

Т.В. ЛОКОТОШ,¹ М.П. МАЛОМУЖ,¹ К.М. ПАНКРАТОВ,² К.С. ШАКУН³¹ Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова
(Вул. Дворянська, 2, Одеса 65026; e-mail: malomuzhnp@list.ru)² Одеський національний політехнічний університет
(Просп. Шевченка, 1, Одеса 65044; e-mail: betelgeyze@bk.ru)³ Одеська національна морська академія
(Вул. Дідріхсона, 8, Одеса 65029; e-mail: gluon@meta.ua)**НОВІ РЕЗУЛЬТАТИ В ТЕОРІЇ
КОЛЕКТИВНОЇ САМОДИФУЗІЇ В РІДИНАХ**

УДК 538.931, 538.953

В роботі викладені нові результати досліджень колективної природи явищ переносу у рідинах. Увага приділяється послідовному аналізу нетривіальної поведінки часової залежності середньоквадратичного зміщення молекули (СЗМ). Показано, що урахування внеску, пов'язаного з колективною складовою руху молекули, приводить до більш адекватного опису часової залежності СЗМ на малих проміжках часу. Викладено новий метод визначення максвелівського часу релаксації, що є одним з найважливіших динамічних параметрів молекулярних систем. Запропоновано механізми одночастинкової дифузії у воді та аргоні. Обговорюється сумісність отриманих результатів з результатами молекулярно-динамічних досліджень Г.Г. Маленкова, Ю.І. Наберухіна та В.П. Волошина, присвячених визначенню розмірів лагранжевих частинок у комп'ютерних експериментах. На початку роботи дано короткий історичний огляд проблеми самодифузії у рідинах.

Ключові слова: коефіцієнт самодифузії, колективна та одночастинкова складові коефіцієнта самодифузії, максвелівський час релаксації, лагранжева частинка.

1. Вступ

Вперше поняття колективної складової коефіцієнта самодифузії в рідинах було введено в роботі Оскотського [1] в 1961 році. Згідно з [2], коефіцієнт самодифузії молекул рідини повинен апроксимуватись сумою одночастинкової та колективної складових:

$$D_s = D_1 + D_c. \quad (1)$$

Це було зроблено у зв'язку з проблемами опису результатів некогерентного розсіювання теплових нейтронів. На той самий час припадає і вихід відомої статті Сінгві і С'єландера [3], присвяченої некогерентному розсіюванню повільних нейтронів, в якій мова йде про коефіцієнт самодифузії, що за своїми ознаками збігається з одночастинковим коефіцієнтом самодифузії. Природа останнього тісно пов'язана з квазікристалічною теорією будови рідин, запропонованою Френкелем [4, 5], Андраде [6]

і Ейрінгом [7, 8] в тридцять років минулого століття. В рамках цієї теорії вважається, що кожна молекула протягом певного часу її осілого життя τ_0 осцилює навколо фіксованого положення рівноваги, після чого за час τ_1 ($\tau_1 \ll \tau_0$) вона переходить до нового тимчасового положення рівноваги. Тоді коефіцієнт самодифузії молекул визначається рівнянням:

$$D_1 = \frac{\langle(\Delta \mathbf{r})_1^2\rangle}{\tau_0 + \tau_1} \approx \frac{\langle(\Delta \mathbf{r})_1^2\rangle}{\tau_0}, \quad (2)$$

в якому $(\Delta \mathbf{r})_1$ – зміщення молекули за час існування певної молекулярної конфігурації і є близьким до середньої міжмолекулярної відстані. В цьому підході основна увага акцентується на послідовності зміщень однієї молекули, саме тому такий підхід називають одночастинковим. При цьому температурна залежність коефіцієнта самодифузії визначається поведінкою часу осілого життя:

$$\tau_0 = \tau_v \exp(-E/k_B T), \quad (3)$$

© Т.В. ЛОКОТОШ, М.П. МАЛОМУЖ,
К.М. ПАНКРАТОВ, К.С. ШАКУН, 2015

ISSN 0372-400X. Укр. фіз. журн. 2015. Т. 60, № 8



Рис. 1. Й.З. Фішер – засновник лагранжевої теорії теплових гідродинамічних флуктуацій



Рис. 2. Професор Л.А. Булавін – експериментально довів існування колективного переносу в рідинах

де τ_v ототожнюється з періодом осциляцій, а E відповідає енергії активації процесу (як завжди, k_B позначає сталу Больцмана, а T – температуру).

Разом з тим температурна залежність коефіцієнта самодифузії, яка задається формулами (2) і (3), суперечить сучасним експериментальним даним [9–11]. Особливо помітним таке протиріччя спостерігається для рідких металів, ґрунтовно досліджених у 60–70 роки у Київському університеті [12, 13]. Це дало поштовх для пошуку нових підходів до проблеми самодифузії у різних рідинах, які згідно з класифікацією Л.А. Булавіна [14, 15] поділяються на атомарні, молекулярні, іонні та іонно-електронні (рідкі метали). Але результати більшо-

сті теоретичних досліджень [16, 17], виконаних у 60-ті роки, частково вирішували одні проблеми, і, разом з тим, створювали нові.

Радикально новий підхід до проблеми самодифузії у рідинах був запропонований у роботі Фішера (рис. 1) [2]. Згідно з роботою, тепловий рух молекул складається з руху молекул відносно свого найближчого оточення та руху молекули разом зі своїм найближчим оточенням. Ці два рухи суттєво відрізняються між собою своїми характерними часами і, як наслідок, є незалежними. Така картина узгоджується з формулою (1) для коефіцієнта самодифузії, але, крім цього, вказує і шлях розрахунку колективної складової D_c . Автор [2] помічає, що сумісний рух певної молекули разом з її найближчим оточенням є не чим іншим, як тепловим рухом лагранжевої частинки, і пов'язує D_c з коефіцієнтом самодифузії D_L такої частинки відповідного радіуса. Розрахунок D_L виконується на основі лагранжевої теорії теплових гідродинамічних флуктуацій, основи якої були закладені в тій самій роботі. Показано, що D_c формується за допомогою вихрових мод рідини і дорівнює:

$$D_c = \frac{k_B T}{16\pi\eta\sqrt{\nu\tau_M}}, \quad (4)$$

де η і ν – відповідно динамічна і кінематична зсувні в'язкості рідини, τ_M – максвелівський час релаксації зсувних напружень в рідині. Перші оцінки (4) показали, що відносна доля колективної складової (D_c/D_s) для аргону в околі його потрійної точки досягає 10–20% і з підвищенням температури зростає. Такі ж оцінки для води виявили значно меншу відносну долю колективного внеску: $D_c/D_s \sim 0,05$. Проте, в обох випадках похибка оцінок залежала від використаних фізичних величин і температурної залежності максвелівського часу релаксації. Оскільки його розрахунки були поодинокі [18] з недоказаною достовірністю, то подальший аналіз ролі колективної дифузії в рідинах був призупинений.

Наступний визначальний крок був зроблений Л.А. Булавіним (рис. 2) у середині 80-х. Разом зі співавторами в [19, 20] він ретельно дослідив некогерентне розсіювання повільних нейтронів у воді, водних розчинах електролітів та обробив отримані результати за допомогою модифікованої теорії Сінгві і С'еландера. Модифікація полягала у

введенні в теорію внесків від колективної дифузії. Отримані результати мали великий резонанс і підтвердили існування колективного переносу у рідинах. Більш того, було показано, що відносна величина внеску D_c в досліджених Л.А. Булавиним об'єктах досягає 40%.

Паралельно до такого ж висновку прийшов і С.О. Михайленко з Харківського ФГІНТУ [21, 22]. Але його висновки спірались більше на комп'ютерні розрахунки і тому викликали певні запитання.

Результати Л.А. Булавина і С.О. Михайленка спричинили подальший розвиток теорії колективного переносу [21–30], а також дослідження особливостей колективного переносу за допомогою методів комп'ютерного моделювання теплового руху молекул у рідинах [31–35].

В представлений роботі: 1) викладаються результати детального молекулярно-динамічного (МД) аналізу середньоквадратичного зміщення молекул в атомарних рідинах типу аргону; 2) за допомогою нового методу визначається максвелівський час релаксації в'язких напружень; 3) знаходяться відносна та абсолютна величини колективної складової коефіцієнта самодифузії і 4) пропонується новий підхід до визначення одночастинкових внесків у коефіцієнт самодифузії.

2. Нетривіальні властивості середньоквадратичного зміщення молекули

В цьому розділі ми розглянемо властивості середньоквадратичного зміщення молекули в рідині. Особлива увага зосереджується на внеску, який є пропорційним квадратному кореню з часу і який є мірою відхилення від марківського процесу, що завжди асоціюється з процесом дифузії. Будуть представлені результати: 1) теоретичного аналізу і 2) молекулярно-динамічних розрахунків: а) середньоквадратичного зміщення молекули аргону; б) максвелівського часу релаксації і в) відносної величини колективної складової коефіцієнта самодифузії.

2.1. Структура середньоквадратичного зміщення молекули в рідині

У роботах [23, 24] показано, що середньоквадратичне зміщення молекули має структуру:

$$\Gamma(t) = \Gamma_r(t) + \Gamma_c(t), \quad (5)$$

де

$$\Gamma_r(t) = C + 6D_r t \quad (6)$$

– внесок, зумовлений рухом молекули відносно свого найближчого оточення, де D_r – відповідна складова коефіцієнта самодифузії, t – час, C – константа зсуву лінійної асимптотики середньоквадратичного зміщення молекули від початку координат, а

$$\Gamma_c(t) = 6D_c t - \frac{k_B T}{\rho(\pi\nu)^{3/2}} \sqrt{t} + \dots \quad (7)$$

– складова середньоквадратичного зміщення, яка формується колективним рухом молекул, і може бути описана методами лагранжевої гідродинаміки [23, 26] (ρ – масова густина рідини, D_c – колективна складова коефіцієнта самодифузії).

Існування внеску, пропорційного \sqrt{t} у виразі (7), є важливим. Воно показує, що колективний рух лагранжевих частинок, а разом з ними і молекул, не підкоряється закономірностям марківського процесу, характерним для стандартних моделей дифузійного руху молекул [36]. Тобто, встановлення в молекулярно-динамічних експериментах існування кореневого внеску мало бути важливим аргументом на користь уявлень про колективний перенос у рідинах. Але в дійсності формула (7) має набагато більше значення.

Дійсно, виходячи з формули

$$D_c = \frac{k_B T}{10\pi\eta\sqrt{\nu\tau_M}}, \quad (8)$$

отриманої в [4] на основі непротирічної лагранжевої теорії теплових гідродинамічних флуктуацій, з формул (5)–(8) отримуємо такий результат:

$$\Gamma(t) = C + 6D_s t \left[1 - \frac{10}{3\pi^{1/2}} \frac{D_c}{D_s} \left(\frac{\tau_M}{t} \right)^{1/2} + \dots \right], \quad (9)$$

де

$$D_s = D_r + D_c \quad (10)$$

– повний коефіцієнт самодифузії молекул в рідині. Звідси випливає, що дослідження асимптотичної поведінки функції

$$G(t) = \frac{\Gamma(t) - C}{6D_s t} \Rightarrow 1 - \frac{10}{3\pi^{1/2}} \frac{D_c}{D_s} \left(\frac{\tau_M}{t} \right)^{1/2} + \dots, \quad (11)$$

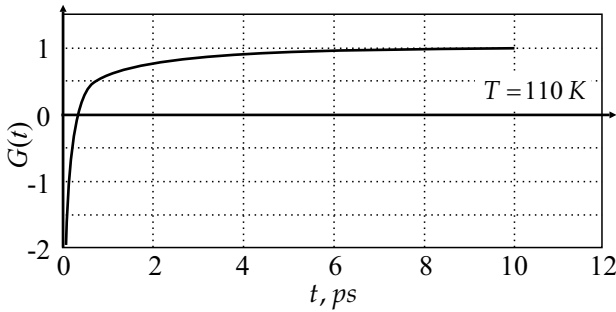


Рис. 3. Часова залежність $G(t)$ для аргону при $T = 110$ К. На малих часах відхилення від асимптотичного ряду (11) є значним

при $t \rightarrow \infty$ дозволяє знайти D_c/D_s , тобто відносну величину колективної складової коефіцієнта самодифузії. Типова поведінка функції $G(t)$ наведена на рис. 3.

Проте це є можливим лише за умови, що максвелівський час релаксації – відома величина. На жаль, існуючі методи розрахунків τ_M [18, 37, 38] не дозволяють отримати достатньо повну картину його залежності від температури та густини, зокрема, на кривій співіснування рідина–пара. Проте, спираючись на лагранжеву теорію теплових гідродинамічних флуктуацій, можна запропонувати достатньо простий метод знаходження τ_M , який є тісно пов’язаним з методами розрахунків середньоквадратичного зміщення молекули.

Так, згідно з [23, 27, 39] внесок вихрових мод флуктуаційного гідродинамічного поля швидкостей у автокореляційну функцію швидкості (АКФШ) молекули становить:

$$\varphi_{\mathbf{v}}(t) = \frac{k_B T}{16\pi\rho(\nu\tau_M)^{3/2}} e^{-x} \frac{I_1(x) + I_2(x)}{x}, \quad (12)$$

$$x = \frac{t}{2\tau_M}, \quad x > 1,$$

де $I_n(x)$, $n = 1, 2$ – модифіковані функції Бесселя від уявного аргументу. При $x \gg 1$ АКФШ $\varphi_{\mathbf{v}}(t)$ має таку асимптотику:

$$\varphi_{\mathbf{v}}(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{A}{t^{3/2}} \left(1 - \frac{9}{4} \frac{\tau_M}{t} + \dots \right), \quad (13)$$

$$A = k_B T / 4\pi\rho\nu^{3/2}.$$

Звідси випливає, що максвелівський час релаксації в’язких напружень дорівнює:

$$\tau_M = \frac{4}{9} \lim_{t \rightarrow \infty} t \left(1 - \frac{\varphi_{\mathbf{v}}(t)t^{3/2}}{A} \right), \quad (14)$$

або

$$\tau_M = \frac{4}{9} \lim_{t \rightarrow \infty} t \left(1 - \frac{\Gamma''_{MD}(t)t^{3/2}}{2A} \right). \quad (15)$$

В останньому випадку додатково використовується відоме рівняння [36]: $\varphi_{\mathbf{v}}(t) = \frac{1}{2}\Gamma''(t)$, яке пов’язує АКФШ молекули з її середньоквадратичним зміщенням. Суттєво, що запропонований метод розрахунку τ_M є незалежним від тих, що використовуються в [18, 37, 38], і є набагато простішим.

Дійсно, в роботі [18] максвелівський час релаксації зсувних напружень розраховується за формулою: $\tau_M = \eta/G_\infty$, в якій додатковому визначенню підлягає високочастотний модуль зсувних напружень G_∞ . Для його визначення використовуються методи молекулярної динаміки і вважається, що в початковий момент часу в модельній системі генерується зсув молекул типу $x \rightarrow x + ytg\theta$, де θ – кут зсувної деформації. Значення високочастотного модуля зсуву визначається усередненням виразу $G_\infty = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 U}{\partial(tg\theta)^2}$, де U – потенціальна енергія системи, а V – її об’єм, за відрізком часу в кілька десятків кроків інтегрування.

В роботі [37] для визначення максвелівського часу релаксації також використовуються методи молекулярної динаміки, на основі яких τ_M розраховуються згідно з $\tau_M = \int_0^\infty F(t) dt / F(0)$, де $F(t)$ – автокореляційна функція зсувних напружень. Порівняно з [16], в цій роботі враховуються також внески кінетичного походження.

Існує спроба [38] визначити максвелівський час релаксації експериментальним шляхом. Згідно з нею τ_M розглядається як коефіцієнт пропорційності у співвідношенні $\eta = \tau_M p_{th}$, де p_{th} позначає так званий термічний тиск, тобто суму зовнішнього та внутрішнього тисків у системі. В [38] без додаткових пояснень p_{th} ототожнюється з модулем зсувних напружень. Метод використовується лише для значних тисків.

На відміну від наведених робіт, у даній роботі не існує додаткових припущень, а розраховується асимптотика автокореляційної функції швидкості молекули, яка є найпростішою з усіх функцій такого роду.

2.2. Визначення автокореляційної функції швидкості молекули і максвелівського часу релаксації

Для моделювання руху молекули використовується система $25^3 = 15625$ атомів аргону, які заповнюють кубічну комірку. Використовується програма Gromacs [40]. Вважається, що атоми аргону взаємодіють за законом [41]:

$$U(r) = \frac{C_i^{(12)}}{r^{12}} - \frac{C_i^{(6)}}{r^6}, \quad (16)$$

де

$$C_i^{(12)} = 0,9847 \cdot 10^{-5} \frac{\text{кДж} \cdot \text{нм}^{12}}{\text{моль}},$$

$$C_i^{(6)} = 0,6265 \cdot 10^{-2} \frac{\text{кДж} \cdot \text{нм}^6}{\text{моль}}.$$

Цей потенціал є еквівалентним стандартному потенціалу Ленарда-Джонса:

$$U(r) = 4\varepsilon \left(\left[\frac{\sigma}{r} \right]^{12} - \left[\frac{\sigma}{r} \right]^6 \right), \quad (17)$$

з такими значеннями параметрів: $\varepsilon/k_B = 120,06$ К та $\sigma = 3,409$ Å. Використовуються Nose-Hoover термостат [42, 43] та крок інтегрування 0,1 фс.

Характерна поведінка АКФШ молекули на достатньо великих проміжках часу наведена на рис. 4 і 5.

Значення максвелівського часу релаксації на кривій співіснування аргону зібрані в табл. 1 у третьому стовпчику.

В подальшому будемо використовувати значення, отримані нами за допомогою більш простого і надійного методу у порівнянні зі вказаними у табл. 1 роботами.

Параметри середньоквадратичного зміщення (СКЗ) молекули такі, як 1) значення часу t_a , який відділяє початковий, квазідинамічний етапи руху молекули від подальшого, переважно стохастичного; 2) константа C зсуву лінійної асимптотики СКЗ молекули від початку координат та 3) коефіцієнт самодифузії D_s за різних температур, зібрані в табл. 2.

Всі вони добре узгоджуються зі значеннями, що отримані в молекулярно-динамічних експериментах [44, 45] з аналізу СКЗ молекули та експериментальних даних. Необхідно чекати, що з подібною похибкою визначаються за нашим методом і значення максвелівського часу релаксації зсувних напружень в рідині.

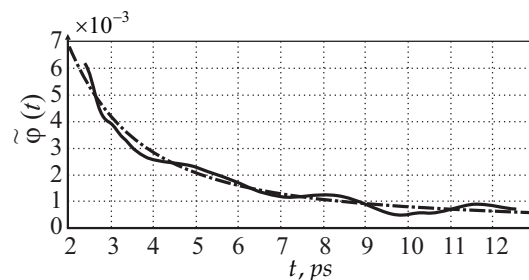


Рис. 4. Часова залежність $\tilde{\varphi}(t) = \varphi_{\mathbf{v}}(t)/\varphi_{\mathbf{v}}(0)$: суцільна лінія – результат моделювання молекулярної динаміки (МД) молекул рідкого аргону, штрих-пунктирна – результат підгонки за допомогою (13) при $T = 120$ К

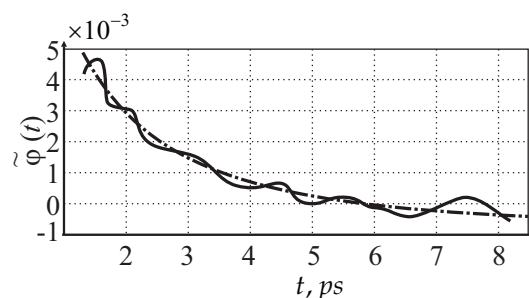


Рис. 5. Часова залежність $\tilde{\varphi}(t) = \varphi_{\mathbf{v}}(t)/\varphi_{\mathbf{v}}(0)$: суцільна лінія – результат МД-моделювання, штрих-пунктирна – результат підгонки за допомогою (13) при $T = 130$ К

Таблиця 1. Значення максвелівського часу релаксації на кривій співіснування аргону і їх порівняння з літературними даними

T, K	$A, \text{пс}^{3/2}$	$\tau_M \cdot 10^{13}, \text{с}$	$\tau_M \cdot 10^{13}, \text{с}$ [18]	$\tau_M \cdot 10^{13}, \text{с}$ [37]	$\tau \cdot 10^{12}, \text{с}$ [38]
80	–	–	–	1,84	–
83,815	–	–	2,36	1,79	–
90	0,011	2,53	$\approx 2,28$	1,68	–
95	0,013	2,46	$\approx 2,23$	1,6	2,2
110	0,021	2,31	–	1,58	2,2
120	0,0269	2,23	–	1,57	2,1
130	0,0336	2,407	–	1,66	–
140	0,038	2,474	–	1,73	–

Додамо, що параметри СКЗ молекули в табл. 2 обчислені як для нормальних станів аргону (тобто на лінії співіснування), так і на її продовженні у переохолоджену область. Тут, як ми бачимо, між температурами 50 К і 60 К відбувається значний стрибок коефіцієнта самодифузії, що можна

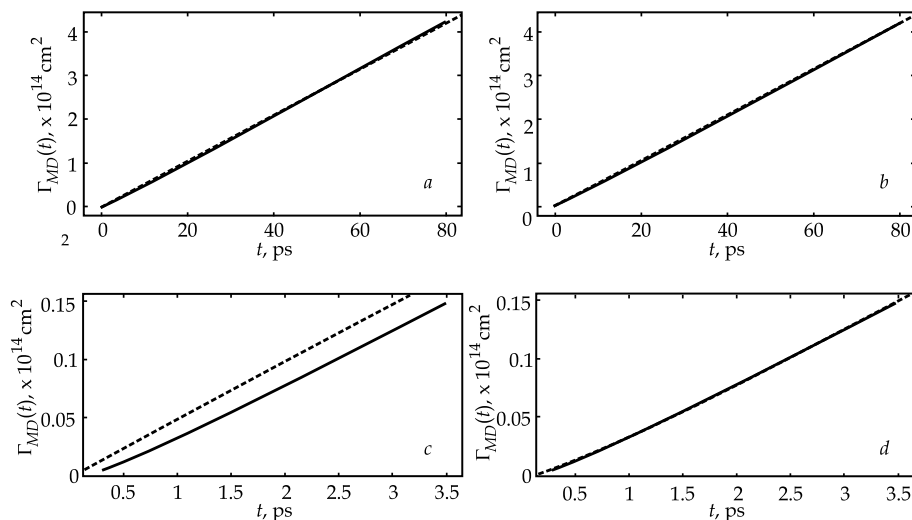


Рис. 6. Підгонка обчислених значень СКЗ молекули $\Gamma_{MD}(t)$ за допомогою спрощеного виразу $\Gamma_{MD}(t) = C + 6D_s t$ (складові a) і c)). Опис тих самих значень обчислень за допомогою формули (9) (складові b) і d))

Таблиця 2. Значення D_s , D_{exp} [44], C та t_a за різних температур

T , К	$t_a \cdot 10^{13}$, с	$C \cdot 10^{18}$, cm^2	$D_s \cdot 10^{-5}$, cm^2	$D_{\text{exp}} \cdot 10^{-5}$, cm^2
40	4	0,0039	0,0424	—
50	4	0,0052	0,0695	—
60	4,3	0,0054	0,4679	—
70	4,3	0,0054	0,8007	—
80	4,3	0,0043	1,4116	—
83,8	4,3	0,005	1,6825	1,8
95	4,3	0,00096	2,79	2,73
110	4,3	-0,0084	4,43	4,717
120	4,3	-0,0164	5,91	6,179
130	4,6	-0,0227	7,73	7,769

Таблиця 3. Відношення D_c/D_s , що знайдені згідно (11), а також з таблиці 2 і рівняння (8)

T , К	D_c/D_s , (11)	D_c/D_s
40	0,043	
50	0,068	
60	0,128	
70	0,184	
80	0,19	
83,815	0,227	
90	0,242	0,232
95	0,253	0,242
110	0,280	0,273
120	0,33	0,318
130	0,39	0,374

інтерпретувати як наближення до спінодалі аргону. Цей висновок цілком задовільно узгоджується з результатами роботи Куксіна і Нормана [46], що присвячена вивченню меж стабільності фаз рідкого та кристалічного аргону методом молекулярної динаміки. З отриманих в роботі фазових діаграм у координатах $P(\rho)$ тиск-густина визначалось положення спінодалі за умови виконання рівності $(dP/d\rho)_T = 0$.

Проте, наступний результат суттєво відрізняється від загальноприйнятого. Мова йде про існування внеску, пропорційного \sqrt{t} , в СКЗ молекули, який передбачується лагранжевою теорією тепло-

вих гідродинамічних флуктуацій (див. (9)). Цей висновок повністю підтримується часовою залежністю СКЗ молекули на рис. 6.

Як бачимо, ступінь адекватності підгонки залежить не лише від використаної формули, а й від величини використаного масштабу.

Значення відношення D_c/D_s за різних температур на кривий співіснування, які отримані з аналізу часової залежності функції $G(t)$ згідно з (11), вміщено до табл. 3.

Як бачимо, 1) спостерігається добре узгодження між значеннями відношення D_c/D_s , що знайдені за допомогою МД-моделювання, і тими, що

обчислені безпосередньо, 2) відносна величина колективної складової коефіцієнта самодифузії змінюється від 24% біля потрібної точки води до 40% при 130 К. Це свідчить про важливість урахування колективного переносу в рідинах та необхідність його детального дослідження.

3. Моделювання одночастинкових внесків до коефіцієнта самодифузії

В цьому Розділі ми коротко зупинимось на методах оцінки внесків D_1 до коефіцієнта самодифузії, які в [2, 19, 20, 26] отримали назву одночастинкових. В дійсності, ці внески не є одночастинковими, а формуються відносними зміщеннями молекул, які утворюють лагранжеву частинку. Тобто, ця складова також повинна тлумачитись як колективна. Тут вибір методу розрахунку D_1 суттєво залежить від наявності або відсутності характерної локальної структури рідини. Це твердження стає особливо зрозумілим при порівнянні відносного руху молекули у воді та в аргоні.

Дійсно, в [4] показано, що структура переохолодженої води, а також води в температурному інтервалі $273 \text{ K} < T < 315 \text{ K}$ є кристалоподібною. Тобто, впродовж часу осілого життя τ_0 кожна молекула осцилює навколо її тимчасового положення рівноваги. Іншими словами, локальний осередок кристалоподібної структури у воді може існувати лише протягом часу τ_0 . Після цього структура осередку, або кристалоподібного кластера, руйнується, що супроводжується відносними зміщеннями сусідніх молекул на характерну відстань, якою є відстань між найближчими сусідами у льоді, тобто на $l \approx 2,8 \text{ \AA}$. Виходячи з цього, коефіцієнт відносної самодифузії можна оцінити за формулою:

$$D_1 \approx \frac{l^2}{6\tau_0}. \quad (18)$$

Значення часу осілого життя τ_0 можна оцінити за допомогою експериментальних даних з некогерентного розсіювання повільних нейтронів [3, 4, 15, 47, 48]. Але точність експериментальних даних, особливо в переохолоджених станах, є невисокою. Тому більш прийнятним є використання часу τ_D дипольної релаксації. Зрозуміло, що характери поступального та обертального руху повинні бути скорельованими, тобто в кристалоподібному стані води слід чекати осциляційного руху для обох ти-

пів ступенів вільності. В принципі це не є обов'язковим, але вода характеризується сильними кутовими кореляціями. Тому помітної зміни напрямку дипольного моменту молекули води слід чекати тільки після руйнації кристалоподібного кластера. В [49] показано, що температурна залежність τ_D радикально змінюється саме при $T_H \approx 315 \text{ K}$, що свідчить про те, що кристалоподібність теплового руху молекул проявляється самоузгоджено як для поступальних, так і для обертальних ступенів вільності. Звідси випливає, що

$$D_1 \approx \frac{\langle l^2 \rangle}{6\tau_D}, \quad T < T_H,$$

або

$$\langle l^2 \rangle = 6\tau_D D_1 \Rightarrow 6\tau_D (D_s - D_c), \quad T < T_H. \quad (19)$$

На останньому кроці ми додатково врахували формулу (10). Значення $\langle l^2 \rangle$, розраховані за вказаним способом, вміщено до табл. 4.

З аналізу табл. 4 випливає, що значення $3,25 < \tilde{l} < 3,35$ задовільно узгоджуються зі сформульованою вище вимогою відносно значень величини зсуву молекул, який відбувається внаслідок руйнування кристалоподібних кластерів. Подібна уява про характер теплового руху молекул в комп'ютерній моделі переохолодженої води розглядалась також у роботі [56].

На відміну від води, у аргоні кристалоподібні стани не виникають [57]. До речі, вони відсутні і у воді за температур, де характер теплового руху споріднений до того, що існує в аргоні. В останньому просте перемішування атомів є неможливим в широкому інтервалі температур, оскільки середнє значення щільності між атомами має порядок величини $0,1 \text{ \AA}$, що є на порядок меншим від діаметра

Таблиця 4. Значення середньоквадратичного зміщення молекул води за даними D_s і D_c з [50–53] і [4] відповідно, та значеннями τ_D з [54] (другий стовпчик) та [55] (третій стовпчик), $\tilde{l} = l \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$

$T, \text{ K}$	$\langle \tilde{l}_1^2 \rangle$	$\langle \tilde{l}_2^2 \rangle$	$T, \text{ K}$	$\langle \tilde{l}_1^2 \rangle$	$\langle \tilde{l}_2^2 \rangle$
253	11,4		299		10,4
263	11,3		303	11,4	
273	11,3		304		10,2
283	11,4	10,7	308		10,3
293	11,3	10,5	313	11,5	

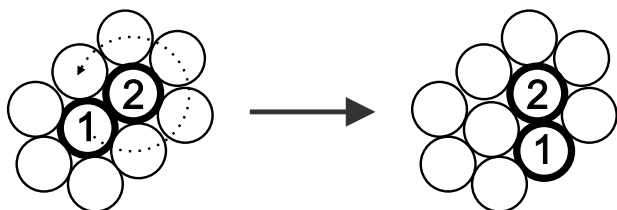


Рис. 7. Обертальний рух групи молекул у рідині навколо молекули 2, в результаті чого молекула 1 зміщується у нове положення

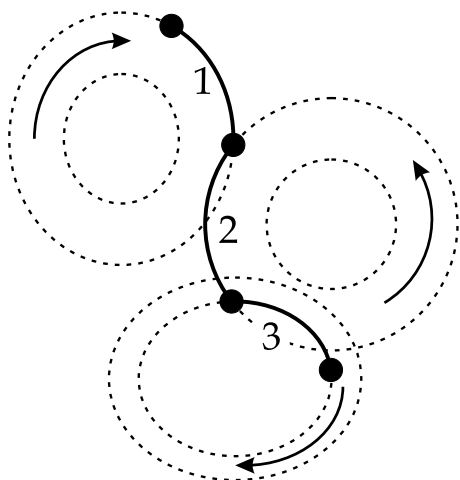


Рис. 8. Схематичне зображення механізму колективного переносу лагранжевої частинки флуктуаційними вихорами

аргону. Ця обставина принципово відрізняє рідину від пари, навіть насиченої. Але перемішування в рідині відбувається і його слід пов'язувати з обертальними рухами груп молекул (див. рис. 7). В цьому випадку швидкість обертального руху групи молекул визначається за формулою

$$v_{cl} \approx \sqrt{k_B T / mn},$$

де m – маса атома аргону, n – число найближчих сусідів, $n \approx 6-7$. За величиною, $v_{cl} \approx (6-7) \cdot 10^3$ см/с.

Зміщення групи молекул на відстань, яка дорівнює діаметру атома аргону, фактично і є елементарним актом самодифузії, тобто

$$D_1 \approx \frac{1}{6} \sigma v_{cl}. \quad (20)$$

При $T = 100$ К отримана у такий спосіб величина $D_1 \approx 3 \cdot 10^{-5}$ см²/с цілком задовільно корелює

з результатами, наведеними в табл. 2, і майже точно в сумі з D_c збігається з експериментальним значенням (див. табл. 2).

Температурна залежність D_1 наближено задається виразом:

$$D_1 \approx D_1(T_m) \sqrt{T n_m / n(T) T_m}. \quad (21)$$

4. Обговорення отриманих результатів

У довільному щільному середовищі всі молекулярні рухи є колективними. Це означає, що і внесок D_c в коефіцієнт самодифузії, і внесок D_1 , за яким укорінилася назва одночастинковий [2, 19], мають колективне походження. Що стосується складової D_c , то своїм походженням вона зобов'язана флуктуаційним вихровим рухам у рідині. Характер переносу якоїсь виділеної лагранжевої частинки, а разом з тим і молекул в ній, послідовністю вихорів ілюструється на рис. 8. Лагранжева частинка, яка припадає на периферію флуктуаційного вихору, переноситься ним на невелику відстань. Зміщення припиняється, коли вихор загасає. Через певний час вона знову опиняється на периферії другого вихору, який переносить її далі. Потім процес знову повторюється. Додамо, що на відміну від рис. 7, на якому ілюструється обертальний рух груп молекул, на рис. 8 схематично зображується рух лагранжевої частинки у полі теплових гідродинамічних флуктуацій.

Вихровий перенос молекул рідини адекватно описується лагранжевою теорією теплових гідродинамічних флуктуацій [25].

Разом з тим, колективні рухи, які відповідають складовій D_1 , є більш складними і вимагають більш тонких модельних уявлень, подібних до тих, що використані вище для води та аргону.

Одним з основних понять лагранжевої теорії теплових гідродинамічних флуктуацій, яка є основою нашого підходу, є поняття лагранжевої частинки, що зміщується у флуктуаційному полі теплових гідродинамічних флуктуацій. Саме на виявлення таких частинок та дослідження характеру їх руху і спрямовані змістовні роботи [31–35], в яких Г.Г. Маленков, Ю.І. Наберухін і В.П. Волошин застосовують МД-методи для дослідження кореляцій в сумісному русі двох частинок. Автори дослідили часову залежність середньоквадратичної відстані $\Gamma_{12}(t|r_{12}(0)) = \langle (\mathbf{r}_{12}(t) - \mathbf{r}_{12}(0))^2 \rangle$ між двома частинками ($\mathbf{r}_{12}(t) = \mathbf{r}_2(t) - \mathbf{r}_1(t)$) як

функцію відстані $r_{12}(0)$ між ними в початковий момент часу. За відсутності кореляцій у русі частинок 1 і 2, функція $\Gamma_{12}(t|r_{12}(0))$ повинна лінійно зростати з часом незалежно від початкової відстані $r_{12}(0)$: $\Gamma_{12}(t|r_{12}(0)) \Rightarrow 12D_s t$. В дійсності, така кореляція є istotною, і вона повинна проявлятися як в залежності $\Gamma_{12}(t|r_{12}(0))$ від $r_{12}(0)$ (рис. 9), так і в існуванні кореляцій між напрямками руху молекул. Останнім відповідає кореляційна функція $C_{12}(t|r_{12}(0)) = \langle \Delta \mathbf{r}_1(t) \Delta \mathbf{r}_2(t) \rangle / \langle (\Delta \mathbf{r}_1(t))^2 \rangle$, яка є косинусом кута між їх зміщеннями.

Зупинимось коротко на поведінці кореляційних функцій $\Gamma_{12}(t|r_{12}(0))$ і $C_{12}(t|r_{12}(0))$, розрахованих в роботі [35], і наведених на рис. 9. Прямолинійний характер часової залежності функції $\Gamma_{12}(t|r_{12}(0))$ дійсно вказує на асимптотичний закон поведінки, коли $\Gamma_{12}(t|r_{12}(0)) \Rightarrow 12D_s t$. Цей висновок підкріплюється і прямим розрахунком коефіцієнта самодифузії молекули:

$$D_s = \frac{\Delta \Gamma_{12}(t|r_{12}(0))}{12\Delta t} \approx 1,9 \text{ см}^2/\text{с}.$$

Із задовільною похибкою його значення збігається з експериментальним значенням при кімнатній температурі. Фактично це означає, що для спостереження залежності $\Gamma_{12}(t|r_{12}(0))$ від $r_{12}(0)$ потрібно використовувати значно менший масштаб вимірювання часу, як це зроблено в [31, 32], або шукати відмічену кореляційну залежність в часовому інтервалі ($0 < t < 200$ пс).

У цьому відношенні інформативність рис. 9, б є значно більшою, оскільки в ньому використовується часовий масштаб на порядок менший, ніж на рис. 9, а. Тут залежність від $r_{12}(0)$ є очевидною. З рис. 9, б випливає, що кореляційна функція $C_{12}(t|r_{12}(0))$ досить швидко зменшується із зростанням $r_{12}(0)$ і можна означити радіус лагранжевої частинки, як відстань $r_{12}(0)$, що відповідає зменшенню $C_{12}(t \rightarrow 0|r_{12}(0))$ приблизно в ϵ разів у порівнянні з одиницею. Як бачимо, визначений так радіус лагранжевої частинки становить $\sim 5 \text{ \AA}$, що є близьким до радіуса $r_* = 2\sqrt{\nu\tau_M}$ лагранжевої частинки [4, 27].

Зазначимо, що кореляції зміщень двох молекул залишаються скорельованими протягом кількох тисяч пікосекунд. Це є проявом того, що кожному інтервалу часу відповідають вихори відповідного радіуса. Так, в околі 5000 пс кореляції зумовлені вихорами з радіусом 70 \AA .

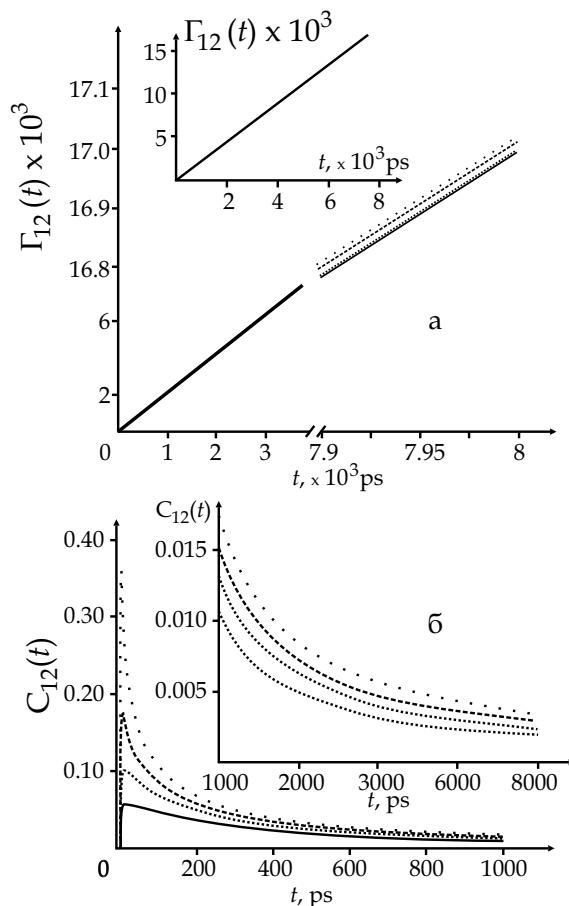


Рис. 9. Залежності $\Gamma_{12}(t|r_{12}(0))$ та $C_{12}(t|r_{12}(0))$ від часу. Початкові відстані $r_{12}(0)$ набувають такі значення (зверху–вниз): 2–4 \AA , 6–8 \AA , 10–12 \AA , 15–20 \AA (а), 2–3 \AA , 4–5 \AA , 6–7 \AA , 9–10 \AA (б)

Ми щиро дякуємо професору Г.Г. Маленкову і професору Ю.І. Наберухіну, які вчили нас комп'ютерному моделюванню теплового руху молекул і постійно обговорювали питання, у який спосіб слід реалізувати комп'ютерний експеримент для дослідження колективного переносу у рідинах.

А наприкінці роботи автори хотіли б сердечно подякувати Ювіляру за постійну підтримку наших робіт з теорії колективного переносу в рідинах. Фактично саме професор Леонід Булавін на початку 90-х років стимулював нову хвилю розвитку лагранжевої теорії теплових гідродинамічних флуктуацій. Всі наші роботи доповідались на семінарах і конференціях, які проводились під керівництвом Леоніда Анатолійовича, і завжди їм підтри-

мувались. Багато робіт виконано за його ініціативи і у співпраці з ним. Певний підсумок нашої співпраці підводиться оглядом, надрукованим у J. Mol. Liq. у 2008 році.

1. В.С. Оскотский, ФТТ **5**, 1082 (1963).
2. И.З. Фишер, ЖЭТФ **61**, 1647 (1971).
3. K.S. Singvi and A. Sjolander, Phys. Rev. **119**, 863 (1960).
4. T.V. Lokotsh, N.P. Malomuzh and K.N. Pankratov, JCED **55**, 2021 (2010).
5. Я.И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей* (Наука, Ленинград, 1975).
6. E.N. da C. Andrade, Proc. Phys. Soc. London **52**, 748 (1940).
7. H. Eyring, J. Chem. Phys. **4**, 283 (1936).
8. R.H. Ewell and H. Eyring, J. Chem. Phys. **5**, 726 (1937).
9. R.A. Swalin, Acta Metall. **7**, 736 (1959).
10. R.A. Swalin, Acta Metall. **9**, 379 (1961).
11. R.A. Swalin and Z. Naturforsch **23a**, 805 (1968).
12. А.Л. Звягинцев, *Исследование самодиффузии и диффузии примесей в жидких металлах в широком температурном интервале* (Дисертація на здобуття наукового ступеня к. ф.-м. н., КГУ, Київ, 1971).
13. Д.К. Белащенко, *Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках* (Атомиздат, Москва, 1970).
14. Л.А. Булавин, Д.А. Гаврюшенко та В.М. Сисоев, *Молекулярна фізика* (Знання, Київ, 2006).
15. Л.А. Булавин, *Нейтронна діагностика рідкого стану речовини* (НАН України, ІПБ АЕС, Чорнобиль, 2012).
16. С.Н. Ма and R.A. Swalin J. Chem. Phys. **39**, 3014 (1962).
17. N. Nachtrieb, Adv. Phys. **16**, 62 (1967).
18. A.R. Dexter and A.J. Matheson, J. Chem. Phys. **54**, 203 (1971).
19. Л.А. Булавин, П.Г. Иваницкий, В.Т. Кротенко и В.Н. Ляскова, ЖФХ **61**, 3270 (1987).
20. Л.А. Булавин, А.А. Василькевич, А.К. Дорош, П.Г. Иваницкий, В.Т. Кротенко и В.И. Слисенко, УФЖ **31**, 1703 (1986).
21. С.А. Михайленко and В.В. Якуба, УФЖ **26**, 784 (1981).
22. С.А. Михайленко and В.В. Якуба, УФЖ **27**, 712 (1982).
23. T.V. Lokotsh and N.P. Malomuzh, Physica A **286**, 474 (2000).
24. T.V. Lokotsh and N.P. Malomuzh, J. Mol. Liq. **93**, 95 (2001).
25. T.V. Lokotsh, N.P. Malomuzh, and K.S. Shakun, J. Mol. Liq. **96-97**, 245, (2002).
26. T.V. Lokotsh, N.P. Malomuzh, and K.S. Shakun, J. Chem. Phys. **118**, 10382 (2003).
27. L.A. Bulavin, T.V. Lokotsh, and N.P. Malomuzh, J. Mol. Liq. **137**, 1 (2008).
28. L.A. Bulavin, A.I. Fisenko, and N.P. Malomuzh, Chem. Phys. Lett. **453**, 183 (2008).
29. Yu.B. Mel'nichenko and L.A. Bulavin, Polymer, **32**, 3295 (1991).
30. Yu.B. Mel'nichenko, G.D. Wignalla, D.R. Cole, H. Frielinghaus, and L.A. Bulavin, J. Mol. Liq., **120**, 7 (2005).
31. Г.Г. Маленков, Ю.И. Наберухин, В.П. Волошин, Журнал Российского химического общества имени Д.И. Менделеева **53**, 25 (2009).
32. G.G. Malenkov, Yu.I. Naberukhin and V.P. Voloshin, Struct. Chem. **22**, 459 (2011).
33. Ю.И. Наберухин, В.П. Волошин, ЖСХ **48**, 1066 (2007).
34. Г.Г. Маленков, Ю.И. Наберухин, В.П. Волошин, ЖФХ **86**, 1485 (2012).
35. В.П. Волошин, Г.Г. Маленков, Ю.И. Наберухин, ЖСХ (Приложение №2) **54**, S233 (2013).
36. П. Резибуа, М. Де Ленер, *Классическая кинетическая теория жидкостей и газов* (Мир, Москва, 1980).
37. R. Hartkamp, P.J. Davis and B.D. Todd, Phys. Rev. E **87**, 032155 (2013).
38. P.S. van der Gulik, Physica A **256**, 39 (1998).
39. Ф.М. Морс, Г. Фешбах, *Методы теоретической физики, Том 1* (ИЛ, Москва, 1958).
40. D. van der Spoel, David Van Der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, G. Groenhof, A.E. Mark and H.J.C. Berendsen, J. Comput. Chem. **26**, 1701 (2005).
41. C. Oostenbrink, A. Villa, A.E. Mark and W.F. van Gunsteren, J. Comput. Chem. **25**, 1656 (2004).
42. S. Nose, Mol. Phys. **52**, 255 (1984).
43. W.G. Hoover, Phys. Rev. A **31**, 1695 (1985).
44. J. Naghizadeh and S.A. Rice, J. Chem. Phys. **36**, 2710 (1962).
45. R. Laghaei, A.E. Nasrabad and Byung Chan Eu, J. Phys. Chem. B **109**, 5873 (2005).
46. A. Yu. Kuksin, G.E. Norman, and V. V. Stegailov, High Temperature **45**, 37 (2007).
47. Л.А. Булавин, Н.П. Маломуж и К.Н. Панкратов, ЖСХ **47** 52 (2006).
48. Л.А. Булавин, Н.П. Маломуж и К.Н. Панкратов, ЖСХ (Приложение) **47** S54 (2006).
49. Н.П. Маломуж, В.Н. Махлайчук, П.В. Махлайчук, К.Н. Панкратов, ЖСХ (Приложение №2) **54**, S210 (2013).
50. P. Blanckenhagen, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **76**, 891 (1972).
51. С.М. Искендеров, А.Г. Новиков, Препринт ФЭИ-965 (Обнинск, 1979), с. 32.
52. J. Teixeira, M.-C. Bellisent-Funel, S.-H. Chen and J. Dianoux, Phys. Rev. A **31**, 1913 (1985).
53. Л.А. Булавин, Г.М. Вербінська, Л.О. Комарова, В.Т. Кротенко, УФЖ **50**, 938 (2005).
54. G. Pruppacher, J. Chem. Phys. **56**, 101 (1972).
55. U. Kaatz, J. Sol. Chem. **26**, 1049 (1997).
56. T.V. Lokotsh, S. Magazu, G. Maisano and N.P. Malomuzh, Phys. Rev. E **62**, 3572 (2000).
57. A. Rahman, Phys. Rev. A **136**, 405 (1964).

Одержано 17.04.15

Т.В. Локотш, Н.П. Маломуз,
К.Н. Панкратов, К.С. Шакур

НОВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ В ТЕОРИИ
КОЛЛЕКТИВНОЙ САМОДИФФУЗИИ В ЖИДКОСТЯХ

Резюме

В работе изложены новые результаты исследований коллективной природы явлений переноса в жидкостях. Основное внимание уделяется последовательному анализу нетривиального поведения зависимости от времени среднеквадратичного смещения молекулы (ССМ). Показано, что учет вклада, связанного с коллективной составляющей движения молекулы, приводит к более адекватному описанию ССМ на малых промежутках времени. Изложен новый метод определения максвелловского времени релаксации, что является одним из важнейших динамических параметров молекулярных систем. Предложены механизмы одночастичной диффузии в воде и аргоне. Обсуждается согласованность полученных результатов с результатами молекулярно-динамических исследований Г.Г. Маленкова, Ю.И. Наберухина и В.П. Волошина, посвященных определению размеров лагранжевых частиц в компьютерных экспериментах. В начале работы дан краткий исторический обзор проблемы самодиффузии в жидкостях

T. V. Lokotsh, N. P. Malomuzh,
K. N. Pankratov, K. S. Shakun

NEW RESULTS IN THE THEORY
OF COLLECTIVE SELF-DIFFUSION IN LIQUIDS

Summary

Results of new researches concerning the collective nature of transfer phenomena in liquids are reported. Attention is concentrated on the consistent analysis of a nontrivial time dependence of the root-mean-square displacement (RMSD) of molecules. The account of the contribution associated with the collective component of the molecular motion is shown to result in a more adequate description of the RMSD of molecules at short time intervals. A new method for the determination of the Maxwell relaxation time, which is one of the most important dynamic parameters of molecular systems, is expounded. Mechanisms of one-particle diffusion in water and argon are proposed. The correlation between the results obtained and the results of molecular dynamics studies in computer experiments by G.G. Malenkov, Yu.I. Naberukhin, and V.P. Voloshin aimed at determining the dimensions of Lagrange particles are discussed. A brief historical review of the problem of self-diffusion in liquids is made.