

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 532.74

ДОЛГОВРЕМЕННЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ В ДИФФУЗИОННОМ ДВИЖЕНИИ АТОМОВ ЖИДКОГО АРГОНА

В. П. Волошин¹, Г. Г. Маленков², Ю. И. Наберухин^{1,3}

¹Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: naber@ngs.ru

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

³Новосибирский государственный университет, Россия

Статья поступила 25 ноября 2013 г.

Проведено моделирование динамики жидкого аргона (~49 000 атомов в кубической периодической ячейке) вблизи тройной точки. Рассчитаны двухчастичные корреляционные функции, описывающие одновременное диффузионное смещение пары частиц. Временная зависимость среднего скалярного произведения векторов смещения двух частиц выходит на плато. Ранее подобное поведение этой функции нами было обнаружено для жидкой воды.

Ключевые слова: жидкий аргон, диффузионное движение, коллективные эффекты, крупномасштабные корреляции.

Диффузионное движение в жидкостях не является одночастичным и всегда содержит коллективную составляющую. Коллективные эффекты в диффузии удобно исследовать при помощи двухчастичных корреляционных функций, описывающих одновременное смещение пары частиц, которые в начальный момент находились на заданном расстоянии друг от друга. В работе [1] мы рассмотрели разные виды таких функций и рассчитали их для молекулярно-динамических моделей воды. Эти функции оказались интересными тем, что в них проявляются нетривиальные корреляции в смещениях пар частиц, простирающиеся на десятки ангстрем и длящиеся сотни пикосекунд. Там же мы высказали тезис, что эти крупномасштабные и долговременные корреляции проистекают не из-за наличия в воде сетки водородных связей, а являются общим свойством всех плотных жидкостей. В данной заметке мы показываем, что этот тезис верен для молекулярно-динамической модели жидкого аргона.

Моделирование проводили при помощи пакета программ LAMMPS с потенциалом Леннарда-Джонса с обычными для аргона параметрами: $\sigma = 3,405 \text{ \AA}$, $\varepsilon/k_B = 119,8 \text{ K}$. Мы выбрали термодинамическое состояние, достаточно близкое к тройной точке: $\rho^* = 0,85$ и $T^* = 0,8$. Для моделирования наших корреляций необходимо использовать большие модели; у нас $N = 48\,668$ частиц. В таком случае ребро периодического куба составляет $a = 38,54\sigma = 131,2 \text{ \AA}$. Рассчитывали траекторию длиной 10 нс с шагом 2 фс (который соответствует $0,9275 \cdot 10^{-3}$ приведенной единицы времени $(m\sigma^2/\varepsilon)^{1/2}$). Конфигурации записывали каждые 500 шагов, т.е. через 1 пс.

Все двухчастичные корреляционные функции, которые мы рассматривали в [1] для воды, были рассчитаны и для аргона. Поведение всех их оказалось качественно совершенно таким же, как и для воды. Здесь мы рассмотрим только два наиболее интересных коррелятора.

Во-первых, корреляционную функцию, которую мы обозначали $DP(t)$:

$$DP(t) = \langle [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)] \cdot [\mathbf{r}_k(t) - \mathbf{r}_k(0)] \rangle_{R0}.$$

Это среднее скалярное произведение векторов смещения двух частиц, которые в начальный

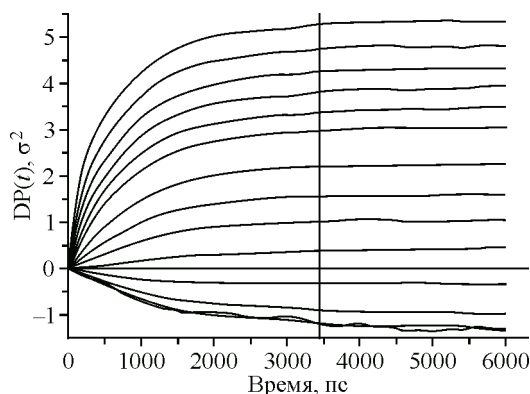


Рис. 1. Коррелятор $DP(t)$.

Кривые соответствуютначальному расстоянию между парой молекул R_0 (сверху вниз): 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12, 15, 20, 25, 30, 34 (в единицах $\sigma = 3,4 \text{ \AA}$)

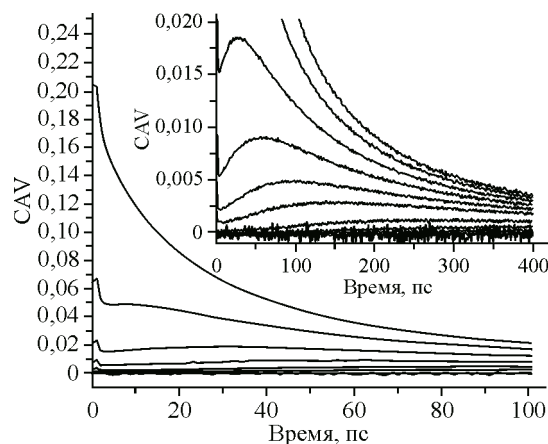


Рис. 2. Коррелятор $CAV(t)$.

Порядок кривых такой же, как на рис. 1

момент находились на заданном расстоянии R_0 друг от друга (в конкретных расчетах расстояние между частицами находится в узком интервале $R_0 \pm \Delta R$). Поведение этого коррелятора на протяжении 6 нс показано на рис. 1. Оно имеет совершенно такой же вид, как в воде: корреляторы растут со временем и выходят через несколько наносекунд на плато, высота которого тем меньше, чем дальше частицы были первоначально удалены друг от друга. Рост коррелятора показывает, что направления векторов смещения двух частиц скоррелированы. Прекращение этого роста с некоторого момента времени t_c означает, что к этому времени скоррелированность полностью исчезает, т.е. при $t > t_c$ вектора смещений имеют в среднем совершенно хаотическую ориентацию. Высота плато показывает степень корреляции, которая была достигнута при $t < t_c$. Мы видим, что при всех начальных расстояниях R_0 кривые выходят на плато, причем одновременно при всех R_0 . Как было и в моделях воды (при $N < 50\,000$), момент выхода на плато определяется временем, за которое атом аргона проходит в процессе диффузионного движения половину ребра куба $a/2$: $t_{a/2} = (a/2)^2/6D$. Это время показано на рис. 1 вертикальной линией и составляет 3442 пс. Коэффициент самодиффузии D , необходимый для его расчета, определяли из наклона зависимости среднеквадратичного смещения молекул $\langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle$ от времени. Для нашей модели было $D = 2,08 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. С ростом начального расстояния R_0 высота плато монотонно понижается, меняя знак, когда R_0 становится чуть меньше половины длины ребра бокса $a/2$.

Во-вторых, мы показываем на рис. 2 корреляционную функцию $CAV(t)$, которая есть средний косинус угла между векторами скоростей смещений двух частиц за интервал времени, отстоящий на $-\Delta t/2$ и $+\Delta t/2$ от текущего момента времени t на траектории. Иначе говоря, это косинус угла между векторами средних скоростей двух молекул за интервал Δt в рассматриваемый момент времени t . Этот коррелятор также усреднен по всем парам молекул с учетом выбранных диапазонов первоначального расстояния между ними R_0 .

Зависимость от R_0 начального значения коррелятора $CAV(0)$, пока оно положительно, хорошо описывается экспонентой $\exp(-R_0/R_c)$, которая показывает, что в наших моделях аргона есть радиус корреляции $R_c \approx 1\sigma = 3,4 \text{ \AA}$ порядка радиуса первой координационной сферы (в воде была аналогичная ситуация с $R_c \approx 4 \text{ \AA}$ [1]).

Поведение корреляторов для жидкого аргона, показанное на рис. 1 и 2, качественно не отличаются от такового для воды. Различия можно увидеть только в деталях. Так, максимумы функции $CAV(t)$ для аргона (см. врезку к рис. 2) смещаются вправо с ростом R_0 быстрее, чем было в воде. Таким образом, долговременные корреляции, которые демонстрируют функции $DP(t)$ и $CAV(t)$, видимо, являются общим свойством коллективных движений всех плотных жидкостей. В этой связи уместно упомянуть работы [2, 3], в которых отмечается сходство многих свойств воды и жидкого аргона.

Работа выполнена при финансовом содействии Российского фонда фундаментальных исследований, проект №12-03-00119а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Волошин В.П., Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И.* // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, Прилож. 2. – С. S239 – S257.
2. *Fisenko A.I., Malomuzh N.P., Oleynik A.V.* // Chem. Phys. Lett. – 2008. – **450**. – P. 297 – 301.
3. *Маленков Г.Г.* // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, Прилож. 2. – С. S258 – S266.