

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 532.74

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ВИХРЕПОДОБНЫХ КОЛЛЕКТИВНЫХ ДВИЖЕНИЙ
В КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИ ЖИДКОГО АРГОНАА.В. Аникеенко^{1,2}, Г.Г. Маленков³, Ю.И. Наберухин^{1,2}¹Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: naber@ngs.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия³Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

Статья поступила 11 ноября 2015 г.

Приведены картины визуализации коллективных перемещений частиц, которые показывают, что в молекулярно-динамических моделях жидкого аргона существуют вихреподобные движения мезоскопического масштаба (порядка десятка ангстрем), проявляющиеся на интервалах времени по крайней мере в сотни пикосекунд.

DOI: 10.15372/JSC20160822

Ключевые слова: жидкости, вода, жидкий аргон, молекулярная динамика, коллективные эффекты, вихревые движения.

В наших исследованиях коллективных диффузионных процессов в компьютерных моделях воды [1, 2] и жидкого аргона [3] мы обнаружили необычное поведение двухчастичных корреляционных функций, описывающих одновременное движение двух молекул, которые в начальный момент находились на заданном расстоянии друг от друга. Функция $DP(t)$, которая есть среднее скалярное произведение векторов смещений двух частиц: $DP(t) = \langle [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)] \cdot [\mathbf{r}_k(t) - \mathbf{r}_k(0)] \rangle$, сначала растет со временем, но потом выходит на плато и не изменяется в течение многих наносекунд. При этом высота плато тем выше, чем меньше первоначальное расстояние между частицами. Мы привели некоторые аргументы в пользу того, что такое нетривиальное поведение коррелятора $DP(t)$ обусловлено вихреобразными движениями частиц в процессе диффузии, простирающимися на десятки ангстрем и длящимися сотни пикосекунд. В [4] мы показали, что эти свойства коррелятора $DP(t)$ воспроизводит модель, в которой искусственно организованные вихревые движения наложены на случайные блуждания частиц. Но это все дает лишь косвенные указания на присутствие вихрей. Для выявления их действительного существования необходимо непосредственно изобразить диффузионные перемещения частиц в компьютерном эксперименте. Ранее подобный анализ индивидуальных траекторий частиц позволил сделать вывод о наличии динамической гетерогенности и кооперативности смещений в переохлажденных жидкостях и стеклах [5—7]. В данной статье мы даем первый пример визуализации коллективного движения частиц для молекулярно-динамической модели жидкого аргона.

Модель. 50 000 атомов аргона в боксе с периодическими граничными условиями. Межатомное взаимодействие описывалось потенциалом Леннард-Джонса с параметрами $\sigma = 0,3405$ нм, $\epsilon/k_B = 119,8$ К [8], обрезанным на расстоянии $2,5\sigma$ и сдвинутым вверх для устранения разрыва на радиусе обрезания. Молекулярно-динамическое моделирование проводили в пакете Gromacs [9]; шаг интегрирования составлял 2 фс; движение центра масс системы устраняли каждые 100 шагов; температуру поддерживали стохастическим перемасштабированием скоростей (v -rescale

термостат) с $\tau_T = 0,5$ пс; использовали стандартные коррекции для энергии и давления. Траектории для анализа получены при постоянном объеме системы после ее уравнивания в течение 10 нс. Ребро модельного бокса $a = 13,2957$ нм $\approx 39\sigma$. Температура, плотность и давление в приведенных единицах составляли: $T^* = 0,85$, $\rho^* = 0,84$, $P^* = 0,85$. Такая температура несколько превышает температуру тройной точки $T_{tr}^* = 0,68$, а плотность приблизительно соответствует $\rho_{tr}^* = 0,85$ [8], т.е. исследуемое состояние соответствует нормальной жидкости.

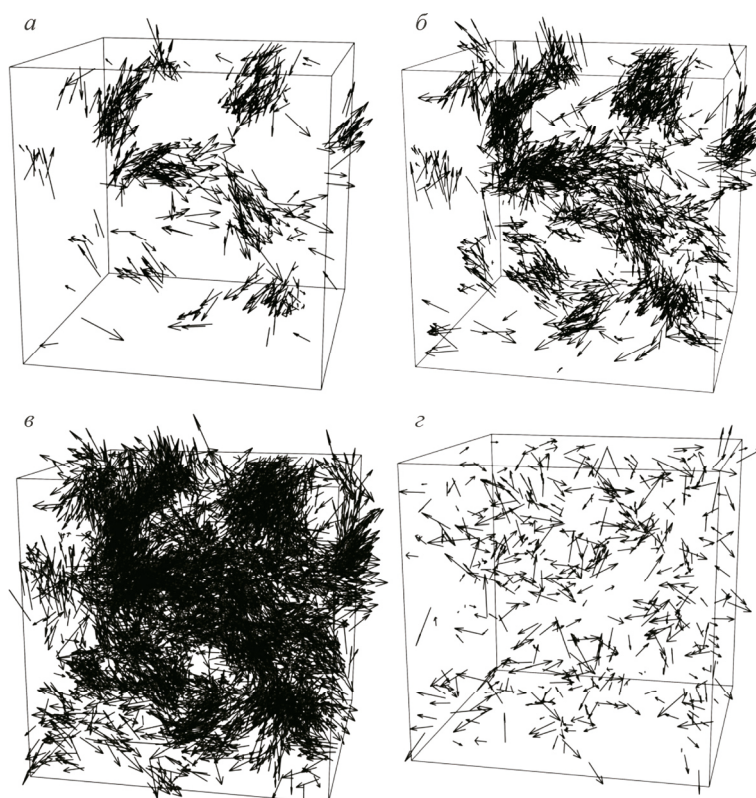
Дополнительно на основе МД модели аргона была организована модель случайных броуновских перемещений. Для этого векторы смещений каждой частицы в модели аргона заменили на случайные: каждую из трех компонент вектора случайно выбирали из нормального распределения с такой шириной, чтобы коэффициент диффузии соответствовал таковому в модели жидкости. Это позволило провести сравнение с системой, имеющей те же параметры диффузии, но в которой отсутствуют корреляции между смещениями частиц.

Метод. Для исследования коллективности движения нужно выделить группы частиц, которые двигаются совместно. Мы будем выделять атомы, направление смещения которых не очень отличается от направления смещения ближайших соседей. Это делается следующим образом. Смещения всех частиц $\Delta \mathbf{r}$ рассматриваются за некоторый достаточно большой промежуток времени Δt (иными словами, рассматриваются средние скорости атомов $\Delta \mathbf{r}/\Delta t$ за время Δt). В качестве параметра совместности перемещений J мы взяли средний косинус угла между направлением смещения данного атома $\Delta \mathbf{r}_0$ (за время Δt) и направлениями смещений соседей $\Delta \mathbf{r}_j$, находящихся в пределах сферы некоторого радиуса R вокруг данного атома $J = \langle \cos(\Delta \mathbf{r}_0, \Delta \mathbf{r}_j) \rangle$. И мы будем рисовать вектор смещения данного атома $\Delta \mathbf{r}_0$, если этот параметр больше определенного значения λ : $J \geq \lambda$.

Результаты. В качестве R мы взяли радиус второй координационной сферы $R = 2,5\sigma = 0,85$ нм, в которой в среднем содержится $\langle N \rangle = 54,4$ атома. Сначала мы приняли $\Delta t = 10$ пс (за это время атом перемещается в среднем на $3,4 \text{ \AA}$, т.е. на свой диаметр σ), полагая, что совместные перемещения не могут длиться долго. Однако неожиданно оказалось, что проявления коллективности становятся только более выразительными при увеличении Δt . На всех приведенных здесь рисунках изображены смещения атомов аргона за $\Delta t = 100$ пс. Среднее смещение за такое время составляет $1,1$ нм $\approx 3,2\sigma$. На рисунке, *a* показаны векторы смещений атомов с самыми большими значениями J : показан 1 % атомов, у которых $J \geq 0,48$. Видно, что при выделении совместно движущихся частиц достаточно отметить 1 % атомов, направление смещений которых наиболее близко к таковым соседних частиц, чтобы увидеть достаточно протяженные кластеры. Рисунок демонстрирует большую динамическую неоднородность: атомы со смещениями в одном направлении образуют кластеры, которые расположены отнюдь не во всех местах системы. Этот факт сам по себе интересен. Но для целей данной статьи важнее то, что смещения атомов в соседних кластерах, объединяясь, образуют "линии тока". Эти потоки становятся более заметными при увеличении числа выделенных частиц. Так, на рисунке, *b* выделено 3 % атомов, что соответствует $J \geq 0,41$. Здесь мы видим хорошо сформированные потоки сонаправленно движущихся частиц. Эти потоки разветвляются и выглядят как части вихревых движений. Картина вихреподобных движений становится еще более выраженной при дальнейшем увеличении числа выделяемых совместно движущихся частиц (при уменьшении предельного значения параметра J). На рисунке, *c* показана картина для 10 % выделенных атомов. Однако рассматривать такие картины становится затруднительно из-за наложения многих векторов.

Никаких вихревых структур не наблюдается в модели случайных перемещений — см. рисунок, *g*. Здесь, чтобы выделить 1 % атомов, движущихся в одном направлении со своими соседями, приходится брать $J \geq 0,172$. Это те атомы, у которых в результате случайной флуктуации среди ближайших соседей оказалось чуть больше таких, которые движутся примерно в ту же сторону.

Итак, в море хаотических диффузионных движений частиц в жидкости существует какой-то процент атомов, которые, перемещаясь совместно, образуют вихреподобные структуры. Эти



Векторы смещений для атомов с самыми большими значениями параметра совместности $J = \langle \cos(\Delta \mathbf{r}_0, \Delta \mathbf{r}_j) \rangle$: выделен 1 % атомов, у которых $J \geq 0,48$ (а); выделено 3 % атомов с $J \geq 0,41$ (б); выделено 10 % атомов с $J \geq 0,31$ (в); модель со случайно назначенными смещениями, показаны векторы смещений для 1 % атомов с $J \geq 0,172$ (г)

структуры выявляются только при наблюдении движений на больших интервалах времени — порядка десятков и сотен пикосекунд; они имеют мезоскопический масштаб — несколько десятков ангстрем.

Работа выполнена при финансовом содействии Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 15-03-00971а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И., Волошин В.П. // Журн. физ. химии. – 2012. – **86**. – С. 1485 – 1492.
2. Волошин В.П., Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, Прилож. 2. – С. S239 – S257.
3. Волошин В.П., Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**. – С. 1155 – 1157.
4. Волошин В.П., Наберухин Ю.И. // Журн. структур. химии. – 2015. – **56**. – С. 1216 – 1219.
5. Donati C., Douglas J.F., Kob W., Plimpton S.J., Poole P.H., Glotzer S.C. // Phys. Rev. Lett. – 1998. – **80**. – P. 2338.
6. Doliwa B., Heuer A. // Phys. Rev. E. – 2000. – **61**. – P. 6898.
7. Berthier L. // Physics. – 2011. – **4**. – P. 42.
8. Hansen J.-P., Verlet L. // Phys. Rev. – 1969. – **184**. – P. 151.
9. Abraham M.J., Murtola T., Schulz R., Páll S., Smith J.C., Hess B., Lindahl E. // SoftwareX. – 2015. – **1-2**. – P. 19 – 25.