susu.ac.ru

трансляционного порядка [6]. Это говорит о том, что координатная часть фазового пространства в области флюидного состояния изменяется монотонно, без резкого появления корреляций. Про импульсную часть фазового пространства такого, по-видимому, сказать нельзя.

Импульсная часть фазового пространства может быть изучена через автокорреляционную функцию скоростей: $C_v(t) = \langle (\bar{v}_i(0) \cdot \bar{v}_i(t)) \rangle / \langle v_i^2(0) \rangle$, где угловые скобки означают усреднение по ансамблю. Случаю некоррелированного движения частиц отвечает экспоненциальное спадание $C_v(t)$, которое соответствует броуновскому движению частиц (модель Эйнштейна) или модели движения тела (молекулы) в вязкой среде с силой трения пропорциональной скорости (модель Стокса). Однако было установлено [7], что автокорреляционные функции скоростей в молекулярных моделях затухают экспоненциально только в пределе малой плотности. При отличных от нуля плотностях автокорреляционная функция скорости для больших времен спадает по степенному закону, который был объяснен Олдером и Вайнрайтом [8] на основе гидродинамической модели вязкой среды. Они нашли, что из-за возникновения вихревых течений автокорреляционная функция скорости спадает в данной модели по степенному закону с показателем $-3/2$ (для 3-мерного случая), что и было подтверждено моделированием. Кроме того, отклонение от экспоненциального закона имело немонотонный характер. Максимальное интегральное отклонение, найденное по разнице теоретического и модельного коэффициентов диффузии, наблюдалось для плотности упаковки порядка 0,3 [7]. При плотностях упаковки более 0,3 корреляционная функция изменяла свой вид, приобретая минимум, который при плотностях более 0,4 переходил в область отрицательных значений [7]. В этом случае результат столкновения перестает быть случайным и скорее соответствует «рассеянию назад», впервые рассмотренного в работе [9]. Рассеяние назад – это начальное проявление так называемого «эффекта клетки», когда окружение атома становится достаточно плотным и атом «запирается» в некоторой области пространства. По-видимому, перечисленные изменения вызваны появлением корреляций в импульсной части фазового пространства, т.е. изменением характера индивидуальных движений частиц и появлением коллективных движений (гидродинамических течений).

Работы по изучению автокорреляционных функций системы твердых сфер и систем с модельными потенциалами не прекращаются более сорока лет (см. например [10–12]), однако они сосредоточены на обсуждении плотных жидкостей, вблизи перехода жидкость – твердое тело. В нашей работе внимание уделено области промежуточных состояний и обсуждается возможность разделения неупорядоченных систем на плотные и разряженные. Целью данной работы было исследование изменения в характере движения частиц простой жидкости при низких плотностях на моделях, представляющих: флюидное состояние системы твердых сфер, жидкое и флюидное состояние системы с потенциалом Леннарда-Джонса.

Модель твердых сфер

Для получения $C_v(t)$ в модели твердых сфер была использована система из 4000 частиц, которая исследовалась с шагом 0,025–0,05 на протяжении 500–5000 временных единиц. Единица времени при моделировании – это диаметр сферы, отнесенный к средней скорости теплового движения. За время моделирования в системе происходило 10^6 – 10^8 столкновений между атомами. Разная длительность моделирования и шаг записи данных выбирались для исследования систем с разной плотностью упаковки. Из полученных данных выбирались участки в 5–15 временных единиц, для которых вычислялась автокорреляционная функция, затем проводилось усреднение. Было усреднено порядка 20 000 автокорреляционных функций. Полученные результаты представлены на рис. 1.

Исследования начальных участков автокорреляционных функций показало, что они имеют экспоненциальную зависимость с характерным временем релаксации пропорциональным времени свободного пробега для данной плотности упаковки. После нормировки времени на $\tau = \sqrt{3} \cdot \tau_{free}$, где τ_{free} – среднее время свободного пробега, полученное при моделировании для данной плотности, все графики имеют совпадающие начальные участки (рис. 2, 3). Это показывает, что первоначальное экспоненциальное уменьшение автокорреляционных функций происходит за счёт случайных столкновений и определяется их частотой.

На рис. 2 масштабированные графики автокорреляционных функций приведены в логарифмическом масштабе, который позволяет увидеть их отклонения от прямой, показывающей закон экспоненциального затухания. Можно отметить, что отклонение от экспоненциального закона при больших временах растут для плотностей упаковки от 0 до 0,3, достигая при 0,3 своего максимального значения. При увеличении плотности выше 0,3 автокорреляционные функции, не изменяя своего асимптотического поведения при больших временах, приближаются к экспоненциальному закону при малых временах. При плотности упаковки выше 0,4 на рис. 2 хорошо видна область отрицательных значений функций (области разрывов), которая соответствует движению частицы в противоположном направлении после одного или нескольких столкновений. Впервые этот результат был получен Олдером и Вайнрайтом [8] и детально исследован в недавней работе Вильямса и др. [12]. При данных плотностях, по-видимому, становится оправданной модель плотной жидкости, предложенная Френкелем [4], в которой разделены собственные движения атома около положения равновесия и смещение точки этого равновесия при течении жидкости.

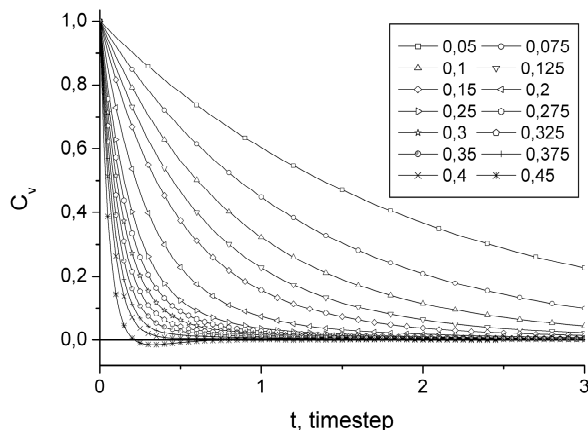


Рис. 1. Автокорреляционные функции скоростей частиц в системе твердых сфер для разных плотностей упаковки. Время измерено в единицах времени модели

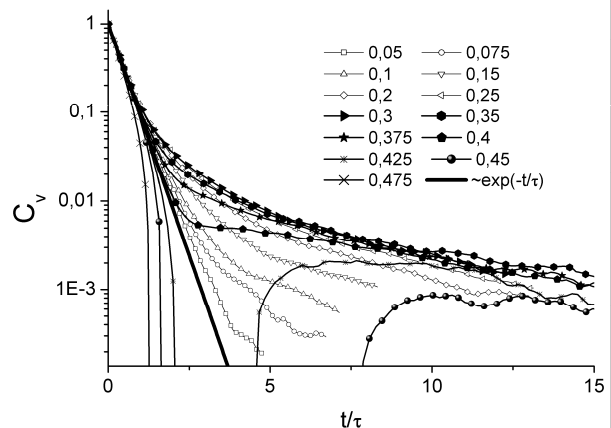


Рис. 2. Зависимость автокорреляционных функций скоростей частиц в системе твердых сфер для разных плотностей упаковки от приведенного времени. Жирная линия – экспоненциальный закон затухания

На рис. 3 представлены масштабированные автокорреляционные функции скоростей в двойных логарифмических координатах. В данном масштабе степенные зависимости имеют вид прямых, что удобно при изучении автокорреляционных функций при больших временах. Можно заметить, что все функции в пределе больших времен выходят на степенную зависимость с показателем $-3/2$, однако для низких плотностей это происходит при чрезвычайно малых значениях корреляционных функций, около 10^{-3} – 10^{-4} относительно начального их значения. Наблюдение малых значений автокорреляционных функций при больших t требует значительного увеличения статистики. Например, для получения данных при плотности упаковки 0,05 с точностью, показанной на рис. 3, потребовалось усреднение по $5 \cdot 10^8$ функциям. Наиболее быстро появление степенной зависимости у автокорреляционной функции, т.е. гидродинамического течения, описанного Олдером [8], происходит при плотности упаковки 0,3. Вид функций при плотностях менее 0,3 может быть описан в рамках простой модели, включающей 2 фактора: случайные столкновения (диффузионный механизм) и гидродинамическое течение (см. например [13]). При больших плотностях выпуклость вниз, появляющаяся на графиках может объясняться только дополнительным предположением о появлении корреляций, связанных с неізотропностью рассеяния частиц при столкновениях. Неізотропность рассеяния показывает наличие сильных тройных корреляций, так как два последовательных столкновения некоторой частицы происходят с частицами уже коррелированными друг с другом, что дает неслучайный результат. Несмотря на это при плотностях 0,3–0,4 гидродинамическая составляющая движения частиц остается высокой и все графики имеют единую асимптотику.

Модель с потенциалом Леннард-Джонса

Для модельной системы с потенциалом Леннард-Джонса автокорреляционные функции скорости при разных плотностях были изучены в многочисленных работах, из которых стоит выделить пионерскую работу Рамана [10] и наиболее точную недавнюю работу Мейера и др. [11]. Мы

провели дополнительное исследование в области жидкости низкой плотности и сверхкритического флюида, так как существование максимума отклонения автокорреляционной функции от экспоненциального закона и возрастающая роль тройных флуктуаций представляется весьма интересными. Для системы с потенциалом Леннард-Джонса автокорреляционные функции скорости при разных плотностях были построены для температур 1,3 и 3 (в единицах Леннард-Джонса). Форма кривых соответствовала результатам работ Рамана [10] и Мейера и др. [11] и была сходна с кривыми для системы твердых сфер за исключением начального участка, который не являлся экспоненциальным. Мы уделили внимание точкам, в которых автокорреляционные функции начинают приобретать минимум в двойных логарифмических координатах, что соответствует появлению корреляций в движении частиц, отличного от традиционного диффузионного и гидродинамического механизмов (см. рис. 3 для системы твердых сфер). Методика проведения расчетов и оценки данных совпадала с таковой для системы твердых сфер. На рис. 4 показана фазовая диаграмма системы Леннард-Джонса и конечный результат моделирования – положение найденных точек появления корреляций (звезды) вместе с интервалами ошибок. Для системы с потенциалом Леннард-Джонса положение перехода зависит от температуры и образует линию на фазовой диаграмме (сплошная линия). В связи с трудоемкостью расчетов, положение данной линии было оценено всего по двум значениям. Сопоставляя результаты системы Леннард-Джонса с результатами для системы твердых сфер, можно предположить, что данная линия соответствует эффективной плотности упаковки около 0,3, а ее наклон определяет изменение эффективного радиуса атомов при изменении температуры.

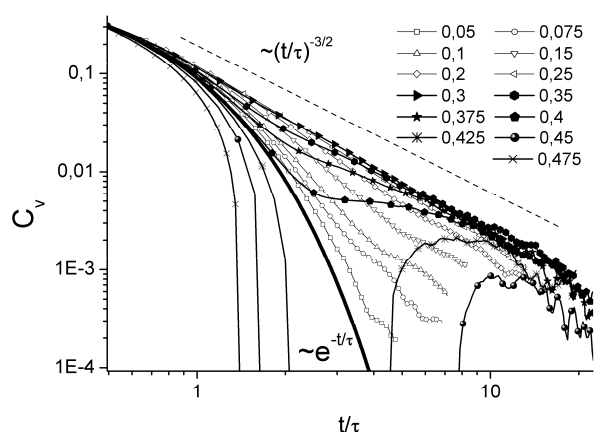


Рис. 3. Зависимость автокорреляционных функций скоростей частиц в системе твердых сфер для разных плотностей упаковки от приведенного времени. Жирная линия – экспоненциальный закон затухания, пунктирная линия – наклон прямых, соответствующих затуханию со степенью – 3/2

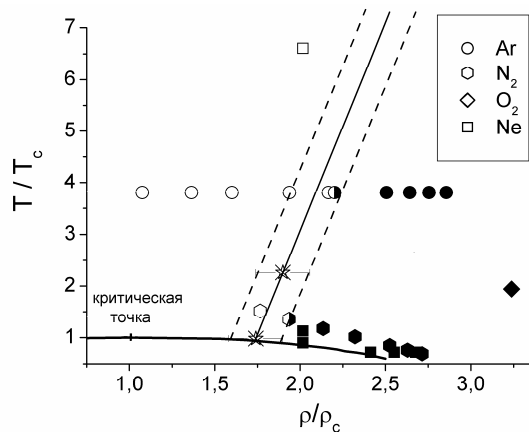


Рис. 4. Кривая сосуществования жидкость–пар и данные по аномальной дисперсии звука в неметаллических системах из работ [14, 15] и ссылок в них. Закрашенные знаки – состояния с аномальной дисперсией звука, не закрашенные знаки – состояния с нормальной дисперсией звука. Звездочки – данные моделирования. Сплошная линия – граница изменения режима движения атома, пунктирные линии – область ошибки

В работах [14, 15] приведены систематизированные экспериментальные данные по распространению звука в системах, описываемых потенциалом Леннард-Джонса. Найдено, что характерным признаком плотной системы (жидкости, плотного сверхкритического флюида) является наличие аномальной положительной дисперсии звука. В разреженных системах газов, сверхкритическом флюиде малой плотности) данное явление не наблюдается. Это дало основание говорить [15], что наличие / отсутствие аномальной положительной дисперсии является критерием разделения жидкоподобного и газоподобного флюида. Авторы работы [15] полагают, что линия разделения является линией Видома, выходящей из критической точки. Однако результаты, показанные на рис. 3 дают основание считать, что наличие / отсутствие положительной аномальной дисперсии звука, скорее разделяет область плотной жидкости и рыхлой жидкости (плотного флюида и рыхлого флюида) и не связано с переходом жидкость–пар. На рис. 4 приведены данные по аномальной положительной дисперсии звука из работ [14, 15] и ссылок в них. Состояния системы определялись по базе данных NIST [16]. Из рис. 4 видно наличие хорошего совпадения между аномальной положительной дисперсией звука и появлением в системе тройных корреляций.

Появление тройных корреляций наблюдается как для системы Леннард-Джонса, так и для твердых сфер, т.е. скорее эффект появления аномальной положительной дисперсии звука связан с уплотнением системы и определяется движением остовов атомов. Таким образом, тип движения атомов и дисперсия звука позволяют указать область, разделяющую плотные жидкости (вблизи температуры плавления), и рыхлые жидкости, существующие в предкритической области. Повидимому поведение системы в области плотных жидкостей определяется отталкивательной частью потенциала, что позволяет использовать модели твердых сфер при описании этих состояний. В области рыхлой жидкости начинает существенно влиять притягивательная часть потенциала, что позволяет для систем с одинаковым типом притягивательного потенциала использовать закон соответственных состояний.

Выводы

На основе анализа автокорреляционных функции скорости найдено, что в системе твердых сфер при плотностях упаковки более 0,3 возникают временные корреляции в движении атомов, связанные с возрастающей ролью тройных корреляций в системе. Для системы Леннард-Джонса появление таких корреляций соответствует области жидкой фазы и флюидного состояния и может считаться границей, разделяющей плотные и рыхлые неупорядоченные системы.

Литература

1. Ван-дер-Ваальс, И.Д. Курс термостатики / И.Д. Ван-дер-Ваальс, Ф. Констамм. – М.:ОНТИ, 1936. – 452 с.
2. Stewart, G.W. X-Ray Diffraction in Liquids / G.W. Stewart // Rev. Mod. Phys. – 1930. – Vol. 2. – P. 116–122.
3. Дебай, П. Квазикристаллическая структура жидкостей / П. Дебай // Успехи физических наук. – 1939. – Т. 21, № 2. – С. 120–129.
4. Френкель, Я.И. Кинетическая теория жидкостей: Собр. избр. тр. / Я.И. Френкель – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – Т. 3. – 460 с.
5. Speedy, R. Hard-sphere fluid equation of state / R. Speedy // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2. – 1979. – Vol. 75. – P. 1643–1647.
6. Torquato, S. Is random close packing of spheres well defined? / S. Torquato, T. Truskett, P. Debenedetti // Physical Review Letters. – 2000. – V. 84, № 10. – P. 2064–2067.
7. Alder, B.J. Velocity autocorrelations for hard spheres / B.J. Alder, T.E. Wainwright // Physical review letters. – 1967. – V. 18. – P. 988–990.
8. Alder, B.J. Decay of the velocity autocorrelation function / B.J. Alder, T.E. Wainwright // Physical review A. – 1970. – V. 1. – P. 18.
9. Dymond, J. Van der Waals theory of transport in dense fluids / J. Dymond, B. Alder // The Journal of Chemical Physics. – 1966. – V. 45. – P. 2061–2068.
10. Rahman, A. Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon / A. Rahman // Phys. Rev. A. – 1964. – V. 136. – P. 405–411.
11. Meier, K. Transport coefficients of the Lennard-Jones model fluid. II Self-diffusion. / K. Meier, A. Laesecke, S. Kabelac // The Journal of chemical physics. – 2004. – V. 121. – P. 9526.
12. Velocity autocorrelation functions of hard-sphere fluids: long-time tails upon undercooling / S.R. Williams, G. Bryant, I.K. Snook, W. van Meegen // Phys. Rev. Lett. – 2006. – V. 96. – P. 087801.
13. On the nonclassical diffusion of molecules of liquid and dense gases / V.Y. Rudyak, A.A. Belkin, D.A. Ivanov, V.V. Egorov // Doklady Physics. – 2007. – V. 52, № 2. – P. 115–118.
14. Liquidlike behavior of supercritical fluids / F. Gorelli, M. Santoro, T. Scopigno *et al.* // Physical Review Letters. – 2006. – V. 97. – P. 245702.
15. The Widom line as the crossover between liquid-like and gas-like behaviour in supercritical fluids / G. Simeoni, T. Bryk, F. Gorelli *et al.* // Nature Physics. – 2010. – V. 6, № 7. – P. 503–507.
16. NIST chemistry webbook // <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

Поступила в редакцию 22 сентября 2012 г.

A.G. Vorontsov¹

Velocity autocorrelation functions of hard sphere fluid and Lennard-Jones liquid were studied by molecular dynamic simulation. Different types of atomic movement in liquid and fluid are investigated. The question of separation of dense and loose disordered systems was discussed.

Keywords: liquid and fluid, atomic movement.

References

1. Van-der-Vaal's I. D., Konstamm F. *Kurs termostatiki* (Course of Thermostatistics). Moscow: ONTI, 1936. 452 p. (in Russ.).
2. Stewart G.W. X-Ray Diffraction in Liquids. *Rev. Mod. Phys.* 1930. Vol. 2. pp. 116–122.
3. Debai P. Kvazikristallicheskaia struktura zhidkosti (Quasicrystalline structure of liquids). *Uspekhi fizicheskikh nauk.* 1939. Vol. 21. no. 2. pp. 120–129. (in Russ.).
4. Frenkel' Ya.I. *Kineticheskaia teoriia zhidkosti: Sobr. izbr. tr.* (Kinetic Theory of Liquids: A coll. of works) Moscow: Izd-vo AN SSSR, 1959. Vol. 3. 460 p.
5. Speedy R. Hard-sphere fluid equation of state. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2.* 1979. Vol. 75. pp. 1643-1647. DOI: 10.1039/F29797501643
6. Torquato S., Truskett T., Debenedetti P. Is random close packing of spheres well defined? *Physical Review Letters.* 2000. Vol. 84, no. 10. pp. 2064–2067.
7. Alder B.J., Wainwright T.E. Velocity autocorrelations for hard spheres. *Physical review letters.* 1967. Vol. 18. pp. 988–990.
8. Alder B.J., Wainwright T.E. Decay of the velocity autocorrelation function. *Physical review A.* 1970. Vol. 1. p. 18.
9. Dymond J., Alder B. Van der Waals theory of transport in dense fluids. *The Journal of Chemical Physics.* 1966. Vol. 45. pp. 2061–2068.
10. Rahman A. Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon. *Phys. Rev. A.* 1964. Vol. 136. pp. 405–411.
11. Meier K., Laesecke A., Kabelac S. Transport coefficients of the Lennard-Jones model fluid. II Self-diffusion. *The Journal of chemical physics.* 2004. Vol. 121. p. 9526.
12. Williams S.R., Bryant G., Snook I.K., van Megen W. Velocity autocorrelation functions of hard-sphere fluids: long-time tails upon undercooling. *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 96. p. 087801.
13. Rudyak V.Y., Belkin A.A., Ivanov D.A., Egorov V.V. On the nonclassical diffusion of molecules of liquid and dense gases. *Doklady: a journal of the Russian Academy of Sciences. Physics.* 2007. Vol. 52., no. 2. pp. 115–118.
14. Gorelli F., Santoro M., Scopigno T., Krisch M., Ruocco G. Liquidlike behavior of supercritical fluids. *Physical Review Letters.* 2006. Vol. 97. pp. 245702.
15. Simeoni G., Bryk T., Gorelli F., Krisch M., Ruocco G., Santoro M., Scopigno T. The Widom line as the crossover between liquid-like and gas-like behaviour in supercritical fluids. *Nature Physics.* 2010. Vol. 6, no. 7. pp. 503–507.
16. NIST chemistry webbook // <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

¹ Vorontsov Alexander Gennadevich is Cand. Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.
E-mail: sas@physics.susu.ac.ru