

М.П. МАЛОМУЖ,¹ К.С. ШАКУН,² Г.О. КУЗНЕЦОВА²¹ Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
(Вул. Дворянська, 2, Одеса 65086; e-mail: mpr@onu.edu.ua)² Національний університет "Одеська морська академія"
(Вул. Дідріхсона, 8, Одеса 65026; e-mail: gliop@meta.ua; anliwka.k@gmail.com)**НОВІ МОЖЛИВОСТІ АНАЛІЗУ
АВТОКОРЕЛЯЦІЙНОЇ ФУНКЦІЇ
ШВИДКОСТІ МОЛЕКУЛ РІДИНИ**

УДК 538.931,538.953

Робота присвячена аналізу довготривалих хвостів автокореляційної функції швидкості (АКФШ) молекул рідкого аргону при температурах, вищих та нижчих за спінодаль. Аналізуючи часову залежність АКФШ визначено значення коефіцієнтів самодифузії, зсувної в'язкості, максвелівського часу релаксації, а також їх зміну при перетинанні спінодалі. Показано, що характерні зміни температурних залежностей згаданих кінетичних коефіцієнтів дозволяють визначити положення спінодалі з високою точністю. Розглянута можливість поширення запропонованого методу на інші низькомолекулярні рідини на прикладі азоту та кисню, для яких усереднений потенціал міжмолекулярної взаємодії має ленард-джонсівську форму.

Ключові слова: коефіцієнт самодифузії, коефіцієнт зсувної кінематичної в'язкості, максвелівський час релаксації, спінодаль аргону, усереднений потенціал міжмолекулярної взаємодії.

1. Вступ

Автокореляційна функція швидкості (АКФШ) молекули – відомий об'єкт вивчення молекулярної фізики. Ще в роботах [1, 2] було показано, що поведінка АКФШ істотно відрізняється від експоненційної форми, притаманної марковським процесам. Особливий резонанс викликало відкриття універсальних довготривалих хвостів АКФШ [1]. Опис фізичної природи цих хвостів був даний у багатьох роботах [3–14], серед яких слід звернути особливу увагу на роботу [12]. У ній І.З. Фішером вводиться поняття колективного руху молекул рідини й наведена перша оцінка колективної складової D_c коефіцієнта самодифузії D_s . На жаль, подальший розвиток даного підходу було припинено через відсутність на той момент у літературі задовільної інформації про значення τ_M максвелівського часу релаксації (МЧР) в'язких напруг. Підґрунтя для подолання зазначеної проблеми було закладено у роботі [12], де було отримано асимптотичний вираз АКФШ молекули на великих часах, у який МЧР входило як параметр. Проте на час написання роботи [12] можливості обчислювальної

техніки були досить обмеженими, щоб відтворити поведінку АКФШ молекули рідини на необхідних часах та у широкому інтервалі температур. Таким чином, отримані результати залишилися без належної уваги. Нижче буде показано, що за допомогою лагранжевої теорії теплових гідродинамічних флуктуацій [12, 15–17] з аналізу поведінки АКФШ на великих часах можуть бути отримані значення як коефіцієнта кінематичної зсувної в'язкості так і МЧР. У такий спосіб на додаток до визначення звичайного коефіцієнта самодифузії стало можливим визначення його колективної складової D_c .

Метод, що розвивається у цій статті, дозволяє отримати всі основні кінетичні коефіцієнти аргоно-подібних рідин [18, 19] (усереднені потенціали міжмолекулярної взаємодії яких мають ленард-джонсівську форму), виходячи тільки з дослідження довготривалої асимптотики автокореляційної функції швидкості молекули. Відповідні кінетичні коефіцієнти знаходяться із співставлення теоретичного аналізу вигляду асимптотики із результатами комп'ютерних симуляцій. Таким чином, вдається уникнути зайвих розрахунків за точними формулами Кубо [20], або якимось наближеними методами.

© М.П. МАЛОМУЖ, К.С. ШАКУН,
Г.О. КУЗНЕЦОВА, 2018

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2018. Т. 63, № 4

У роботі будуть визначенні кінетичні коефіцієнти: 1) коефіцієнт самодифузії і його колективна складова; 2) кінематична зсувна в'язкість ν і 3) максвелівський час релаксації τ_M . Усі згадані вище значення були отримані з аналізу довготривалих хвостів АКФШ молекули, отриманих для декількох ізохор у широкому спектрі температур. Завдяки цьому стало можливим досліджувати особливості поведінки зазначених кінетичних коефіцієнтів поблизу спінодалі аргону. Виходячи з отриманих температурних залежностей на ізохорах буде запропонований новий метод визначення положення спінодалі.

Тут особливо слід зазначити, що отримані результати застосовні як для випадку аргону, так і для інших низькомолекулярних рідин з несферичною симетрією молекул. Поширення отриманого підходу на випадок низькомолекулярних рідин можливо через безперервне обертання молекул, завдяки чому багато кінетичних і термодинамічних параметрів рідини можуть бути визначені за допомогою усереднених потенціалів. З іншого боку, усі згадані вище кінетичні коефіцієнти визначаються з довготривалих хвостів АКФШ, форма яких слабо залежить від тонких особливостей міжмолекулярної взаємодії. Останні проявляють себе тільки на досить малих часах. У зв'язку з тим, що усереднені потенціали для низькомолекулярних рідин виявляються подібними до потенціалу Ленард-Джонса і з достатньою точністю описують довготривалі процеси в низькомолекулярних рідинах, рідкий аргон може служити базовою системою для визначення кінетичних властивостей більш складних рідин. Таким чином, усі вище згадані кінетичні коефіцієнти низькомолекулярних рідин можуть бути зв'язані співвідношеннями подібності з такими для рідкого аргону.

Звідси впливає особлива увага, що приділяється послідовному комп'ютерному моделюванню довготривалих хвостів АКФШ молекул рідкого аргону.

2. Деякі особливості комп'ютерного моделювання

Задля відтворення АКФШ молекул рідкого аргону криптону та ксенону, моделювалася динаміка молекул ансамбля з $N = 50^3$ частинок, розміщених у кубічній комірці з накладеними на неї періодичними граничними умовами. Моделюван-

ня проводилося за допомогою програмного пакета Gromacs 5.03 [21].

Взаємодія молекул описувалася ефективним парним потенціалом Ленард-Джонса:

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

з параметрами, запозиченими з [22, 23].

Використана модель відповідає таким умовам: а) лінійний розмір l_1 комірки значно більший за радіус зсуву r_c потенціалу взаємодії ($l_1 > r_c \approx 7,5\sigma$); б) характерний час поширення звуку $\tau_c = l_1/c \sim 10^{-10}$ с, де c – поздовжня швидкість звуку при даній густині та температурі, значно більший часового інтервалу ($\sim 10^{-11}$ с), на якому формується всі тонкі властивості АКФШ і в) розрахункові значення тиску при використанні вибраного вище значення r_c є близькими до експериментальних при даній температурі та густині [24]. Дотримання всіх згаданих вище вимог забезпечує відповідність моделі молекулярній системі, яка аналізується. За допомогою такої моделі можна відтворити поведінку довготривалих хвостів АКФШ на часах, що необхідні для визначення зсувної в'язкості та максвелівського часу релаксації.

Початково, молекули розташовані у комірці як періодична структура з міжчастинковою відстанню, відповідною до густини, що розглядається. Поле швидкостей генерується відповідно максвелівському розподілу при даній температурі. На початковій стадії моделювання система релаксує до рівноважного стану продовж досить тривалого часу, поки розподіл за швидкостями та просторовий розподіл молекул не приходять до відповідності один до одного. При цьому температура системи відхиляється від початково заданого значення. На наступній стадії температуру системи повільно (впродовж 30–50 пс) повертають до необхідного значення завдяки використанню “м'якої прив'язки” температури (термостат Нозе–Гувера [25, 26] з великим значенням параметра інертності). Завдяки повільності цього процесу просторовий розподіл молекул та розподіл молекул за швидкостями залишаються узгодженими, в результаті чого не виникають значні флуктуації потенціальної енергії системи. Останній етап моделювання, який використовується для відтворення часової залежності АКФШ молекул рідкого аргону, є рівноважним моделюванням динаміки молекул NVE ансамбля при необхідній температурі і густині.

Для чисельного рішення рівнянь динаміки використовувався метод Верле із шагом інтегрування не більш ніж 0,1 фс.

Всі представлені нижче результати відповідають усередненню по набору з 20 різних початкових конфігурацій.

У контексті проблеми моделювання й інтерпретації отриманих даних слід зазначити, що для досягнення поставлених цілей необхідно вивчити властивості поведінки АКФШ на часах $t > 1$ пс. При цьому, однак, час динамічної пам'яті [27] для використовуваної моделі становить $\tau_m \approx 8$ пс. Інтервал $(0, \tau_m)$ охоплює область тонкої структури АКФШ і тільки область довготривалих хвостів частково виявляється поза зазначеним часовим інтервалом.

Нижче ми також покажемо, що існує теоретичний часовий поріг

$$t_l \sim 2\nu\tau_M/3D_s \sim 100 \text{ пс} \quad (2)$$

застосовності результатів комп'ютерного моделювання до опису АКФШ молекули. В останньому виразі ν – коефіцієнт зсувної кінематичної в'язкості, τ_M – максвелівський час релаксації та D_s – коефіцієнт самодифузії. Дана межа має той самий порядок величини, що й межа, зумовлена накопиченням рахункових помилок. Час t_l може бути меншим, ніж час, доступний для комп'ютерного моделювання.

3. Визначення коефіцієнта самодифузії, кінематичної зсувної в'язкості і максвелівського часу релаксації

Для визначення коефіцієнта самодифузії D_s використовуються стандартні співвідношення:

$$D_s = \frac{1}{3} \int_0^\infty \phi_{\mathbf{v}}(t) dt, \quad (3)$$

де $\phi_{\mathbf{v}}(t)$ – АКФШ молекули, та

$$D_s = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\Gamma(t)}{6t}, \quad (4)$$

де $\Gamma(t)$ – середньоквадратичний зсув молекули. Близькість значень, отриманих на основі виразів (3), (4), є одним з критеріїв коректності комп'ютерної моделі [24].

Для визначення кінематичної зсувної в'язкості й максвелівського часу релаксації скористаємося довгочасовою асимптотикою АКФШ. Тут ми коротко приведемо результати робіт [12, 13, 15–17]. Згідно з [12] асимптотична поведінка АКФШ визначається відповідною кореляційною функцією $\psi_{\mathbf{u}}(t)$ гідродинамічного поля швидкостей $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$:

$$\phi_{\mathbf{v}}(t) \rightarrow \psi_{\mathbf{u}}(t), \quad \psi_{\mathbf{u}}(t) = \langle \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) \mathbf{u}(\mathbf{r}, 0) \rangle. \quad (5)$$

Добре відомо, що $\psi_{\mathbf{u}}(t)$ пов'язана з кореляційною функцією просторових фур'є-компонент $\mathbf{u}(\mathbf{k}, t)$ формулою:

$$\psi_{\mathbf{u}}(t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \langle \mathbf{u}^*(\mathbf{k}, t) \mathbf{u}(\mathbf{k}, 0) \rangle 4\pi k^2 dk. \quad (6)$$

Згідно з [15–17] довготривалі хвости АКФШ формуються завдяки поперечній складовій гідродинамічного поля швидкостей (для неї далі буде використовуватися таке саме позначення – \mathbf{u}). Для визначення фур'є-компоненти поперечного поля гідродинамічних швидкостей скористаємося рівнянням [28]:

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \tau_M \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = -\nu k^2 \mathbf{u}. \quad (7)$$

Це рівняння є наслідком максвелівської моделі релаксуючої кінематичної зсувної в'язкості:

$$\nu(\omega) = \frac{\nu(0)}{1 + i\omega\tau_M}.$$

Подальша модифікація рівняння (7) пов'язана з використанням більш загального підходу до проблеми (див. [29–34]). З (7) випливає, що

$$\mathbf{u}(\mathbf{k}, t) = \mathbf{u}(\mathbf{k}, 0) \times \exp\left(-\frac{t}{2\tau_M} \left(1 - \sqrt{1 - 4\nu\tau_M k^2}\right)\right). \quad (8)$$

Підставляючи (8) у (6) і використовуючи стандартні методи статистичної механіки [28] розрахунків рівноважних кореляційних функцій, одержуємо:

$$\psi_{\mathbf{u}}(t) = \frac{k_B T}{\pi^2 \rho} \times \int_0^\infty \exp\left(-\frac{t}{2\tau_M} \left(1 - \sqrt{1 - 4\nu\tau_M k^2}\right)\right) k^2 dk, \quad (9)$$

Таблиця 1. Експериментальні і отримані з молекулярної динаміки значення D_s та ν на лінії співіснування аргону. Експериментальні значення запозичені з [40–42]

T, K	$\rho, \text{г/см}^3$	$D_s^{(\text{exp})} \cdot 10^{-5}, \text{см}^2/\text{с}$	$D_s^{(\text{MD})} \cdot 10^{-5}, \text{см}^2/\text{с}$	$\nu^{(\text{exp})} \cdot 10^{-3}, \text{см}^2/\text{с}$	$\nu^{(\text{MD})} \cdot 10^{-3}, \text{см}^2/\text{с}$
0	1,379	2,36	2,304	1,796	1,673
100	1,314	3,52	3,59	1,401	1,389
110	1,243	4,85	4,79	1,134	1,191
120	1,163	6,02	6,065	0,936	0,921
130	1,068	7,43	7,48	0,78	0,744
140	0,944	8,82	9,01	0,648	0,621
150	0,68	–	12,45	0,519	0,597

де T – це температура, k_B – константа Больцмана, ρ – густина. Можна показати (деякі деталі розрахунку можна знайти в статтях [15, 35, 36]), що на великих часах ($t \gg \tau_M$) асимптотика $\psi_{\mathbf{u}}(t)$ визначається виразом:

$$\psi_{\mathbf{u}}(t) \Rightarrow \frac{A}{t^{3/2}} \left[1 - \frac{15}{4} \frac{\tau_M}{t} + \dots \right], \quad A = \frac{2k_B T}{(4\pi\nu)^{3/2} \rho}. \quad (10)$$

Звідси випливає, що кінематична зсувна в'язкість і максвелівський час релаксації визначаються виразами:

$$\nu = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{2k_B T}{B\rho} \right)^{2/3}, \quad B = \lim_{t \rightarrow \infty} \phi_{\mathbf{V}}(t) t^{3/2}, \quad (11)$$

$$\tau_M = \frac{4}{15} \lim_{t \rightarrow \infty} t \left(1 - \frac{\phi_{\mathbf{V}}(t) t^{3/2}}{B} \right). \quad (12)$$

Таким чином, використовуючи тільки АКФШ $\phi_{\mathbf{V}}(t)$, профіль якої відновлений шляхом комп'ютерного моделювання [21, 24, 37, 38], можливо одержання двох важливих характеристик рідини. Завдяки тому, що дані співвідношення отримані за допомогою гідродинамічної теорії флуктуацій, вони мають універсальний характер і можуть бути застосовані для різних низькомолекулярних рідин.

4. Результати, отримані на основі комп'ютерного моделювання

У цьому розділі будуть представлені значення коефіцієнта самодифузії аргону, його кінематична зсувна в'язкість і максвелівський час релаксації, так само, як і аналогічні величини для криптону й ксенону, отримані за допомогою принципу подібності.

320

4.1. Коефіцієнти самодифузії і кінематичної зсувної в'язкості

Значення коефіцієнта самодифузії й кінематичної зсувної в'язкості рідкого аргону, згідно з (3) і (11), для відповідних станів лінії співіснування, наведені в табл. 1¹.

Як випливає з таблиці, експериментальні й розрахункові значення D_s та ν добре узгоджуються один з одним. Ця обставина свідчить про гідродинамічну природу довготривалих хвостів АКФШ. Іншими словами, вираз (10) коректний як з якісної, так і з кількісної точки зору.

4.2. Ізохорна кінематична зсувна в'язкість аргону

У даному підрозділі будуть наведені значення коефіцієнта кінематичної зсувної в'язкості аргону, які розраховані для декількох ізохор (див. рис. 1).

Як випливає з рис. 1, експериментальні й розрахункові значення близькі один до одного, хоча така згода порушується з наближенням до густини, відповідної потрійній точці. Для таких густин АКФШ загасає швидше й відносна помилка у визначенні $\nu(T)$ зростає [24].

4.3. Максвелівський час релаксації аргону

У цьому підрозділі ми розглянемо поведінку максвелівського часу релаксації аргону на лінії співіснування. Значення τ_M , які отримані на основі (10), наведені в табл. 2.

¹ У цій та інших таблицях індексами exp та MD позначаються відповідно експериментальні дані, та результати, що отримані з молекулярної динаміки.

Таблиця 2. Значення отриманого з АКФШ максвелівського часу релаксації $\tau_M^{(VACF)}$ рідкого аргону на його лінії співіснування рідина-газ, та результати інших робіт

T, K	90	100	110	120	130	140	150
$\tau_M^{(VACF)} \cdot 10^{-13}$, c	1,74 ± 0,16	1,67 ± 0,14	1,64 ± 0,09	1,62 ± 0,11	1,653 ± 0,09	1,771 ± 0,08	1,905 ± 0,06
$\tau_M \cdot 10^{-13}$, c [43]	1,68	–	1,58	1,57	1,66	1,73	–
$\tau_M \cdot 10^{-13}$, c [14]	≈2,28	–	–	–	–	–	–
$\tau_M \cdot 10^{-12}$, c [44]	–	–	≈2,1	≈2,2	–	–	–

Як можна помітити, спостерігається цілком задовільна відповідність значень МЧР, отриманих у [43] і зі співвідношення (12). У [43] МЧР відновлюється з аналізу автокореляційної функції поперечних напружень. Однак використаний у роботі ансамбль із 4000 частинок має недостатню повноту для адекватного опису молекулярної взаємодії.

У ранніх публікаціях [14, 44] звичайно використовувалося стандартне визначення максвелівського часу релаксації $\tau_M = \eta/G_\infty$ й основна увага приділялася вивченню високочастотного модуля зсуву G_∞ . Так, у [44] з евристичних міркувань встановлюється рівність між G_∞ і об'ємним модулем пружності $p_{th}/(T\gamma_p(T))$ в області великих густин (p_{th} – так званий термічний тиск, тобто сума зовнішнього та внутрішнього тиску в системі, $\gamma_p(T)$ – коефіцієнт теплового розширення). Використовуючи експериментально визначенні в цій роботі значення останнього встановлюється максвелівський час релаксації.

На завершення приведемо температурну залежність МЧР на ізохорі $\rho = 0,837 \text{ г/см}^3$ (табл. 3).

Цікаво, що МЧР змінюється незначним чином що на лінії співіснування, що на ізохорі. Тим часом зсувна в'язкість у першому разі змінюється практично на порядок, а у другому залишається майже постійною.

4.4. Значення D_s , ν і τ_M аргоноподібних рідин

Значення D_s і ν криптону на кривій співіснування наведено у табл. 4. Вони отримані з таких для аргону на основі принципу подібності:

$$D_i(T_i) = \frac{\sigma_i}{\sigma_{Ar}} \left(\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_{Ar}} \frac{m_{Ar}}{m_i} \right)^{1/2} D_{Ar}(T_{Ar}),$$

Таблиця 3. Значення МЧР рідкого аргону на ізохорі $\rho = 0,837 \text{ г/см}^3$

T, K	138	140	147
$\tau_M \cdot 10^{-13}$ c	2,26 ± 0,09	2,11 ± 0,07	2,14 ± 0,11

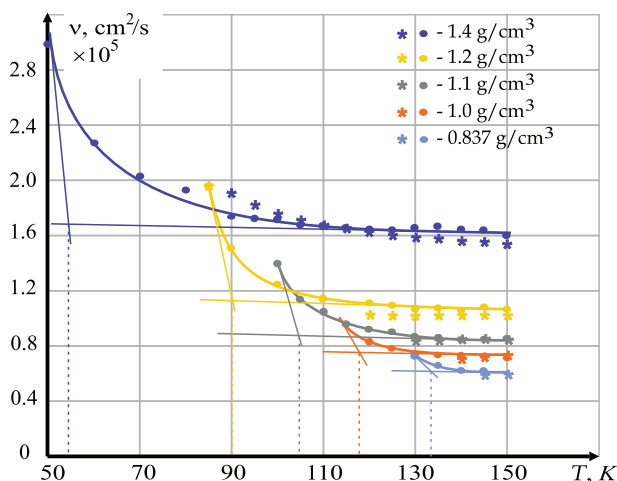


Рис. 1. Температурні залежності коефіцієнта кінематичної зсувної в'язкості аргону для ряду ізохор: крапки відповідають даним, отриманим з молекулярної динаміки, зірочками позначені експериментальні значення [45]

$$\begin{aligned} \nu_i(T_i) &= \frac{\sigma_i}{\sigma_{Ar}} \left(\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_{Ar}} \frac{m_{Ar}}{m_i} \right)^{1/2} \nu_{Ar}(T_{Ar}), \\ \tau_i(T_i) &= \frac{\sigma_i}{\sigma_{Ar}} \left(\frac{\varepsilon_{Ar}}{\varepsilon_i} \frac{m_i}{m_{Ar}} \right)^{1/2} \tau_{Ar}(T_{Ar}), \\ T_i &= \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_{Ar}} T_{Ar}. \end{aligned} \quad (13)$$

Тут ε_i та σ_i – відповідні параметри потенціалу Ленарда-Джонса $i = \text{Kr, Xe, ...}$; m_i – маса молекули.

Співвідношення подібності для ксенону розраховуються аналогічно.

4.5. Спінодаль аргону

Слід зазначити, що експериментальні дані доступні тільки для температур вище бінодалі аргону при даній густині. Комп'ютерне моделювання дозволяє рахувати параметри метастабільних станів, що перебувають нижче лінії спінодалі на фазовій діаграмі. У таких станах модельна система розширюється (див. рис. 2) і кінематична зсувна в'язкість збільшується через вплив областей високої густини.

Слід зазначити, що коефіцієнт самодифузії демонструє протилежну поведінку при перетинанні

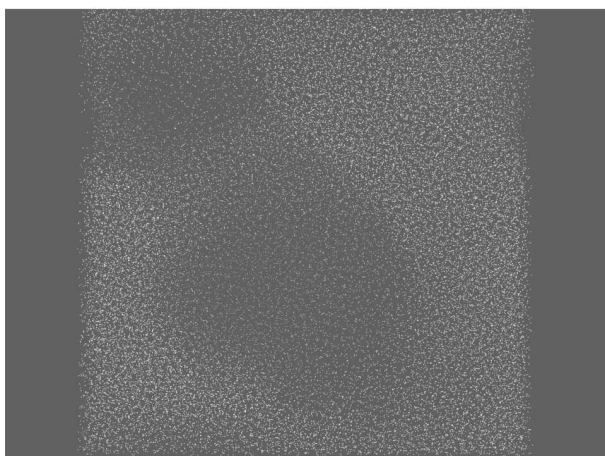


Рис. 2. Розподіл молекул по об'єму елементарної комірки моделі: розглянута щільність 0,837 г/см³ при T = 90 К

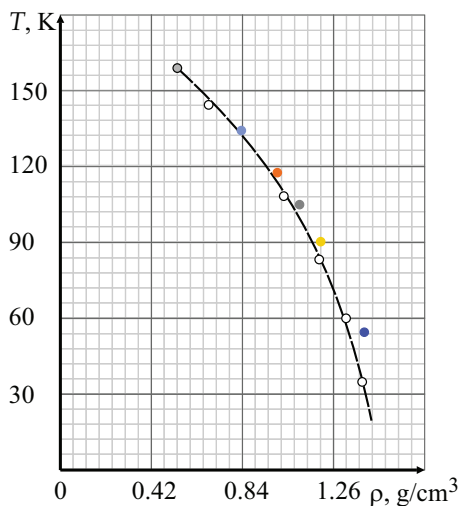


Рис. 3. Спінодаль аргону. Білі кола відповідають [50], чорні крапки є наслідком аналізу температурних залежностей кінематичної зсувної в'язкості

спінодалі. У контексті згаданого вище треба відзначити, що у модельній системі області з різними густинами не є локалізованими у просторі тому використання формалізму кореляційних функцій є прийнятним [47]. Таким чином, положення спінодалі може бути визначено за допомогою аналізу температурних залежностей кінетичних коефіцієнтів у її околі.

В даній роботі ми обмежимося наближенням методом визначення положення спінодалі як крапок, що відповідають перетинанню високо й низькотемпературних асимптот кривих зсувної в'язкості (див. рис. 1). Подібні методи використовувалися при вивченні зсувної в'язкості рідин при їх склуванні [48,49]. Розташування таких крапок відносно кривої спінодалі, яка визначена у роботі [50] може бути простежено на рис. 3.

Необхідно зазначити, що вивчення температурних залежностей коефіцієнта самодифузії призводить до аналогічного результату.

4.6. Значення D_s , ν й τ_M двоатомних азоту й кисню на лінії співіснування

Співвідношення (13) для визначення D_s , ν й τ_M можуть бути застосовані не тільки до рідин одноатомного типу. Рідкі азот і кисень можуть бути прикладом таких рідин. У цьому випадку роль ϵ і σ виконують відповідні параметри усередненого потенціалу, що має ленард-джонсівську форму. У

Таблиця 4. Порівняння значень D_s , ν і τ_M криптону на лінії співіснування. Експериментальні значення запозичені з [45, 46]

T^* , К	0,695	0,778	0,898	0,958
ρ_{exp} , г/см ³	2,445	2,336	2,166	2,071
$D_s^{(\text{exp})} \cdot 10^{-5}$, см ² /с	1,607	2,17	3,657	3,783
$D_s^{(\text{MD})} \cdot 10^{-5}$, см ² /с	1,431	1,951	3,511	4,112
$\nu^{(\text{exp})} \cdot 10^{-3}$, см ² /с	1,837	1,369	0,986	0,861
$\nu^{(\text{MD})} \cdot 10^{-3}$, см ² /с	1,665	1,432	0,993	0,863
$\tau_M \cdot 10^{-13}$, с	2,09	2,00	1,92	1,87

відповідності з [51]:

$$\begin{aligned} N_2: m = 28, \quad \varepsilon/k_B = 95,05 K, \quad \sigma = 3,698 \text{ \AA}, \\ O_2: m = 32, \quad \varepsilon/k_B = 117,5 K, \quad \sigma = 3,58 \text{ \AA}, \end{aligned} \quad (14)$$

де m – маса молекули в атомних одиницях маси. Ці значення були отримані шляхом відтворення експериментальних значень другого віріального коефіцієнта за допомогою міжмолекулярного потенціалу Ленард-Джонса. Розраховані D_s , ν й τ_M відповідно до (13), (14) для рідкого азоту представлено в табл. 5.

Для рідкого кисню також спостерігається досить добра згода з експериментальними даними. Аналогічно, використовуючи принцип подібності, можна визначити також положення спінодалі рідкого азоту також, як і для інших рідин з “гантелеподібних” молекул.

Відхилення значень кінематичної зсувної в’язкості від таких для аргону при різних температурах наведено на рис. 4. Можна бачити, що незначні відхилення спостерігаються навіть у атомарних рідин. Остання обставина має бути пов’язана із різною роллю багаточастинкових ефектів, зокрема з незначною димеризацією поблизу критичної точки [51]. У випадку гантелеподібних молекул відхилення є трохи більшим, що є наслідком впливу кутових кореляцій.

Ці ефекти планується описати у окремій статті.

5. Обговорення отриманих результатів

У даній роботі було показано, як багато корисної інформації може бути отримано з аналізу АКФШ молекули, Можливості запропонованого методу продемонстровані на прикладі рідкого аргону. За допомогою асимптотичного виразу (10), який застосований до відтворення АКФШ на великих часах, що отримана методами молекулярної динаміки, розраховані значення коефіцієнта зсувної кінематичної в’язкості та максвелівський час релаксації. Отримані результати знаходяться у добрій згоді з даними відомих експериментальних робіт (див. табл. 1–3). Температурні залежності кінетичних коефіцієнтів та МЧР інших зріджених інертних газів (табл. 4) відтворюються шляхом застосування методу подібності, що загалом кажучи, є очікуваним результатом. Задовільне відтворення кінетичних коефіцієнтів і МЧР було також досягнуте і для рідин двоатомних молекул типу N_2

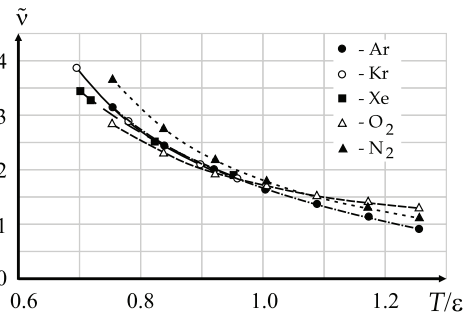


Рис. 4. Експериментальні температурні залежності коефіцієнта кінематичної зсувної в’язкості аргону, криптону, ксенону, кисню і азоту [45, 46] на їхній кривій співіснування, $\tilde{\nu} = \nu/(\sigma\varepsilon^{1/2}m^{-1/2})$

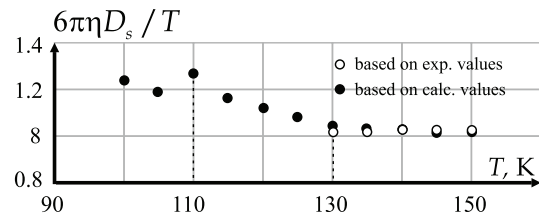


Рис. 5. Температурна залежність величини $C = 6\pi\eta D_s/T$ для рідкого аргону при $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ (η – динамічний коефіцієнт в’язкості при розглянутій густині)

Таблиця 5. Значення D_s , ν й τ_M рідкого азоту на лінії співіснування. Експериментальні дані запозичені з [46]

T, K	71,6	79,5	87,5	95,4	103,4	111,4	119,3
$D_s^{(MD)} \cdot 10^{-5}, \text{ см}^2/\text{с}$	2,720	4,238	5,655	7,160	8,831	10,637	14,699
$\nu^{(exp)} \cdot 10^{-3}, \text{ см}^2/\text{с}$	2,46	1,86	1,47	1,21	1,02	0,87	0,74
$\nu^{(MD)} \cdot 10^{-3}, \text{ см}^2/\text{с}$	2,12	1,65	1,34	1,11	0,92	0,77	0,61
$\tau_M \cdot 10^{-13}, \text{ с}$	1,491	1,412	1,457	1,434	1,468	1,514	1,712

(табл. 5) – і це є менш тривіальним, Це означає, що їх кінетичні коефіцієнти можуть бути визначені з достатньою точністю за допомогою усереднених потенціалів. Фактично усереднення міжмолекулярного потенціалу можливо завдяки обертовому руху молекул.

Таким чином запропонований метод дозволяє отримати всі основні кінетичні коефіцієнти рідин, усереднені потенціали міжмолекулярної взаємодії яких мають ленард-джонсівську форму. Важливо, що це досягається тільки з дослідження довготривалої асимптотики автокореляційної функції швидкості молекули, що є одним з найпростіших та добре вивчених об'єктів дослідження молекулярної динаміки. Відповідні кінетичні коефіцієнти знаходяться із співставлення теоретичного аналізу вигляду асимптотики АКФШ із результатами комп'ютерних симуляцій. Таким чином, вдається уникнути зайвих розрахунків за точними формулами Кубо.

Про застосовність усередненого міжмолекулярного потенціалу для розглянутих двоатомних рідин можна судити з залежностей, що наведені на рис. 4. Чим ближче залежність $\dot{\nu}(T)$ до такої для аргону тим точніше описується міжмолекулярна взаємодія усередненим потенціалом. Анізотропна частина міжмолекулярного потенціалу зумовлена диполь-дипольною, диполь-квадрупольною і квадруполь-квадрупольною взаємодією. Останні зумовлюють орієнтаційні кореляції й ефекти кластеризації. Перші істотні поблизу потрійної точки й у переохолоджених станах, другі – в околі критичної точки. Специфіка кінетичних коефіцієнтів двоатомних рідин визначається квадрупольною взаємодією, завдяки чому відмінність від кінетичних коефіцієнтів аргону незначна: не перевищує 15%. Однак вплив диполь-дипольної взаємодії, є суттєвою зокрема у воді, набагато сильніша і буде розглядатися окремо.

Слід зазначити, що для визначення ν і τ_M із задовільною точністю, еволюція АКФШ відтворювалася до часів порядку 20 пс. У зв'язку із цим важливим є питання про область застосовності гідродинамічних співвідношень для опису хвостів АКФШ. Вичерпну відповідь на дане питання має бути знайдено у рамках лагранжевої теорії теплових гідродинамічних флуктуацій [12, 13, 15–17]. Вочевидь, гідродинамічний опис довгочасової асимптотики АКФШ можливий для тих часів, де коректно використовувати поняття лагранжевої частинки, що утягує дану молекулу у гідродинамічний рух. За порядком величини час життя лагранжевої частинки може бути визначений з співвідношення: $t_l \sim r_L^2/(6D_s)$, де r_L – відповідний радіус лагранжевої частинки. Приймаючи відпо-

відно до [17] $r_L = 2\sqrt{\nu\tau_M}$, одержуємо

$$t_l \sim 2\nu\tau_M/3D_s.$$

Чисельне значення t_l ніколи не перевищує 10^{-10} с. Це означає, що застосування гідродинамічних методів опису довготривалих хвостів АКФШ аж до 20 пс фізично обґрунтоване.

Температурна залежність величини $C = 6\pi\eta D_s/T$, яка була досліджена в роботі [52] для ленард-джонсівських рідин наведена вище на рис. 5 для випадку аргону при густині $\rho = 1$ г/см³. Заслугує на увагу той факт, що температура $T_B = 130$ К, яка відділяє область сталих значень C від лівої частини залежності, збігається з положенням бінодалі при розглянутій густині. Температура $T_S = 110$ К, при якій спостерігається порушення монотонності $C(T)$, відповідає спінодалі. Дана обставина заслуговує більш детального вивчення.

Значення і температурна залежність колективної складової коефіцієнта самодифузії поблизу спінодалі також потребує на окреме обговорення, Основну увагу буде приділено властивостям води.

Наприкінці ми бажаво висловити щире подяку проф. Г.Е. Норману за детальне обговорення методів моделювання та отриманих результатів. Виконання цієї, а також багатьох споріднених з нею робіт було б неможливим без дружньої та кваліфікованої зацікавленості академіка НАН України Леоніда Булав'їна. Йому, а також співавтору наших робіт Віталію Бардіку, висловлюємо свою сердечну подяку.

1. B.J. Alder, T.E. Wainwright. Velocity autocorrelations for hard spheres. *Phys. Rev. Lett.* **18**, 988 (1967),
2. B.J. Alder, T.E. Wainwright. Decay of the velocity autocorrelation functions. *Phys. Rev. A* **1**, 18 (1970).
3. M.H. Ernst, E.H. Hauge, J. van Leewen. Asymptotic time behavior of correlation functions. *Phys. Rev. Lett.* **25**, 1254 (1970).
4. M.H. Ernst, E.H. Hauge, J. van Leewen. Hydrodynamic theory of the velocity correlation function. *Phys. Lett. A* **34**, 419 (1971).
5. M.H. Ernst, E.H. Hauge, J. van Leewen. Asymptotic time behavior of correlation functions. I. Kinetic terms. *Phys. Rev. A* **4**, 2055 (1971).
6. K. Kawasaki. Long time behavior of the velocity autocorrelation function. *Phys. Lett. A* **32**, 379 (1970).
7. T. Gaskell, N.H. March. Non-analyticity of frequency spectra in classical liquids. *Phys. Lett. A* **33**, 460 (1970).

8. M.H. Ernst, J.R. Dorfman. Nonanalytic dispersion relations in classical fluids: I. The hard-sphere gas. *Physica* **61**, 157 (1972).
9. J.R. Dorfman, E.G.D. Cohen. Time correlation functions. *Phys. Rev. A* **12**, 292 (1975).
10. Н.Н. Боголюбов. О стохастических процессах в динамических системах. *ЭЧАЯ* **9**, 501 (1978).
11. P. Resibois, M. De Leener. *Classical Kinetic Theory of Fluids* (NY, London, Sydney, 1978).
12. I.Z. Fisher. Hydrodynamic asymptotic characteristics of the autocorrelation function for the velocity of a molecule in a classical liquid. *Sov. Phys. JETP* **61**, 1647 (1971).
13. I.Z. Fisher, A.V. Zatovsky, N.P. Malomuzh. Asymptotics of the angular velocities autocorrelation function of a molecule for the liquid argon. *Sov. Phys. JETP* **65**, 297 (1973).
14. A.R. Dexter, A.J. Matheson. Elastic Moduli and Stress Relaxation Times in Liquid Argon. *J. Chem. Phys.* **54**, 203 (1971).
15. T.V. Lokotosh, N.P. Malomuzh. Lagrange theory of thermal hydrodynamic fluctuations and collective diffusion in liquids. *Physica A* **286**, 474 (2000).
16. T.V. Lokotosh, N.P. Malomuzh. Manifestation of the collective effects in the rotational motion of molecules in liquids. *J. Mol. Liq.* **93**, 95 (2001).
17. T.V. Lokotosh, N.P. Malomuzh, K.S. Shakun. Nature of oscillations for the autocorrelation functions for translational and angular velocities of a molecule *J. Mol. Liq.* **96-97**, 245 (2002).
18. Л.А. Булавин, Д.А. Гаврюшенко, В.М. Сисоев. *Молекулярна фізика* (Знання, 2006).
19. Л.А. Булавин. *Нейтронна діагностика рідкого стану речовини* (НАН України, ІПБ АЕС, 2012).
20. D. Zubarev, V. Morozov, G. Ropke. *Statistical mechanics of nonequilibrium processes* (Wiley, 1997).
21. D. van der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, G. Groenhof, A.E. Mark, H.J.C. Berendsen. Gromacs: Fast. Flexible and free. *J. Comp. Chem.* **26**, 1701 (2005).
22. W.F. van Gunsteren, S.R. Billeter, A.A. Eising, P.H. Hunenberger, P. Kruger, A.E. Mark, W.R.P. Scott, I.G. Tironi. *Biomolecular Simulation: The GROMOS96 manual and user guide* (Hochschulverlag AG an der ETH, 1996).
23. C. Oostenbrink, A. Villa, A.E. Mark, W.F. van Gunsteren. A biomolecular force field based on the free enthalpy of hydration and solvation: The GROMOS forcefield parameter sets 53A5 and 53A6. *J. Comput. Chem.* **25**, 1656 (2004).
24. D. Frenkel, B. Smit. *Understanding Molecular Simulation. Second Edition: From Algorithms to Applications* (Academic Press, 2001).
25. S. Nose. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Mol. Phys.* **52**, 255 (1984).
26. W.G. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985).
27. A.Yu. Kuksin, I.V. Morozov, G.E. Norman, V.V. Stegailov, I.A. Valuev. Standards for molecular dynamics modelling and simulation of relaxation. *Molecular Simulation* **31**, 1005 (2005).
28. P.M. Morse, H. Feshbach. *Methods of Theoretical Physics* (McGraw-Hill, 1953).
29. О.А. Гречаный. *Стохастическая теория необратимых процессов* (Наукова думка, 1989).
30. Ю.В. Слюсаренко. Влияние флуктуаций на гидродинамическую асимптотику функций Грина. *УФЖ* **28**, 774 (1983).
31. A.I. Sokolovsky. Projection formulation of the Bogolyubov reduced description method and its application to fluctuation kinetics. *Ukr. J. Phys.* **45**, 545 (2000).
32. A.I. Sokolovsky. Reduced description of nonequilibrium processes and correlation functions. Divergences and non-analyticity. *Condensed Matter Physics* **9**, 415 (2006).
33. S.V. Peletminsky, Yu.V. Slusarenko. On the theory of long wave nonequilibrium fluctuations. *Physica A* **210**, 412 (1994).
34. S.V. Peletminskii, Yu.V. Slyusarenko, A.I. Sokolovsky. Kinetics and hydrodynamics of long-wave fluctuations under external random force. *Physica A* **326**, 412 (2003).
35. L.A. Bulavin, T.V. Lokotosh, N.P. Malomuzh. Role of the collective self-diffusion in water and other liquids. *J. Mol. Liq.* **137**, 1 (2008).
36. Т.В. Локотош, М.П. Маломуж, К.М. Панкратов, К.С. Шакун. Нові результати в теорії колективної самодифузії в рідинах. *УФЖ* **60**, 697 (2015).
37. М.Е. Соловьев, М.М. Соловьев. *Компьютерная химия* (Солон-Пресс, 2005).
38. Л.А. Булавин, Н.В. Выгорницкий, Н.И. Лебовка. *Компьютерное моделирование физических систем* (Интеллект, 2011).
39. L.D. Landau, E.M. Lifshitz. *Statistical Physics* (Pergamon Press, 1980).
40. J. Naghizadeh, S.A. Rice. Kinetic theory of dense fluids. X. Measurement and interpretation of self-diffusion in liquid Ar, Kr, Xe, and CH₄. *J. Chem. Phys.* **36**, 2710 (1962).
41. R. Laghaei, A.E. Nasrabad, Byung Chan Eu. Generic van der Waals equation of state. Modified free volume theory of diffusion, and viscosity of simple liquids. *J. Phys. Chem. B* **109**, 5873 (2005).
42. B.A. Younglove, H.J.M. Hanley. The viscosity and thermal conductivity coefficients of gaseous and liquid argon. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **15**, 1323 (1986).
43. R. Hartkamp, P.J. Daivis, B.D. Todd. Density dependence of the stress relaxation function of a simple fluid. *Phys. Rev. E* **87**, 032155 (2013).
44. P.S. van der Gulik. The linear pressure dependence of the viscosity at high densities. *Physica A* **256**, 39 (1998).
45. *NIST Standard Reference Database 69: NIST Chemistry WebBook*. <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
46. B.P. Nikolskiy. *Chemical handbook* (Chemistry, 1965).

47. N.P. Malomuzh, K.S. Shakun. Specific properties of argon-like liquids near their spinodals. *J. Mol. Liq.* **235**, 155 (2017).
48. W.T. Laughlin, D.R. Uhlmann. Viscous flow in simple organic liquids. *J. Phys. Chem.* **76**, 2317 (1972).
49. A.R. Ubbelohde. *Melting and Crystal Structure* (Oxford University Press, 1965).
50. A.Yu. Kuksin, G.E. Norman, V.V. Stegailov. The phase diagram and spinodal decomposition of metastable states of Lennard-Jones system. *High Temperature* **45**, 37 (2007).
51. P.V. Makhlaychuk, V.N. Makhlaychuk, N.P. Malomuzh. Nature of the kinematic shear viscosity of low-molecular liquids with averaged potentials of Lennard-Jones type. *J. Mol. Liq.* **225**, 577 (2016).
52. N. Ohtori, Y. Ishii. Explicit expression for the Stokes-Einstein relation for pure Lennard-Jones liquids. *Phys. Rev. E* **91**, 012111 (2015).

Одержано 27.12.17

N.P. Malomuzh, K.S. Shakun, A.A. Kuznetsova

NEW POSSIBILITIES PROVIDED
BY THE ANALYSIS OF THE MOLECULAR VELOCITY
AUTOCORRELATION FUNCTION IN LIQUIDS

S u m m a r y

Long-time tails of the molecular velocity autocorrelation function (VACF) in liquid argon at temperatures higher and lower than the spinodal temperature have been analyzed. By considering the time dependence of the VACF, the self-diffusion and shear viscosity coefficients, and the Maxwell relaxation time are determined, as well as their changes when crossing the spinodal. It is shown that the characteristic changes in the temperature dependences of the indicated kinetic coefficients allow the spinodal position to be determined with a high accuracy. A possibility to apply the proposed method to other low-molecular liquids is considered. As an example, nitrogen and oxygen are used, for which the averaged potential of intermolecular interaction has the Lennard-Jones form.