

УДК 532.74

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЛЕКТИВНЫХ ДВИЖЕНИЙ В КОМПЬЮТЕРНЫХ МОДЕЛЯХ ВОДЫ. КРУПНОМАСШТАБНЫЕ И ДОЛГОВРЕМЕННЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ****В.П. Волошин<sup>1</sup>, Г.Г. Маленков<sup>2</sup>, Ю.И. Наберухин<sup>1</sup>**<sup>1</sup>*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск*

E-mail: naber@ngs.ru

<sup>2</sup>*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва**Статья поступила 21 марта 2013 г.*

Для исследования коллективных эффектов в диффузионном движении молекул воды в молекулярно-динамических моделях рассчитаны двухчастичные корреляционные функции, описывающие одновременное движение пары молекул, которые в начальный момент находились на заданном расстоянии  $R_0$  друг от друга. Рассмотрены разные виды таких функций и их зависимость от потенциала взаимодействия, температуры и числа частиц в модели. При малых временах (порядка десятка пикосекунд) обнаружено нерегулярное поведение этих функций в зависимости от  $R_0$ . Наиболее нетривиальным и неожиданным результатом оказалось обнаружение корреляций в смещениях пар частиц, простирающихся на десятки ангстрем и длящихся сотни пикосекунд. Таких корреляций не наблюдается в моделях случайного блуждания невзаимодействующих частиц. Высказывается предположение, что наблюдаемые крупномасштабные корреляции обусловлены вихревыми движениями молекул.

**Ключевые слова:** структура воды, диффузионное движение, коллективные эффекты, крупномасштабные корреляции, вихри.

**ВВЕДЕНИЕ**

Представление о том, что движения молекул в жидкостях (переориентации и диффузионные перемещения) являются коллективными или согласованными (concerted) в настоящее время общепринято (многие ссылки можно найти в [1]). Это и понятно: в плотных жидкостях нет такого пустого пространства, куда могла бы сместиться молекула. Поэтому движение молекулы не может быть исключительно одночастичным, оно может быть только результатом совместного движения достаточно большого коллектива молекул. Эта общая идея исследуется сейчас методами молекулярной динамики (МД) и импульсной фемтосекундной спектроскопии. Для примера укажем только на несколько работ последних лет. Лааге и Хайнс методом МД установили, что переориентация молекулы воды происходит не вследствие разрыва водородной связи (как до этого считалось), а в результате согласованного движения ближайших молекул, приводящего к быстрому переключению Н-связей через промежуточное состояние с бифуркатной Н-связью [2, 3]. Здесь речь шла о быстрых движениях молекул в пределах одной-двух координационных сфер. Что касается коллективных движений, охватывающих области с масштабами, большими, чем межмолекулярные расстояния, то об их наличии судят по косвенным данным. Например, в [4] методом МД в воде обнаружены "льдоподобные" области, имеющие плотность, меньшую средней плотности воды. Образование таких областей, говорят авторы, кооперативно: оно требует согласованного движения молекул, расположенных дальше четырех ближайших соседей. Временные корреляционные функции, изучаемые импульсной спектроскопией

и вычисляемые в МД, кроме особенностей в области сотен фемтосекунд, отражающих локальные движения близких частиц, всегда содержат экспоненциальные асимптоты с характерным временем несколько пикосекунд. "Долговременные хвосты корреляционных функций нельзя связать с динамикой конкретного движения индивидуальных молекул, они происходят из различных вкладов, отражающих коллективную реорганизацию молекул в сетке водородных связей, разрыв и образование Н-связей, а также флуктуации плотности на масштабах, больших диаметра молекул" [ 5 ]. Авторы работы [ 5 ] делают общее заключение, которое относится ко всем работам этого направления: "Долговременное поведение коллективно по своей природе и его трудно приписать какому-либо конкретному виду движения". Итак, признаки коллективного движения в жидкостях налицо, но мы еще мало знаем о конкретных свойствах такого движения.

Важные соображения о характере коллективного движения в жидкостях высказал И.З. Фишер на основе теории тепловых гидродинамических флуктуаций в лагранжевом определении гидродинамики [ 6 ]; окончательная формулировка этой концепции дана в работах его учеников и последователей [ 7—9 ]. Медленное движение молекул (противоположное быстрым квазикристаллическим осцилляциям молекул относительно ближайших соседей) представляется в этой теории как движение данной молекулы совместно со своим окружением в составе компактной "жидкой частицы", которую после стали называть *лагранжевой частицей*. Это позволяет представить коллективное диффузионное движение как дрейф лагранжевой частицы в поле тепловых гидродинамических флуктуаций. Теория позволяет получить оценки коллективной составляющей коэффициента самодиффузии  $D_C$  (т.е. диффузии лагранжевой частицы как целого) и радиуса лагранжевой частицы  $R_L$ , которые имеют вид [ 9 ]

$$D_C = \frac{kT}{5\pi\eta R_L}, \quad (1)$$

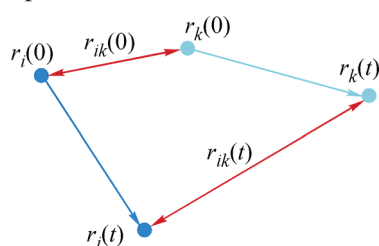
$$R_L = 2\sqrt{\nu\tau_M}. \quad (2)$$

Здесь  $\eta$  — вязкость;  $\nu = \eta/\rho$ ,  $\rho$  — плотность;  $\tau_M$  — максвелловское время релаксации упругих напряжений. Отсюда для аргона при 85 К получаем  $R_L = 4,3 \text{ \AA}$  и  $D_C = 0,6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ , т.е. вклад коллективной составляющей  $D_C$  в полный коэффициент самодиффузии  $D$  есть  $D_C/D = 29 \%$ . Для воды при  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  имеем:  $R_L = 20 \text{ \AA}$ ,  $D_C = 0,067 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  и  $D_C/D = 6 \%$  (расчет сделан на основе данных [ 10, 11 ], см. также [ 12 ]). По этим оценкам размер лагранжевой частицы в воде оказывается огромным: ее диаметр при  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  порядка  $40 \text{ \AA}$ ! Сфера с радиусом лагранжевой частицы содержит около 1100 молекул (а в аргоне всего 7). Это означало бы, что коллективное движение охватывает большие объемы пространства и занимает большое время (много большее характерных времен для одночастичных движений).

Как обнаружить лагранжевы частицы и как исследовать их свойства в компьютерном эксперименте? Оригинальную методику для этого предложил Н.П. Маломуж [ 13 ]. Будем следить за изменением со временем расстояния между парой частиц  $r_{ik}(t)$ , начальное расстояние между которыми  $r_{ik}(0)$  лежит в заданных пределах, например от 2 до  $3 \text{ \AA}$  (рис. 1). "При достаточно больших исходных расстояниях  $r_{ik}(0)$  функция  $C2(t) = \langle [r_{ik}(t) - r_{ik}(0)]^2 \rangle$  должна иметь очень простое поведение:

$$C2(t) \rightarrow 12Dt,$$

где  $D$  — коэффициент самодиффузии. Для меньших исходных расстояний  $r_{ik}(0)$  зависимость от времени должна отличаться от линейной на промежутках времени тем больших, чем меньше



$r_{ik}(0)$ . Это есть строгая процедура определения радиуса лагранжевой частицы [ 13 ].

Новизна подхода Маломужа заключается в том, что он предлагает исследовать двухчастичные функции, которые описывают одновременное движение пары частиц, в то время как

Рис. 1. Одновременное смещение двух молекул  $i$  и  $k$

обычно рассматриваются одночастичные корреляционные функции. Например, из экспериментов по фемтосекундной импульсной спектроскопии (см. [ 5 ]) извлекается функция корреляции флуктуаций частоты осциллятора ОН молекулы НОД  $C(t) = \langle \delta\omega(t)\delta\omega(0) \rangle$  ( $\delta\omega(t)$  — отклонение мгновенной частоты от среднего значения) и автокорреляционная функция дипольного момента  $p(t) = \langle M(t)M(0) \rangle$  этой же молекулы, и они же потом вычисляются методом МД (см. также [ 1 ]). Разумеется, эти корреляторы как-то отражают коллективные процессы, происходящие вблизи одной данной молекулы и влияющие на частоту ее колебаний и ее ориентацию. Но это влияние косвенное. Напротив, подход Маломужа специально предназначен для прослеживания совместного движения двух выделенных частиц. Поэтому можно надеяться, что он окажется весьма эффективным для исследования согласованного движения молекул в жидкости. Заметим, что особого вида двухчастичные корреляционные функции (называемые также четырехточечными) успешно применяются для исследования гетерогенности переохлажденных жидкостей [ 26 ].

Методику, предложенную Маломужем, никто ранее не использовал. Мы впервые реализовали ее несколько лет назад на основе МД моделей воды (некоторые предварительные результаты были опубликованы нами в работах [ 14—16 ]). При этом выяснилось, что функция  $C2(t)$  на самом деле не стремится к  $12Dt$ . Однако общая идея Маломужа остается ценной, ее только нужно реализовать на других функциях, зависящих от начального расстояния между парой частиц. Ниже мы рассмотрим целый ряд таких функций (их обозначения совершенно случайны). Связь этих двухчастичных функций с одночастичной функцией  $R2(t)$  (зависимостью от времени среднего квадрата смещения частиц) описана в Приложении.

В работах [ 14—16 ] мы также показали, что графики некоторых двухчастичных функций, соответствующих парам молекул с разным начальным расстоянием, вплоть до  $10 \text{ \AA}$ , пересекаются при временах, меньших 20 пс. Возможно, эти нерегулярности и есть проявление лагранжевых частиц (см. далее §4). Но самым удивительным и неожиданным оказалось обнаружение корреляций в смещении пар частиц, простирающихся на десятки ангстрем и длящихся сотни пикосекунд. Мы пока не можем дать определенной физической интерпретации всем этим результатам и поэтому главная цель данной статьи — представить подробное описание поведения разных видов рассмотренных нами двухчастичных корреляционных функций.

#### МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В данной работе приведены результаты изучения молекулярно-динамических моделей воды, рассчитанных в *NVT*-ансамбле при плотности  $1 \text{ г/см}^3$  с шагом моделирования 2 фс, но с разными потенциалами взаимодействия, с разным количеством молекул и при разных температурах. В моделях из 3456 и 10 240 молекул использовали потенциал Маленкова—Полтева (МП) [ 17, 18 ] при температуре 250, 280 и 310 К. Модели из 10 000 и 50 000 молекул рассчитывали с помощью пакета моделирования Gromacs с потенциалом *TIP4P* при температурах 280, 490 и 700 К. Длительность модельной траектории составляла от 1 до 10 нс.

Способ использования результатов моделирования опишем на примере траектории длиной в 10 нс. В ходе моделирования такой траектории через каждую пикосекунду записывали текущие координаты атомов кислорода, которые характеризовали положения молекулы воды. В результате для этой модельной траектории нами был создан набор из 10 000 последовательных мгновенных конфигураций модели, каждая из которых представлена в нашем расчете списком координат атомов кислорода всех молекул в данный момент времени. Расчет всех корреляционных функций проводили с использованием только этих наборов конфигураций. В ходе такого расчета мы сравнивали взаимное расположение пар молекул некоторой выбранной конфигурации, называемой стартовой, с их расположением в последующих конфигурациях.

Для получения гладких и одновременно устойчивых (хорошо воспроизводимых) корреляционных функций мы проводили усреднение результатов по большому количеству стартовых конфигураций, принадлежащих участку модельной траектории, длительность которого существенно превышала ожидаемое характерное время искомых корреляций. Так, на траектории

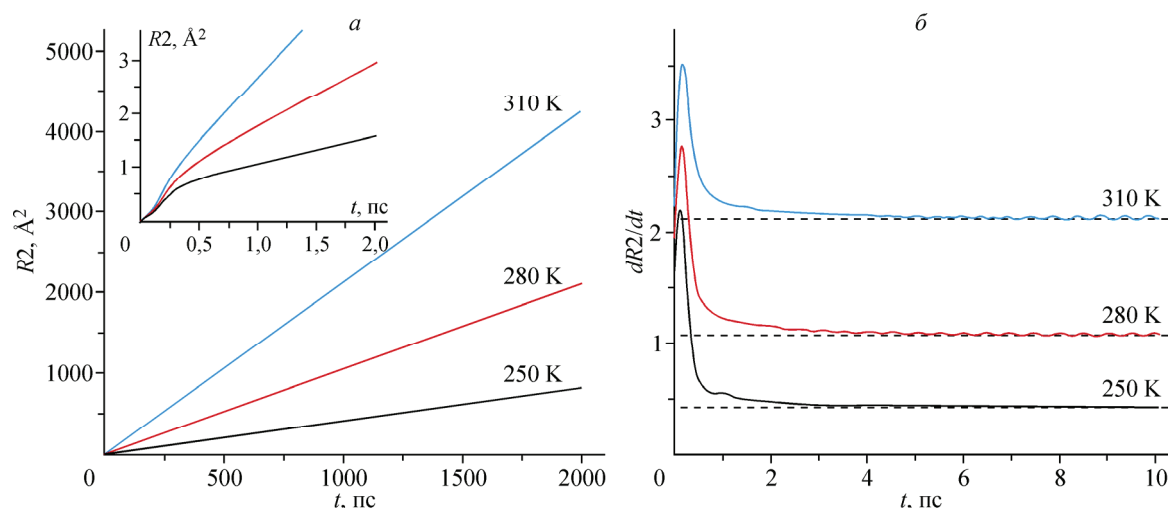


Рис. 2. Средний квадрат смещения молекул  $R2(t) = \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle$  (а); производная от  $R2(t)$  по времени ( $\text{\AA}^2/\text{пс}$ ),  $N = 3456$ , потенциал МП (б)

в 10 нс для расчета корреляционных функций длительностью в 2 нс мы использовали в качестве стартовых 2000 конфигураций через 4 пс с ее начального участка в 8 нс. Положение молекул в каждой из таких стартовых конфигураций сравнивали с положением молекул в 2000 конфигурациях, следующих непосредственно за стартовой в течение 2 нс. Для каждого выбранного диапазона начальных расстояний корреляционные функции рассчитывались отдельно.

При моделировании мы использовали периодические граничные условия, согласно которым молекула, вышедшая за какую-либо границу модельного куба, переносилась внутрь куба к его противоположной границе. Поэтому во время расчета корреляционных функций для правильного учета перемещений молекул мы восстанавливали их истинные траектории, начинающиеся с их положения в стартовой конфигурации и не разрываемые на границах куба периодическими условиями. Поскольку максимальное смещение молекул между последовательными конфигурациями за 1 пс даже при самой высокой температуре не превышало 10—20 % размера куба, процедура восстановления проходила однозначно. В результате мы получили линейную зависимость среднего квадрата смещения молекул (рис. 2) и связанных с ним парных корреляционных функций (рис. 3 и 4) на протяжении 8 нс, чего без такого восстановления, конечно, не было бы.

Заметим, что общий вид всех исследованных двухчастичных корреляционных функций в моделях с разными потенциалами взаимодействия совершенно одинаков, несколько отличаются только численные значения; это свидетельствует о том, что наблюдаемые закономерности не зависят от выбранного потенциала и что в процедурах счета нет принципиальных ошибок.

Все корреляционные функции, кроме моделей воды, рассчитывали также в модели случайного движения невзаимодействующих точек. Оно было организовано следующим образом. В качестве стартовой конфигурации использовали случайное расположение 10 000 точек в кубическом боксе с размером  $66,88 \text{\AA}$  — точно таком же, как в модели воды при  $N = 10\,000$ . Для создания последовательности конфигураций использовали метод Монте-Карло с отключенным расчетом энергии взаимодействия частиц. Для каждой стартовой конфигурации было произведено по 100 000 шагов моделирования с максимальным смещением за шаг, равным  $2,22 \text{\AA}$ . Запись конфигураций проводили через каждые 10 шагов; при этом распределение смещений между последовательными конфигурациями приобретает практически гауссовский вид. Интервал времени между записанными конфигурациями принимали равным 1 пс. Величина максимального смещения за один шаг Монте-Карло была выбрана таким образом, чтобы коэффициент самодиффузии оказался таким же, как в воде при  $T = 280 \text{ K}$ . Результаты расчета корреляторов усредняли по 100 независимым стартовым конфигурациям.

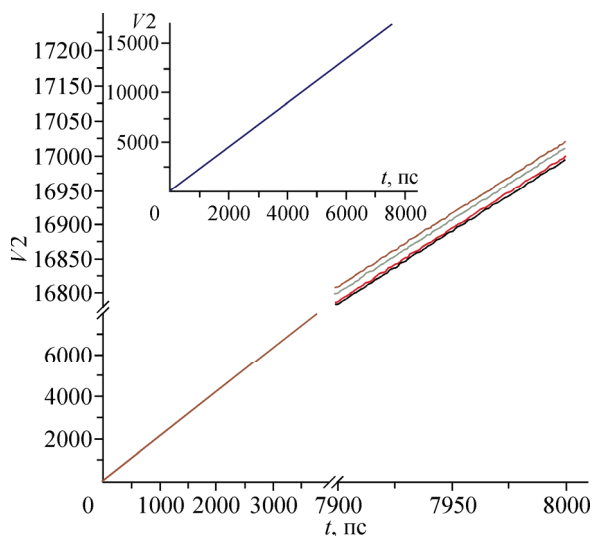


Рис. 3. Средний квадрат изменения вектора, соединяющего две молекулы  $i$  и  $k$ , за время  $t$  с начала наблюдения  $V2(t) = \langle [r_{ik}(t) - r_{ik}(0)]^2 \rangle_{R0}$ .  $N = 3456$ ,  $T = 280$  К. Начальные расстояния между молекулами  $R0$  (снизу вверх): 2—4, 6—8, 10—12, 15—20 Å

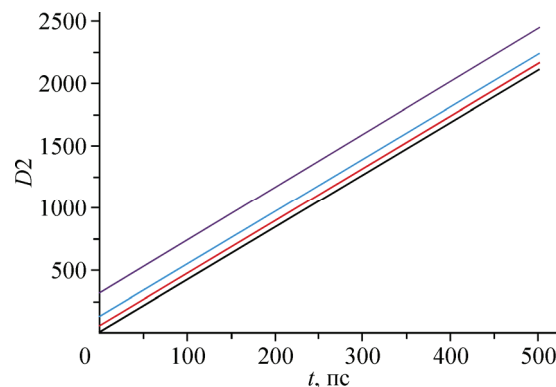


Рис. 4. Средний квадрат расстояния между двумя молекулами без вычета начального расстояния между ними  $D2(t) = \langle [r_{ik}(t)]^2 \rangle_{R0}$ .  $N = 3456$ ,  $T = 310$  К.  $R0 = 2—4, 6—8, 10—12, 15—20$  Å (снизу вверх)

#### ПОВЕДЕНИЕ ФУНКЦИЙ НА БОЛЬШИХ ВРЕМЕНАХ

Нами было сконструировано большое количество двухчастичных корреляционных функций, некоторые из которых мы представим в данной работе. Определения функций будут приводиться по мере их рассмотрения с использованием следующих обозначений:  $r_i(t)$  — радиус-вектор молекулы  $i$  в момент времени  $t$ ;  $r_i(t)$  — длина этого вектора;  $r_{ik}(t) = r_k(t) - r_i(t)$  — вектор, соединяющий в момент  $t$  молекулу  $i$  с молекулой  $k$ ; угловые скобки  $\langle \dots \rangle_{R0}$  означают усреднение по всем молекулам или их парам отдельно для каждого диапазона начальных расстояний  $R0$ . Более подробно все функции и связи между ними описаны в Приложении.

Начнем наше рассмотрение с хорошо известной одночастичной функции — зависимости от времени среднего квадрата смещения частиц  $R2(t) \equiv \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle$ , показанной на рис. 2. Согласно рис. 2, а, функция  $R2(t)$  имеет четкий излом при  $t \approx 0,5$  пс; его нужно принимать во внимание при анализе двухчастичных корреляционных функций на малых временах. Однако, как видно из рис. 2, б, на диффузионную асимптоту функция  $R2(t)$  выходит только при  $t > 5$  пс. В модели случайного блуждания функция  $R2(t)$  представляет собой прямую линию без всяких изломов.

На одночастичную функцию  $R2(t)$  наиболее похожи двухчастичные функции  $V2(t) = \langle [r_{ik}(t) - r_{ik}(0)]^2 \rangle_{R0}$  — квадрат изменения вектора, соединяющего пару молекул  $i$  и  $k$ , за время наблюдения (см. рис. 3) и  $D2(t) = \langle [r_{ik}(t)]^2 \rangle_{R0}$  — квадрат длины этого вектора в момент времени  $t$  (см. рис. 4). В модели случайного блуждания функции  $V2(t)$  для всех начальных расстояний между двумя молекулами  $R0$  совпадают, причем  $V2(t) = 2R2(t)$ . В мелком масштабе кажется (см. врезку на рис. 3), что это выполняется и для модели воды. Однако в крупном масштабе становится видно, что эти функции для разных начальных расстояний все-таки отличаются друг от друга. Вычитая  $2R2$  из  $V2$  как тривиальную составляющую, определим отклонение  $V2$  от диффузионной асимптоты. Это отклонение определяет коррелятор  $DP(t)$ , который равен скалярному произведению векторов смещения молекул пары от их первоначального положения (см. (П5) в Приложении):

$$V2(t) \approx 2R2(t) - 2DP(t). \quad (3)$$

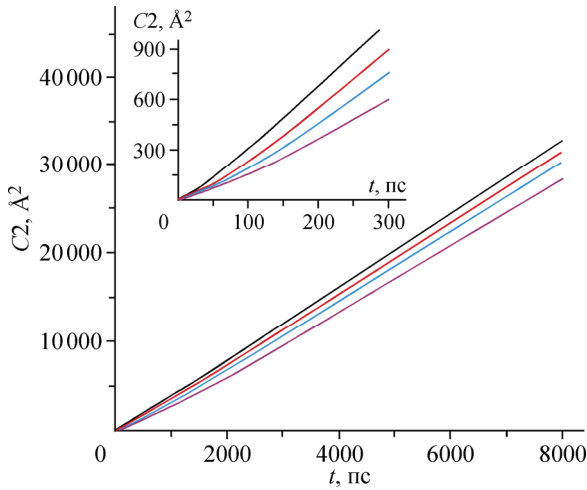


Рис. 5. Средний квадрат изменения расстояния между молекулами, образующими пару

$C2(t) = \langle [r_{ik}(t) - r_{ik}(0)]^2 \rangle_{R0}$ .  
 $N = 3456$ ,  $T = 310$  К. Начальные расстояния между молекулами  $R0$  (сверху вниз): 2—4, 6—8, 10—12, 15—20 Å

(В строгом равенстве вместо  $2R2(t)$  нужно писать  $2R2^*(t)$ , см. (П6) в Приложении; но в данном рассмотрении при больших временах это различие несущественно.)

Таким образом, выход функции  $V2(t)$  на диффузионный режим при больших временах зависит от поведения коррелятора  $DP(t)$ . Ниже мы рассмотрим этот коррелятор более подробно, сейчас же проведем подобный анализ для

других двухчастичных функций. Координатные выражения для всех функций и выделенных из них корреляторов даны в Приложении, а их временное поведение рассмотрено в следующем разделе.

Сравнивая формулы для  $V2(t)$  и  $D2(t)$ , легко показать, что  $D2(t)$  в качестве тривиальных составляющих содержит не только  $2R2(t)$ , но также и квадрат начального расстояния между молекулами, обозначенный нами как  $L2$  (см. (П2)). Действительно, из рис. 4 видно, что  $2R2(t) + L2$  составляют основную часть  $D2(t)$ . После вычитания этих членов становится заметен вклад, вносимый в  $D2(t)$  коррелятором  $IDP$ :

$$D2(t) \approx 2R2(t) + L2 - 2IDP(t). \quad (4)$$

(Знак приближенного равенства означает, что мы, как и в уравнении (3), пренебрегли различием  $R2(t)$  и  $R2^*(t)$ ). Коррелятор  $IDP(t)$  представляет собой сумму  $L2$  и скалярного произведения векторов, направленных из начального положения одной молекулы к текущему положению другой (см. (П10)):

$$IDP(t) = \langle [r_k(t) - r_i(0)] \cdot [r_i(t) - r_k(0)] \rangle_{R0} + L2.$$

На рис. 5 показана функция  $C2(t)$ , представляющая собой квадрат изменения длины вектора, соединяющего пару молекул  $i$  и  $k$ , за время наблюдения. Именно эту функцию предложил исследовать Н.П. Маломуж (см. Введение). Она, безусловно, отличается от  $V2(t)$ : если пара молекул изменила свое взаимное расположение, но не изменилось расстояние между ними, то  $C2 = 0$ , тогда как  $V2 > 0$ . Функцию  $C2(t)$  также можно выразить через  $R2(t)$ , но связь между ними еще более сложная (см. П13):

$$C2(t) \approx 2R2(t) - 2[IDP(t) + \text{Corr}(t)]. \quad (5)$$

Здесь введен коррелятор  $\text{Corr}(t)$ , определенный как среднее произведение текущего и начального расстояний между молекулами пары за вычетом  $L2$  (см. П12):

$$\text{Corr}(t) = \langle r_{ik}(t)r_{ik}(0) \rangle_{R0} - L2.$$

Линейная зависимость функции  $R2(t)$  от  $t$  на больших временах означает, что коррелятор  $\text{Corr}(t)$  при таких временах пропорционален квадратному корню из  $t$ . Таким образом, функция  $C2(t)$  на больших временах не сходится к диффузионной асимптоте ни в моделях воды (см. рис. 5), ни в модели случайного блуждания точек.

Приведенные рисунки показывают, что все три рассмотренные здесь функции  $V2(t)$ ,  $D2(t)$  и  $C2(t)$  при  $t = 5000$  пс (и даже при 8000 пс) так и не вышли на диффузионную одночастичную асимптотику  $2R2(t)$ . Отклонения от этой асимптотики описываются введенными выше корреляторами. Рассмотрим временное поведение этих корреляторов.

**Корреляторы  $DP$ ,  $CS$ ,  $IDP$ ,  $ICCS$ .** Отклонение функции  $V2(t)$  от диффузионной асимптоты описывается коррелятором  $DP(t)$ :

$$DP(t) = \langle [r_i(t) - r_i(0)] \cdot [r_k(t) - r_k(0)] \rangle_{R0} = \langle \Delta r_i \cdot \Delta r_k \rangle_{R0}.$$

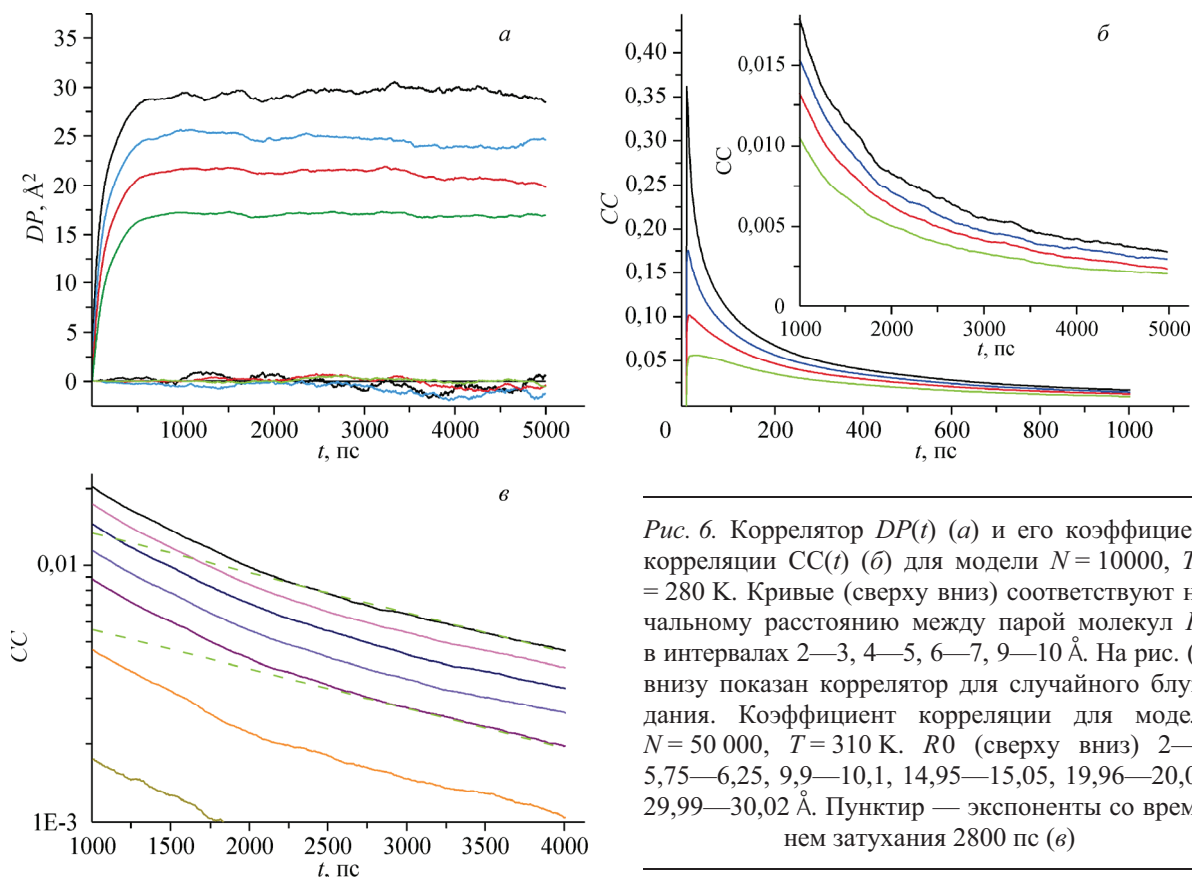


Рис. 6. Коррелятор  $DP(t)$  (а) и его коэффициент корреляции  $CC(t)$  (б) для модели  $N=10000, T=280 \text{ K}$ . Кривые (сверху вниз) соответствуют начальному расстоянию между парой молекул  $R_0$  в интервалах 2—3, 4—5, 6—7, 9—10  $\text{\AA}$ . На рис. (а) внизу показан коррелятор для случайного блуждания. Коэффициент корреляции для модели  $N=50000, T=310 \text{ K}$ .  $R_0$  (сверху вниз) 2—3, 5,75—6,25, 9,9—10,1, 14,95—15,05, 19,96—20,04, 29,99—30,02  $\text{\AA}$ . Пунктир — экспоненты со временем затухания 2800 пс (в)

Это среднее скалярное произведение векторов смещения двух частиц в выбранной паре (см. рис. 1). Нормируя векторы, получим коэффициент корреляции

$$CC(t) = \langle [\Delta \mathbf{r}_i \cdot \Delta \mathbf{r}_k] / [|\Delta \mathbf{r}_i| \cdot |\Delta \mathbf{r}_k|] \rangle_{R_0} = \langle \cos \varphi \rangle_{R_0}, \quad (6)$$

т.е. средний косинус угла между векторами смещений двух молекул нашей пары. Временная эволюция  $DP(t)$  и  $CC(t)$  на интервале 5000 пс показана на рис. 6.

Мы видим, что коррелятор  $DP(t)$  отнюдь не стремится к нулю — он выходит на плато, высота которого тем меньше, чем больше начальное расстояние между молекулами. Соответствующий ему коэффициент корреляции  $CC(t)$  при малых временах быстро падает, однако на временах в несколько сотен пикосекунд это падение существенно замедляется (на интервале от 3 до 5 нс  $CC$  описывается экспонентой с характерным временем 4 нс на рис. 6, б и 2,8 пс на рис. 6, в). Корреляции еще заметны даже при  $t=5000 \text{ пс}$  — особенно в движении пар молекул с наименьшим начальным расстоянием 2—3  $\text{\AA}$ .

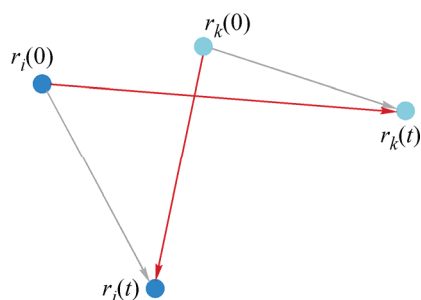
Коррелятор  $IDP(t)$ , входящий в состав функции  $D2(t)$  и описанный в формулах (П8), (П9) Приложения, содержит внутри себя более просто определяемый коррелятор  $IDP^*$ :

$$IDP(t) = IDP^*(t) + L2.$$

$$IDP^*(t) = \langle [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_k(0)] \cdot [\mathbf{r}_k(t) - \mathbf{r}_i(0)] \rangle_{R_0}. \quad (\text{П7})$$

Коррелятор  $IDP^*(t)$  — это среднее скалярное произведение векторов смещения двух частиц от начального положения одной к текущему положению другой (рис. 7).  $IDP(t)$ , в отличие от  $IDP^*(t)$ , при  $t=0$  обращается в нуль, а потому более удобен. Этим корреляторам соответствует коэффициент корреляции  $ICC(t)$  — средний косинус угла между рассматриваемыми векторами. Временное поведение функций  $IDP(t)$  и  $ICC(t)$  на интервале 5000 пс показано на рис. 8.

Коррелятор  $IDP(t)$  очень похож на коррелятор  $DP(t)$  (см. рис. 6) и тоже выходит на плато. Коэффициент корреляции  $ICC(t)$ , как и  $CC(t)$ , не спешит обращаться в нуль. Однако, если в  $CC$

Рис. 7. К определению коррелятора  $IDP^*$ 

медленнее всего уменьшалась скоррелированность изначально наиболее близких частиц, то в  $ICC$  корреляция сохраняется наиболее долго для самых больших начальных расстояний (здесь 9—10 Å). На больших временах  $ICC(t) < 0$  при больших  $R_0$  и остается положительным при  $R_0 < 6$  Å.

Для определения влияния корреляции движения частиц на описанные здесь функции мы сравнивали их форму в моделях воды и случайного блуждания частиц. Как оказалось, графики исходных функций  $C2(t)$ ,  $D2(t)$ ,  $V2(t)$  в этих моделях визуалью очень похожи и различия между ними трудно уловимы. Видно только, что функция  $C2$  не имеет пересечений линий для разных расстояний между молекулами при малых временах, как это имеет место для воды (см. рис. 16). Только после вычитания из функций тривиальных диффузионных составляющих, т.е. после перехода к выделенным нами корреляторам, различия становятся отчетливо видны. Так, значения корреляторов  $DP(t)$  (см. рис. 6, а),  $IDP(t)$  и  $CC(t)$  в модели случайного блуждания отклоняются от нуля не более чем на ошибку усреднения. Коэффициент корреляции  $ICC(t)$  при всех  $R_0$  отрицателен и не имеет максимумов при  $t < 200$  пс, которые были в  $ICC(t)$  воды (см. рис. 8). Поведение некоторых других корреляторов также отличается (см. ниже).

Таким образом, сравнение воды с моделью случайного блуждания с несомненностью показывает, что необычное поведение корреляторов  $DP(t)$  и  $IDP(t)$  (и некоторых других) в воде является следствием скоррелированного движения молекул.

**Влияние температуры.** Увеличение температуры должно приводить к ослаблению корреляций. Действительно, на картинке для коэффициента корреляции  $CC(t)$  (рис. 9, а) мы видим, что с ростом температуры уменьшается степень корреляции и увеличивается скорость убывания корреляций. Зависимость от температуры коррелятора  $DP(t)$  оказывается значительно сложнее. Здесь нужно иметь в виду, что при высоких температурах увеличиваются случайные флуктуации, для подавления которых нужно проводить усреднение по большему числу конфигураций, чем при низких температурах. Типичный пример шумов при  $T = 490$  К показан на рис. 9, б. Отклонение кривой при  $t = 2500$  пс для начального расстояния 3—4 Å есть результат таких флуктуаций, которые будут сглаживаться при дальнейшем усреднении. При малых временах разброс значений меньше, и мы имеем гладкие кривые для  $DP(t)$  даже при 700 К (плотность везде 1 г/см<sup>3</sup>) — см. рис. 9, в и г. Эти рисунки показывают, что при всех температурах вплоть до 700 К сохраняется плато. Высота плато не очень сильно зависит от температуры, но температурой контролируется время выхода на плато. Этот эффект мы будем обсуждать дальше.

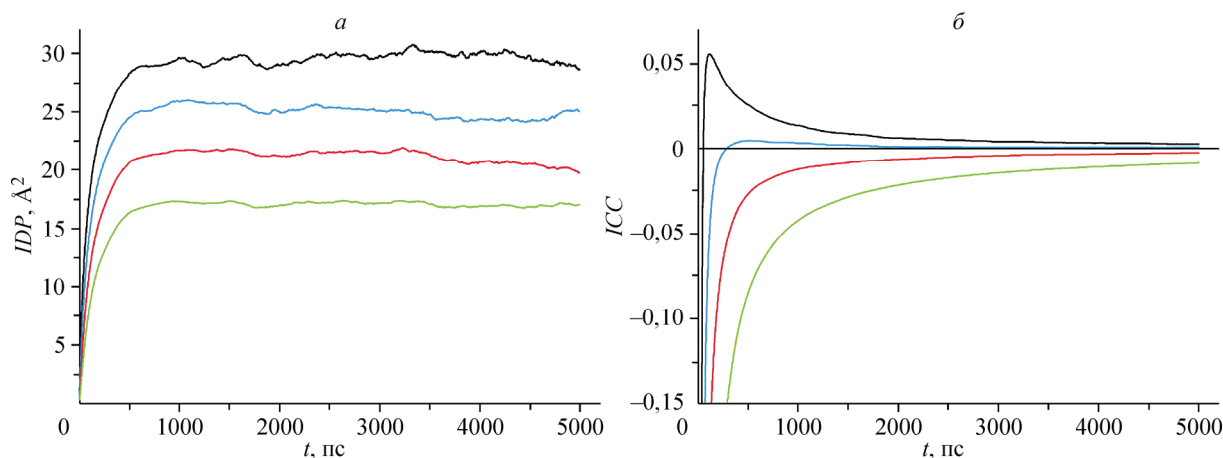


Рис. 8. Коррелятор  $IDP(t)$  и коэффициент корреляции  $ICC(t)$ .  
Модель и обозначения кривых такие же, как на рис. 6, а



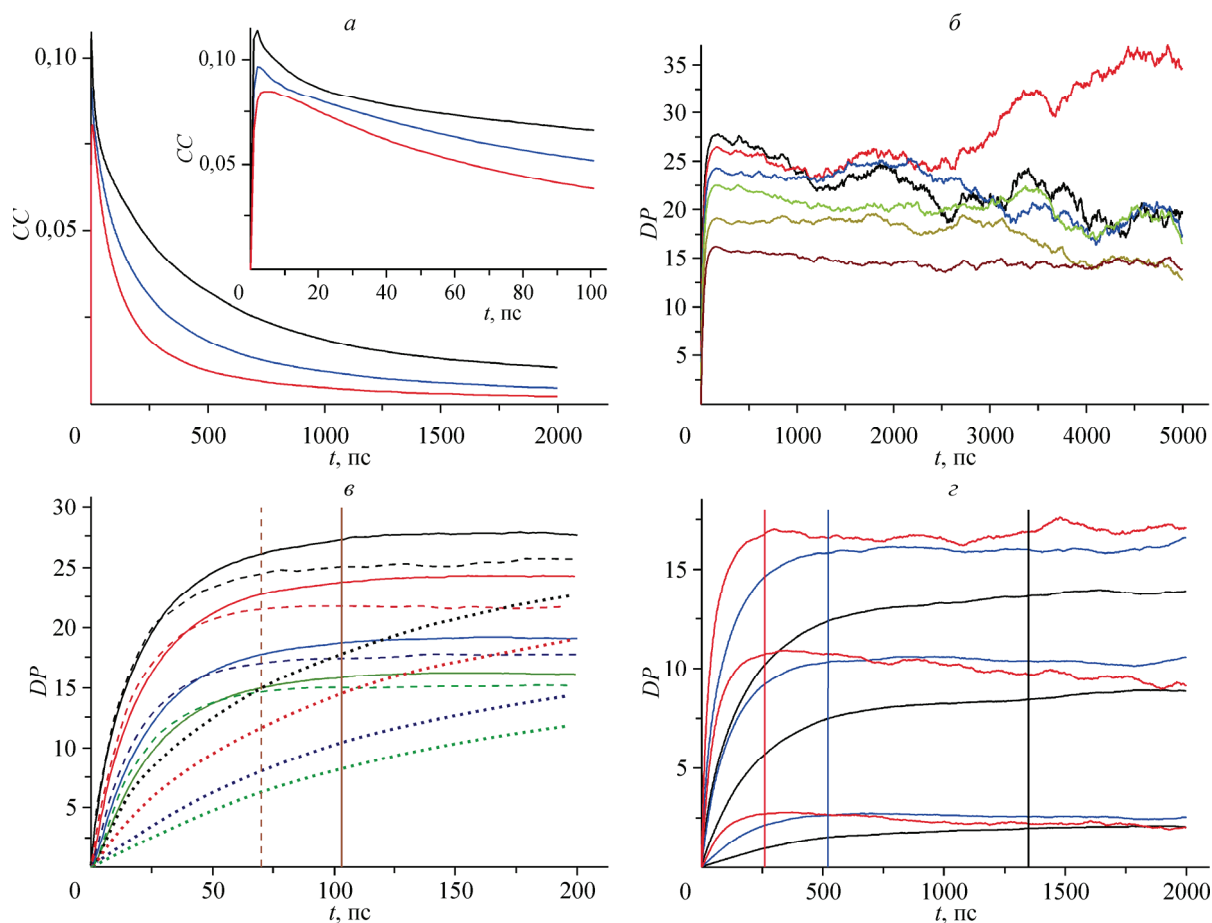


Рис. 9. Влияние температуры на поведение корреляторов  $CC(t)$  и  $DP(t)$ .

$N = 3456$ . Линии: черные — 250 К, синие — 280 К, красные — 310 К.  $R_0 = 6,3\text{--}6,7 \text{ \AA}$  (а);  $N = 10\,000$ ,  $T = 490 \text{ К}$ . Линии соответствуют начальным расстояниям между молекулами  $R_0$ : 2—3, 3—4, 4—5, 5—6, 7—8, 9—10  $\text{\AA}$  (сверху вниз, при малых  $t$ ) (б);  $N = 10\,000$ . Точки 280 К, линии 490 К, пунктир 700 К.  $R_0$  (сверху вниз): 2—3, 4—5, 7—8, 9—10  $\text{\AA}$ . Вертикальные линии проведены на: 70 пс (700 К) и 103 (490 К) (в);  $N = 3456$ . Линии: черные — 250 К, синие — 280 К, красные — 310 К. Верхняя тройка кривых —  $R_0 = 2,7\text{--}3,3 \text{ \AA}$ , средняя —  $R_0 = 6,3\text{--}6, \text{ \AA}$ , нижняя —  $R_0 = 14,9\text{--}15,1 \text{ \AA}$ . Вертикальные линии на: 1350 пс (250 К), 522 пс (280 К), 261 пс (310 К) (г)

**Коррелятор  $DP(t)$ . Размерные эффекты.** Как мы уже упоминали, согласно теории Фишера лагранжева частица (единица коллективного движения) в воде имеет радиус  $20 \text{ \AA}$  и включает в себе 1100 молекул (при  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Это означает, что результаты расчетов должны существенно зависеть от размера компьютерной модели, если он сравним с этими величинами. Рассмотрим размерные эффекты на примере коррелятора  $DP(t)$ .

На рис. 9, в, г и 10 показано поведение функций  $DP(t)$  для моделей разного размера при разных температурах, а в таблице суммированы их характерные особенности. На рис. 10 показаны кривые  $DP(t)$  также и при больших первоначальных расстояниях между молекулами, превышающими половину ребра периодического бокса  $a/2$ . Мы видим, что при всех начальных расстояниях  $R_0$  кривые выходят на плато, причем одновременно при всех  $R_0$ . Как показывают почти все рисунки, момент выхода на плато определяется временем, за которое молекула проходит в процессе диффузионного движения половину бокса:  $t_{a/2} = (a/2)^2/6D$ . Это время показано на рисунках вертикальной линией. Коэффициент самодиффузии  $D$ , необходимый для его расчета, определяли для каждой модели из наклона зависимости среднеквадратичного смещения молекул  $R_2$  от времени (см. таблицу). Единственным исключением является наибольшая из построенных нами моделей из 50 000 частиц. В ней выход кривых  $DP$  на плато происходит значительно раньше, чем  $t_{a/2}$  (см. рис. 10, г). С ростом начального расстояния  $R_0$  высота плато моно-

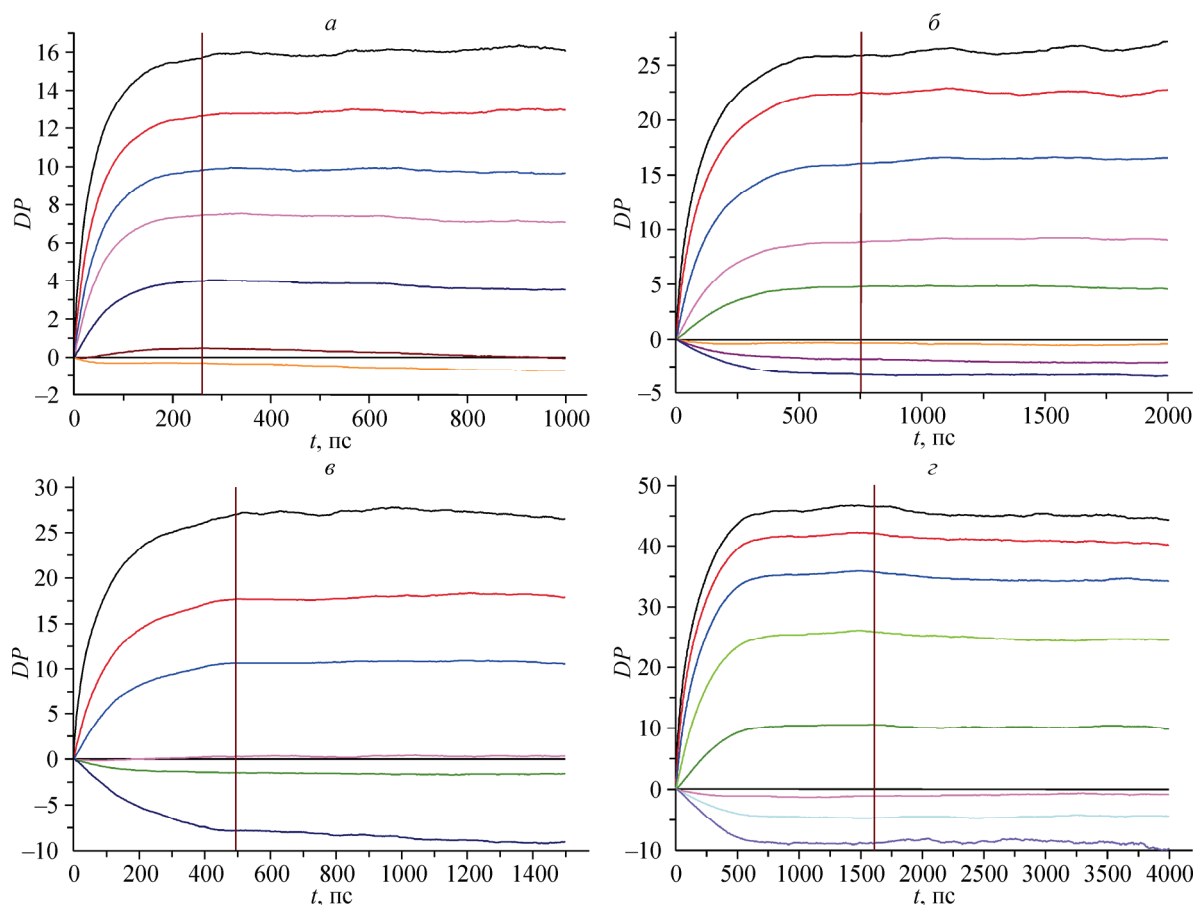


Рис. 10. Влияние размера модели на поведение функции  $DP(t)$ .  
 $N = 3456$ ,  $T = 310$  К.  $R_0$ : 2—4, 4—6, 6—8, 8—10, 12—14, 18—20, 20—22 Å (а);  $N = 10\,000$ ,  $T = 280$  К.  $R_0$ : 2—4, 4—6, 8—10, 14,5—15,5, 19,7—20,3, 29,9—30,1, 34,1—35,1, 39,9—40,1 Å (б);  $N = 10\,240$ ,  $T = 310$  К.  $R_0$ : 2—4, 8—10, 14,5—15,5, 29,9—30,1, 34,9—35,1, 53—55 Å (в);  $N = 50\,000$ ,  $T = 310$  К.  $R_0$ : 2—3, 4—5, 7,8—8,2, 14,95—15,05, 29,98—30,02, 54,99—55,01, 69,99—70,01, 89,99—90,01 Å. Вертикальные линии показывают положение времени прохождения молекулой половины ребра бокса  $t_{a/2}$  (см. таблицу) (г)

#### Характеристики коррелятора $DP(t)$

$T$ , К	$N$	Потенциал	$D \cdot 10^5$ , см <sup>2</sup> /с	$DP_m$	$t_c$ , пс	$t_{a/2}$ , пс	$R_c$ , Å	$a/2$ , Å	$R_{0c}$ , Å
250	3456	МП	0,68	14	~800	1350	18	23,5	20
280	3456	МП	1,76	15	~400	523	20,6	23,5	21
	10000	ТIP4P	2,48	28	~500	752	27,3	33,44	30
310	3456	МП	3,52	16	~200	261	20,6	23,5	21
	10240	МП	3,84	27	~400	495	30	33,74	30
	50000	ТIP4P	3,39	44	~600	1610	34,9	57,23	55
490	10000	ТIP4P	18,2	27	~100	103	33	33,44	
700	10000	ТIP4P	26,8	24	~70	70	33,5	33,44	

$D$  — коэффициент самодиффузии.

$DP_m$  — высота плато в  $DP(t)$  для  $R_0 = 2—4$  Å.

$t_c$  — время выхода коррелятора  $DP(t)$  на плато.

$t_{a/2} = (a/2)^2/6D$  — время прохождения молекулой расстояния, равного половине ребра куба.

$R_c = (6Dt_c)^{1/2}$  — среднее расстояние, проходимое молекулами при выходе на плато.

$a/2$  — половина длины ребра модельного куба.

$R_{0c}$  — значение начального расстояния между молекулами  $R_0$ , когда  $DP(t)$  становится  $< 0$ .

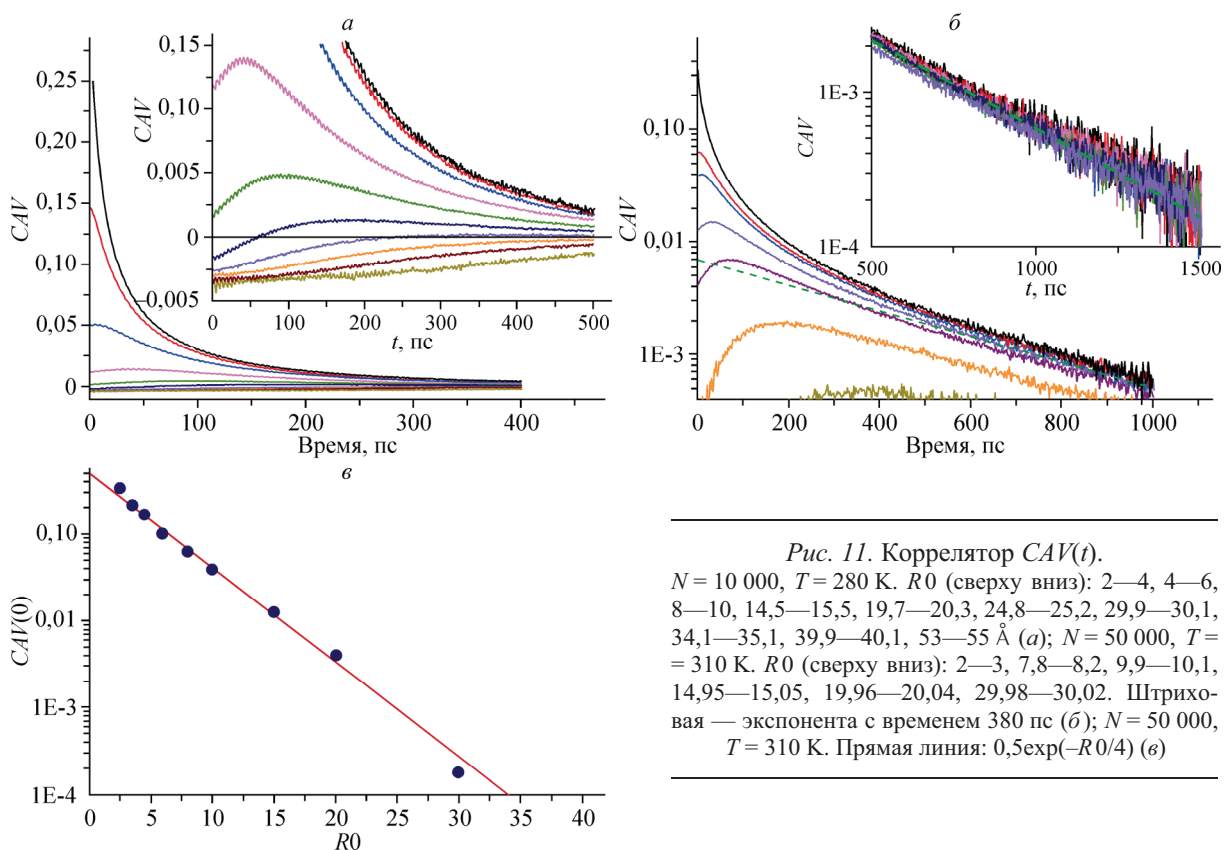


Рис. 11. Коррелятор  $CAV(t)$ .

$N = 10\,000$ ,  $T = 280$  К.  $R0$  (сверху вниз): 2—4, 4—6, 8—10, 14,5—15,5, 19,7—20,3, 24,8—25,2, 29,9—30,1, 34,1—35,1, 39,9—40,1, 53—55 Å (а);  $N = 50\,000$ ,  $T = 310$  К.  $R0$  (сверху вниз): 2—3, 7,8—8,2, 9,9—10,1, 14,95—15,05, 19,96—20,04, 29,98—30,02. Штриховая — экспонента с временем 380 пс (б);  $N = 50\,000$ ,  $T = 310$  К. Прямая линия:  $0,5\exp(-R0/4)$  (в)

точно понижается, меняя знак, когда  $R0$  становится чуть меньше половины длины ребра бокса  $a/2$  (сравни два последних столбца таблицы), причем на этот раз и наибольшая модель не отличается от остальных. (Разумеется, изменение знака коэффициента корреляции  $CC(t)$  происходит одновременно с изменением знака  $DP(t)$ .)

Из таблицы видно, что коэффициент самодиффузии  $D$  в моделях зависит как от потенциала, так и от числа частиц. Первое хорошо известно (см., например, [19, 20]), второе наблюдали в [19, 21], где, как и у нас,  $D$  рос с ростом  $N$ .

**Коррелятор  $CAV(t)$ .** По мере удаления частицы от первоначального положения, ее дальнейшее перемещение все слабее влияет на общий вектор ее смещения. А потому косинус угла между векторами смещения двух молекул при увеличении времени движения изменяется все слабее и перестает отражать степень скоррелированности движения молекул в данный момент времени. Чтобы устранить этот эффект, будем рассчитывать косинус угла между векторами смещений не за полное время, прошедшее от начального момента  $t = 0$ , а за интервал времени, отстоящий на  $-\Delta t/2$  и  $+\Delta t/2$  от текущего момента времени  $t$  на траектории. Иначе говоря, будем рассматривать косинус угла между векторами средних скоростей двух молекул за интервал  $\Delta t$  в рассматриваемый момент времени  $t$ . Усредненный по всем парам молекул с учетом выбранных диапазонов первоначального расстояния между ними  $R0$ , этот коррелятор мы будем обозначать  $CAV(t)$ . Примеры поведения коррелятора  $CAV(t)$  при  $\Delta t = 2$  пс приведены на рис. 11.

Рисунки демонстрируют интересные особенности коррелятора  $CAV(t)$ .

1) коррелятор  $CAV(t)$ , как и следовало ожидать, убывает со временем значительно быстрее, чем коэффициент корреляции  $CC(t)$ . Однако даже он на временах в несколько сот пикосекунд еще заметно отличается от нуля;

2) на временах порядка 400—500 пс при всех начальных расстояниях  $R0$  коррелятор  $CAV(t)$  выходит на одну и ту же экспоненциальную асимптоту с характерным временем 380 пс (см. рис. 11, б — модель с  $N = 50\,000$ ,  $T = 310$  К; для модели  $N = 10\,000$ ,  $T = 280$  К это время составляет 210 пс);

3) на малых временах кривые  $CAV(t)$  сильно отличаются для разных  $R0$ . Начальная корреляция  $CAV(0)$  быстро падает с ростом  $R0$ , становясь отрицательной при больших  $R0$  (при  $R0 > 34 \text{ \AA}$  для  $N = 50\,000$  и при  $R0 > 22 \text{ \AA}$  для  $N = 10\,000$ ). Если при малых  $R0$  коррелятор  $CAV(t)$  убывает монотонно со временем, то, начиная с  $R0 \sim 9\text{—}10 \text{ \AA}$ , он проходит через максимум (см. рис. 11, *a* и *b*), который расположен тем позже, чем больше начальное расстояние. Для наибольших расстояний, начинающихся с расстояния чуть меньше половины ребра бокса, коррелятор только растет, оставаясь отрицательным;

4) зависимость от  $R0$  начального значения коррелятора  $CAV(0)$ , пока оно положительно, хорошо описывается экспонентой  $\exp(-R0/R_C)$  с  $R_C \approx 4 \text{ \AA}$  (см. рис. 11, *в*).

**Обсуждение результатов.** Первый вывод, который мы должны сделать из проведенного исследования двухчастичных корреляционных функций  $V2(t)$ ,  $D2(t)$ ,  $C2(t)$ , заключается в том, что на больших временах они не описываются диффузионной одночастичной асимптотикой, задаваемой функцией  $R2(t)$ . Вопреки ожиданиям при первоначальной постановке задачи они не выходят на диффузионный предел даже на временах 5—8 нс. Отклонение этих функций от диффузионной асимптотики определяется корреляторами (вместо приближенных уравнений (3), (4) и (5) пишем теперь точные):

$$V2(t) = 2R2^*(t) - 2DP(t), \quad (\text{П6})$$

$$D2(t) = 2R2^*(t) + L2 - 2IDP(t), \quad (\text{П8})$$

$$C2(t) = 2R2^*(t) - 2[IDP(t) + \text{Corr}(t)]. \quad (\text{П13})$$

Как выяснилось, все корреляторы заметно отличаются от нуля на протяжении всего времени моделирования. Таким образом, рассмотренные нами двухчастичные функции свидетельствуют о существовании в моделях воды долговременных корреляций.

Детальное исследование коррелятора  $DP(t)$  выявляет его нетривиальные свойства. По своему определению он есть среднее скалярное произведение векторов смещения частиц в выбранной паре (П5),

$$DP(t) = \langle [r_i(t) - r_i(0)] \cdot [r_k(t) - r_k(0)] \rangle_{R0} \equiv \langle \Delta r_i \cdot \Delta r_k \rangle_{R0}.$$

Вклад пары молекул  $i$  и  $k$  в величину  $DP(t)$  равен произведению длин их векторов смещения  $\Delta r_i$  и  $\Delta r_k$  и косинуса угла между ними. С увеличением времени средняя длина векторов смещений растет, что и объясняет первоначальный рост  $DP(t)$ . Но рис. 6, 8—10 показывают, что коррелятор  $DP(t)$  быстро выходит на плато, которое длится до пяти (и более) наносекунд! Этот удивительный факт свидетельствует о том, что начиная с некоторого момента времени  $t_c$  косинус угла между векторами смещения ведет себя совершенно хаотически, так что высота плато показывает степень корреляции, которая была достигнута при  $t < t_c$ . Более ясно это поясняет рассуждение, принадлежащее нашему коллеге А.В. Аникеенко.

Предположим, что смещения двух молекул  $i$  и  $k$  полностью скоррелированы на интервале времени  $(0, t_c)$ , а затем корреляция смещений полностью исчезает. Тогда можно записать:  $\Delta r_i = X_i(t)$  при  $t \leq t_c$  и  $\Delta r_i = X_i^c + x_i$  при  $t > t_c$  (здесь большая буква обозначает скоррелированную часть вектора, а малая — нескоррелированную, причем  $X_i^c = X_i(t_c)$ ). Поэтому при  $t < t_c$  вклад данной пары молекул в коррелятор  $DP(t)$  составляет  $DP_{ik}(t) = \langle X_i(t) \cdot X_k(t) \rangle$ . На временах  $t > t_c$  вклад равен

$$DP_{ik}(t) = \langle (X_i^c + x_i) \cdot (X_k^c + x_k) \rangle = \langle X_i^c \cdot X_k^c + X_i x_k + X_k x_i + x_i x_k \rangle.$$

Но три последних слагаемых должны обращаться в нуль из-за нескоррелированности смещений, поэтому  $DP_{ik}(t) = X_i^c \cdot X_k^c = \text{const}$ . Таким образом, парциальный коррелятор  $DP_{ik}(t)$  набирает свое значение только во время скоррелированного движения молекул данной пары, а после потери корреляции остается неизменным. Полный коррелятор  $DP(t)$  представляет собой среднее по всем парам молекул, каждая из которых теряет скоррелированность в разное время, и поэтому на усредненной функции мы изломов не наблюдаем. Время, при котором функция вышла на плато, соответствует времени потери корреляции последней пары молекул, т.е. представляет предельное время скоррелированности для смещения всех пар частиц.

Это время, как мы видели в разделе о размерных эффектах, для всех моделей, кроме самой большой из 50 000 молекул, практически совпадает с временем  $t_{a/2}$ , за которое молекулы в процессе диффузионного движения проходят половину ребра куба  $a/2$ . Почему в размерных эффектах критическим является длина половины ребра куба? Такую зависимость скоррелированности движения от начального расстояния между молекулами можно объяснить присутствием в модели вихрей, диаметр которых приблизительно равен половине размера куба. Вихрь большего размера в системе не поместится — его противоположные края будут тормозить друг друга через периодические границы. Возможно также, что в системе для сохранения момента импульса должны существовать по крайней мере два таких вихря с почти параллельными осями и с противоположным направлением вращения, что также накладывает ограничения на размер вихря. Если вихрь является собственным свойством коллективного движения (его можно было бы назвать тогда "структурным вихрем"), его диаметр (и другие характеристики) не должны зависеть от размера модели, когда он превышает масштаб вихря. О присутствии в системе таких вихрей свидетельствовало бы появление антикорреляции (отрицательных значений  $DP$ ) на расстояниях, заметно меньших половины бокса, или хотя бы немонотонной зависимости высоты плато на  $DP$  от начального расстояния. Поскольку в наших моделях мы таких свидетельств не обнаружили, "структурные вихри" (если они существуют) искажаются размерами бокса за счет периодических граничных условий и для их выявления нужны еще большие модели. Возможно, что отличие момента выхода на плато от времени  $t_{a/2}$  в модели из 50 000 молекул (см. рис. 10,  $\varepsilon$ ) показывает, что размеры этой модели уже близки к размерам "структурных вихрей".

Наличие "структурных вихрей" позволило бы объяснить естественным образом, почему  $DP(t)$  становится отрицательным, когда  $R0$  приближается к  $a/2$  (см. рис. 10). Впрочем, этот эффект можно объяснить и без привлечения идеи вихрей. Рассмотрим некоторую модельную систему, в которой движение ближайших молекул скоррелировано таким образом, что степень этой скоррелированности монотонно уменьшается с расстоянием, оставаясь всегда положительной. Если в такой системе выбрать некоторую молекулу и направить ось  $x$  вдоль вектора ее скорости, то положительная скоррелированность для любого расстояния означает, что средняя скорость молекул на данном расстоянии будет иметь положительную проекцию на ось  $x$ . А значит, скорость центра масс данной системы в целом не будет равна нулю. Чтобы полный импульс системы был равен нулю, нам придется вычесть из всех скоростей ее молекул эту скорость центра масс. При этом наименьшая средняя скорость, которой обладают наиболее далекие соседи, изменит знак своей проекции на ось  $x$  — появится отрицательная скоррелированность с центральной молекулой. В системе с нулевой скоростью центра масс соседи на максимально возможных расстояниях *должны* иметь отрицательную скоррелированность движения, чтобы скомпенсировать положительную скоррелированность ближайших молекул.

Из всего сказанного следует, что смена знака коррелятора  $DP$  при начальном расстоянии между молекулами  $R0$ , большем длины половины ребра бокса, отнюдь не свидетельствует о существовании коллективных движений в воде в виде крупномасштабных вихрей. Для выявления таких вихрей нужны другие методы. Заметим, что возможность существования вихрей на молекулярном уровне практически не исследована методом молекулярной динамики. Нам известно только несколько работ. В работах [ 22, 23 ] вихревые движения молекул жидкости наблюдали в двумерных системах твердых дисков (для облегчения визуализации поля скоростей). В работах [ 24, 25 ] вихревые структуры поля векторов ориентаций наблюдали уже в трехмерных водных системах. Диаметр вихрей составлял  $\sim 10 \text{ \AA}$  и структуры сохранялись в течение 300 пс; к сожалению, модели были очень малы, всего из 1000 молекул. Но эти работы, конечно, не позволяют сделать вывод о том, что вихревые движения являются типичным проявлением коллективных движений в жидкости.

Дальнейшую информацию можно получить из поведения коррелятора  $CAV(t)$ . Мы видели (стр. S249), что начальная корреляция между направлениями векторов скоростей выбранной пары молекул (т.е.  $CAV(0)$ ) быстро убывает с ростом начального расстояния между молекулами

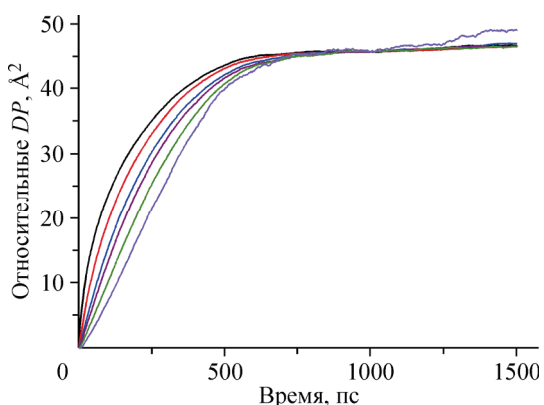


Рис. 12. Коррелятор  $DP(t)$ , нормированный к одинаковой амплитуде при  $t = 1000$  пс.  $N = 50\,000$ ,  $T = 310$  К.  $R_0 = 2-3, 8, 10, 15, 20, 30, 40$  Å (сверху вниз)

$R_0$ . Это показывает, что скорость достижения предельной корреляции (плато в корреляторе  $DP$ ) уменьшается при росте  $R_0$ , что хорошо видно, если построить графики относительных корреляторов (рис. 12). Тем не менее  $DP(t)$  для всех  $R_0$  одновременно выходят на плато при  $t_c \approx 700-800$  пс (см. рис. 12), что и демонстрирует существование предельного времени скоррелированности для смещения всех пар частиц.

Тот факт, что при  $R_0 > 9-10$  Å коррелятор  $CAV(t)$  проходит через максимум (см. рис. 11, а, б), с несомненностью показывает, что некоторые частицы, первоначально далекие, через некоторое время в результате диффузионного движения оказываются ближе друг к другу, тем самым увеличив собственную и среднюю скоррелированность своей группы частиц. Нужно думать, что расстояние  $9-10$  Å есть граница, вблизи которой первоначальная корреляция смещений молекул настолько мала, что ее пересечение с большей вероятностью приводит к увеличению скоррелированности, пусть даже на короткое время. Ко времени, которое мы назвали предельным временем корреляции пар молекул, исчезает как начальная скоррелированность, так и упомянутая здесь дополнительная, приобретенная спустя некоторое время.

Заметим, что введенное нами представление о предельном времени корреляции не следует понимать слишком буквально. Оно описывает исчезновение различий между парами частиц, отстоящих друг от друга не далее половины ребра модельного бокса. Но эти выделенные частицы будут разбегаться со временем из полубокса по всей бесконечной системе периодически расположенных кубов, что и приводит к дальнейшему медленному уменьшению корреляций, которое мы видим в асимптотах коррелятора  $CC(t)$ .

Ко времени  $\sim 400$  пс все кривые  $CAV(t)$  собираются вместе и далее уменьшаются совместно по экспоненциальному закону со временем затухания около 300 пс (см. рис. 11, б). Очевидно, к этому времени информация о первоначальном разбиении на группы практически теряется и остается общее ослабление корреляций со временем релаксации порядка нескольких сот пикосекунд.

Весьма примечательна экспоненциальная зависимость  $CAV(0)$  от  $R_0$  (см. рис. 11, в), которая показывает, что в наших моделях воды есть радиус корреляции  $R_C \approx 4$  Å порядка радиуса первой координационной сферы. Таким образом, мы имеем корреляции трех пространственных масштабов. Первый ( $\sim 4$  Å) соответствует упаковке ближайших молекул, второй ( $\sim 10$  Å) — коллективным эффектам, похожим на лагранжеву частицу, и третий ( $\sim a/2$ ) — крупномасштабным, возможно, вихревым движениям.

#### ДРУГИЕ КОРРЕЛЯТОРЫ

Кроме корреляторов  $DP(t)$  и  $CAV(t)$ , подробно рассмотренных выше, мы рассчитали много других корреляторов, некоторые из которых кратко опишем здесь.

**Коррелятор  $\text{Corr}_V(t)$ .** Разность между корреляторами  $DP(t)$  и  $IDP(t)$  определяет новый коррелятор  $\text{Corr}_V(t)$ . Как показано в Приложении, имеет место равенство

$$\text{Corr}_V(t) = \langle r_{ik}^0 r_{ik} \rangle_{R_0} - L_2, \quad (\text{П14})$$

т.е. за вычетом  $L_2$  коррелятор  $\text{Corr}_V(t)$  — это среднее значение скалярного произведения векторов  $r_{ik}(0)$  и  $r_{ik}(t)$ . Поведение коррелятора  $\text{Corr}_V(t)$  показано на рис. 13. Подобно коррелятору  $DP(t)$ , данный коррелятор также формирует устойчивые плато, однако высота этих плато существенно ниже, а время выхода существенно меньше — всего лишь несколько пикосекунд.

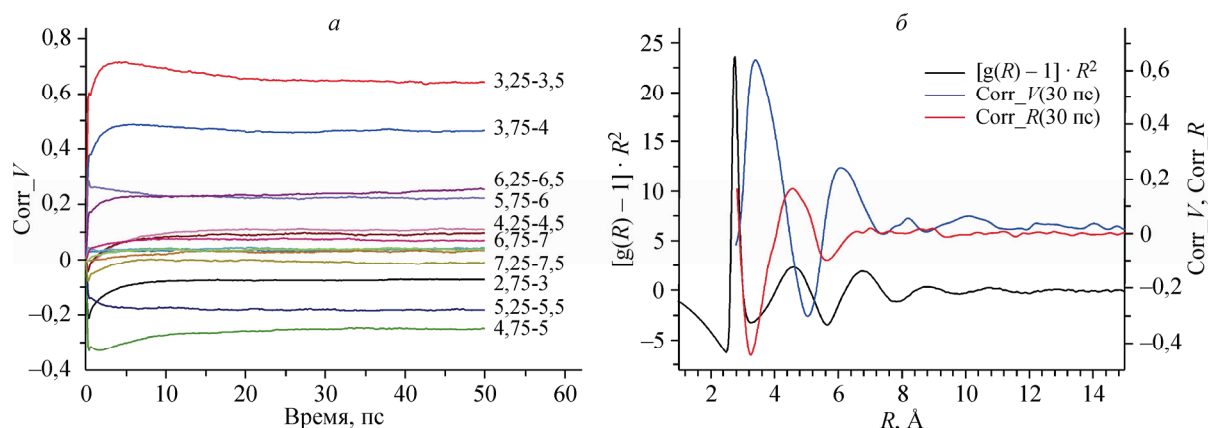


Рис. 13. Коррелятор  $\text{Corr}_V(t)$ .

Справа от кривых показаны соответствующие им диапазоны начальных расстояний  $R_0$  (а). Зависимость высоты плато при  $t = 30$  пс в корреляторах  $\text{Corr}_V(t)$  и  $\text{Corr}_R(t)$  от начального расстояния  $R_0$  в сопоставлении с радиальной функцией распределения воды (б),  $N = 3456$ ,  $T = 280$  К

И вновь, как и в  $DP(t)$ , высота каждого плато практически не меняется в течение нескольких последующих наносекунд.

На первый взгляд, трудно увидеть связь между высотой этих плато и значениями  $R_0$ , им соответствующим (см. рис. 13, а). Однако оказывается, что зависимость высоты плато от  $R_0$  замечательным образом коррелирует с парной корреляционной функцией молекул  $g(R)$  в модели. Как показывает рис. 13, б, положения максимумов зависимости  $\text{Corr}_V(t)$  при  $t = 30$  пс от  $R_0$  точно соответствуют участкам наиболее быстрого роста  $g(R)$ , а минимумов — наиболее быстрого ее падения. Это можно интерпретировать следующим образом: частицы с  $R_0$ , соответствующим участку с растущей  $g(R)$ , в ближайшее время, скорее всего, разойдутся и повысят  $\text{Corr}_V(t)$ , тогда как частицы с  $R_0$  на участке падения  $g(R)$ , скорее всего, сблизятся, чем уменьшат  $\text{Corr}_V(t)$ .

Формула (П14) определения коррелятора  $\text{Corr}_V(t)$  очень похожа по виду на формулу (П12) для коррелятора  $\text{Corr}(t)$ :  $\text{Corr}(t) = \langle r_{ik}^0 r_{ik} \rangle_{R_0} - L2$ . Однако их поведение существенно отличается. Временная зависимость коррелятора  $\text{Corr}(t)$  тривиальна: он растет со временем как  $\sqrt{t}$ , тогда как  $\text{Corr}_V(t)$  в течение очень короткого времени набирает свое значение, которое в дальнейшем практически не меняется. Обнаруженные нами нетривиальные плато наблюдаются у корреляторов, определенных через *скалярное произведение* векторов; это корреляторы  $DP(t)$ ,  $IDP(t)$ ,  $\text{Corr}_V(t)$ . У корреляторов, зависящих от *абсолютных значений* векторов ( $C2(t)$ ,  $\text{Corr}(t)$ ), таких плато нет. На наш взгляд, этот факт отражает важное свойство плотных жидкостей: в диффузионных перемещениях молекул в них существенную роль играют вращательные движения. В скалярных произведениях векторов эти движения проявляются, тогда как в абсолютных значениях векторов — нет.

В модели случайного блуждания коррелятор  $\text{Corr}_V(t)$  сильно флуктуирует вблизи нуля и не формирует никаких устойчивых значений (никаких плато нет).

**Скоррелированность смещений двух молекул в паре.** Если бы обе молекулы  $i$  и  $k$  в выбранной паре смещались независимо, то можно было бы писать:

$$\langle \Delta r_i^2 + \Delta r_k^2 \rangle_{R_0} = \langle \Delta r_i^2 \rangle + \langle \Delta r_k^2 \rangle = 2R2(t). \quad (7)$$

Однако при подсчете функций  $V2(t)$ ,  $D2(t)$ ,  $C2(t)$ , зависящих от относительных смещений пары молекул, мы прослеживаем движения не отдельных молекул, а двух молекул, находившихся в начальный момент на определенном расстоянии  $R_0 \pm \Delta R$ , и усредняем результаты движения всех таких пар молекул в модели. При малых  $R_0$  движение молекул в паре вполне может оказаться скоррелированным, и уравнение (7) окажется неверным. Для учета этого обстоятельства мы ввели коррелятор смещений молекул в паре (см. (П4)):

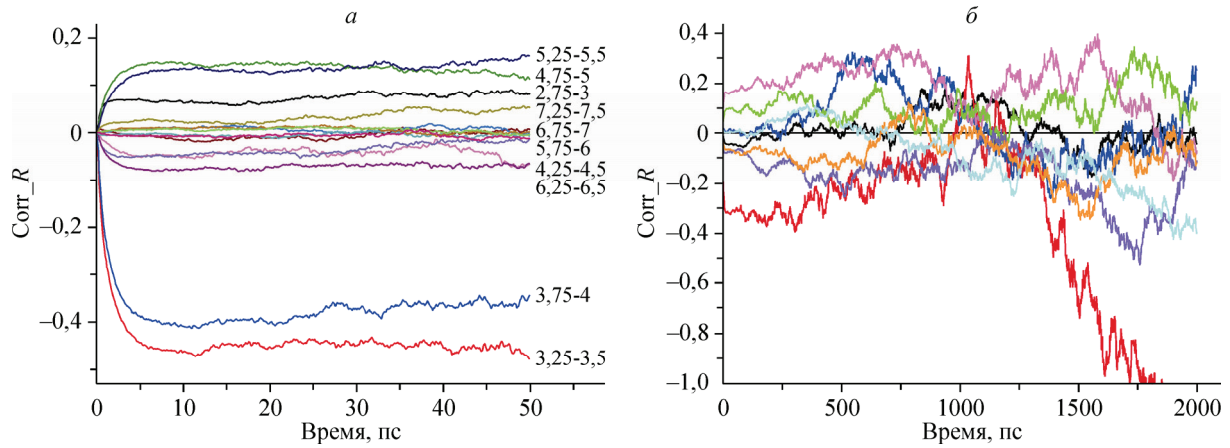


Рис. 14. Коррелятор  $\text{Corr}_R$ ,  $N = 3456$ ,  $T = 280$  К

$$\text{Corr}_R(t) = \langle \Delta r_i^2 \rangle + \langle \Delta r_k^2 \rangle - \langle \Delta r_i^2 + \Delta r_k^2 \rangle_{R_0} = 2R_2 - \langle \Delta r_i^2 + \Delta r_k^2 \rangle_{R_0}.$$

Этот коррелятор входит в формулы для  $V_2(t)$ ,  $D_2(t)$ ,  $C_2(t)$  (см. Приложение). Его численное значение существенно меньше значений этих функций на больших временах, так что обычно его можно игнорировать. Это приводит к приближенным формулам (3), (4) и (5). Для перехода к точным равенствам, в каждой из них нужно заменить  $2R_2(t)$  на  $2R_2^*(t)$ , где  $2R_2^*(t) = 2R_2(t) - \text{Corr}_R(t)$ . В частности, формула (3) приобретает вид

$$V_2(t) = 2R_2(t) - \text{Corr}_R(t) - 2DP(t). \quad (\text{П6})$$

Отсюда следует соотношение

$$\text{Corr}_R(t) = 2R_2(t) - V_2(t) - 2DP(t),$$

которое можно использовать для вычисления этого коррелятора в ходе компьютерного моделирования.

Коррелятор  $\text{Corr}_R(t)$  имеет значения примерно того же порядка, что и  $\text{Corr}_V(t)$ , но он сильно флуктуирует. В результате мы можем надежно охарактеризовать поведение коррелятора только на малых временах (рис. 14, а), тогда как на больших временах (см. рис. 14, б) проведенного нами усреднения оказалось явно недостаточно. Так же, как и у коррелятора  $\text{Corr}_V(t)$ , на временах в несколько пикосекунд происходит формирование устойчивых плато, зависимость высоты которых от  $R_0$  и здесь тесно связана с видом парной корреляционной функции  $g(R)$  (см. рис. 13, б). Однако теперь минимумы и максимумы этой зависимости совпадают с таковыми у  $g(R)$ .

В модели случайного блуждания в корреляторе  $\text{Corr}_R(t)$  устойчивых плато нет, и он флуктуирует вокруг нуля как при больших, так и при малых значениях  $t$ .

#### ПОВЕДЕНИЕ ФУНКЦИЙ НА МАЛЫХ ВРЕМЕНАХ

В поведении некоторых двухчастичных функций на малых временах наблюдаются специфические нерегулярности. Проиллюстрируем их вид на примере функции  $C_2(t)$ . На больших временах расположение кривых относительно друг друга регулярно: чем меньше начальное расстояние между молекулами  $R_0$ , тем выше расположена кривая (см. рис. 5). На очень малых временах,  $t > 7$  пс, порядок кривых оказывается немонотонным: внизу расположена кривая, соответствующая расстоянию  $R_{01}$ , выше идет кривая с  $R_{03}$  и затем с  $R_{02}$  (см. врезку на рис. 15, а). При  $t > 10$  пс кривые  $R_{01}$  и  $R_{02}$  отделяются от всех остальных, пересекаясь при  $t = 16,2$  пс. Относительное положение остальных кривых также изменяется со временем сложным образом и только при  $t > 20$  пс устанавливается регулярное расположение, хотя они остаются еще долго



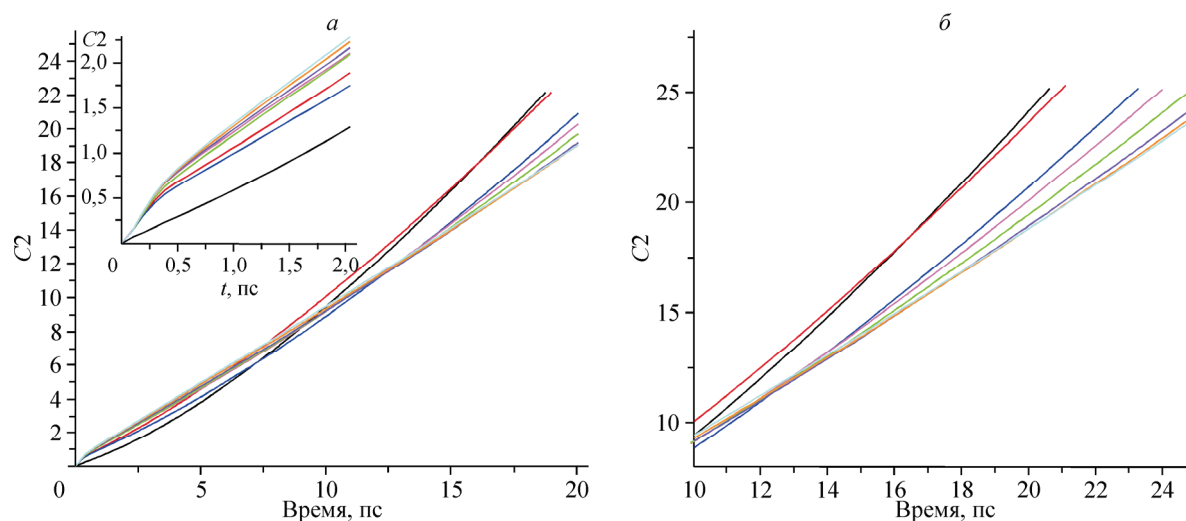


Рис. 15. Поведение функции  $C2(t)$  на малых временах,  $N = 10\,000$ ,  $T = 280$  К, функции рассчитывали через  $0,1$  пс.

Начальные расстояния между молекулами  $R0$ :  $R0_1 = 2,15\text{—}3,15$  (черная линия),  $R0_2 = 3,15\text{—}4,15$  (красная),  $R0_3 = 4,15\text{—}5,15$  (синяя),  $R0_4 = 5,15\text{—}6,15$  (пурпурная),  $R0_5 = 6,15\text{—}7,15$  (зеленая),  $R0_6 = 7,15\text{—}8,15$  (фиолетовая),  $R0_7 = 8,15\text{—}9,15$  (оранжевая),  $R0_8 = 9,15\text{—}10,15$  Å (голубая)

отделенными от первых двух. Не исключено, что эти любопытные нерегулярности отражают существование лагранжевых частиц.

Детальное исследование и осмысление подобных нерегулярностей — дело будущего.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные здесь результаты показывают, что введенные двухчастичные корреляционные функции являются удачным методом исследования коллективных эффектов диффузионного движения молекул. Мы видели, что корреляционные функции  $V2(t)$ ,  $D2(t)$ ,  $C2(t)$  не выходят на диффузионный предел даже на временах  $5\text{—}8$  нс. У других корреляционных функций (названных нами  $DP(t)$  и  $IDP(t)$ ) наблюдаются особенности на временах в несколько сот пикосекунд, а асимптоты некоторых корреляторов убывают с характерными временами в сотни ( $CAV(t)$ ) и даже тысячи пикосекунд ( $CC(t)$ ). Все это означает, что в моделях воды существуют корреляции в смещениях пар молекул, простирающиеся на десятки ангстрем и длящиеся по меньшей мере сотни пикосекунд. Таким образом, обнаруженные коллективные движения в воде имеют "мезоскопические" масштабы, т.е. на порядки превышают межмолекулярные расстояния и одночастичные времена релаксации. Возможной причиной этих корреляций является существование в жидкостях *вихревых* коллективных движений. Однако определенных доказательств этого в настоящее время у нас нет.

Обнаруженные корреляции вряд ли связаны с наличием в воде водородных связей. Они отражают основное свойство всех жидкостей, которые являются (вблизи тройной точки) плотными нерегулярными упаковками молекул, в которых отсутствует свободный объем, что делает невозможным перемещение отдельных молекул. Действительно, предварительные расчеты показали, что в жидком аргоне коррелятор  $DP(t)$  ведет себя так же, как и в воде (формирует плато).

Мы весьма благодарны Н.П. Малому и А.В. Аникеенко за плодотворное обсуждение этой работы и ценные идеи, а также Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (проекты 09-03-00419а и 12-03-00119а).

**ПРИЛОЖЕНИЕ  
КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ И СВЯЗЬ МЕЖДУ НИМИ**

Диффузионный характер движения молекул наиболее прямо проявляется в одночастичной корреляционной функции, представляющей собой средний квадрат смещения молекул за время наблюдения  $t$ :

$$R2(t) \equiv \langle [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]^2 \rangle = \langle \Delta \mathbf{r}_i(t)^2 \rangle. \quad (\text{П1})$$

Основная задача данного приложения состоит в выделении в двухчастичных корреляционных функциях диффузионной асимптоты, связанной с функцией  $R2(t)$ , что позволяет ввести простые и удобные для использования двухчастичные корреляторы.

Поведение двухчастичных функций зависит от начального расстояния  $R0$  между выбранной парой молекул, которое на самом деле представляет собой некоторый узкий диапазон расстояний. Для описания этого диапазона оказалось удобным использовать характеристику  $L2$ , равную среднему квадрату начальных расстояний между молекулами диапазона  $R0$ :

$$L2 \equiv \langle [\mathbf{r}_k(0) - \mathbf{r}_i(0)]^2 \rangle_{R0} = \langle [\mathbf{r}_{ik}(0)]^2 \rangle_{R0}. \quad (\text{П2})$$

**1. Функция  $V2(t)$**  — средний квадрат изменения вектора, соединяющего пару молекул в текущий и начальный момент времени.

$$V2(t) = \langle [\mathbf{r}_{ik}(t) - \mathbf{r}_{ik}(0)]^2 \rangle_{R0} = \langle \{ [\mathbf{r}_k(t) - \mathbf{r}_k(0)] - [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)] \}^2 \rangle_{R0} = \langle \{ [\mathbf{r}_k(t) - \mathbf{r}_k(0)] - [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)] \}^2 \rangle_{R0} = \\ = \langle [\mathbf{r}_k(t) - \mathbf{r}_k(0)]^2 + [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]^2 \rangle_{R0} - 2 \langle [\mathbf{r}_k(t) - \mathbf{r}_k(0)] \cdot [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)] \rangle_{R0}.$$

Первое среднее обозначим как  $2R2^*(t)$ , поскольку в отсутствие корреляции движения молекул  $i$  и  $k$  оно в точности равно диффузионной асимптоте  $2R2(t)$

$$2R2^*(t) = \langle [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]^2 + [\mathbf{r}_k(t) - \mathbf{r}_k(0)]^2 \rangle_{R0}. \quad (\text{П3})$$

Сравнительно небольшую разницу между ними определим как коррелятор  $\text{Corr}_R(t)$ :

$$\text{Corr}_R(t) = 2R2(t) - 2R2^*(t). \quad (\text{П4})$$

Оставшаяся часть уравнения содержит среднее скалярное произведение векторов смещений молекул каждой пары, названное нами коррелятором  $DP(t)$ :

$$DP(t) = \langle [\mathbf{r}_k(t) - \mathbf{r}_k(0)] \cdot [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)] \rangle_{R0}. \quad (\text{П5})$$

Таким образом,

$$V2(t) = 2R2^*(t) - 2DP(t) = 2R2(t) - \text{Corr}_R(t) - 2DP(t). \quad (\text{П6})$$

**2. Функция  $D2(t)$**  — средний квадрат расстояния между парой молекул  $D2(t) \equiv \langle [\mathbf{r}_{ik}(t)]^2 \rangle_{R0}$ . Эту функцию также можно записать как среднее от скалярного произведения вектора  $\mathbf{r}_{ik}(t)$  на самого себя.

Далее для краткости пишем  $\mathbf{r}_i(t) \equiv \mathbf{r}_i$ ,  $\mathbf{r}_i(0) \equiv \mathbf{r}_i^0$  и т.д.

$$D2(t) = \langle [\mathbf{r}_{ik}(t)]^2 \rangle_{R0} = \langle (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i) \cdot (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i) \rangle_{R0} = \langle \mathbf{r}_k^2 + \mathbf{r}_i^2 - 2\mathbf{r}_k\mathbf{r}_i \rangle_{R0} = \langle (\mathbf{r}_k^2 + \mathbf{r}_i^2 - 2\mathbf{r}_k\mathbf{r}_i) + (2\mathbf{r}_k\mathbf{r}_k^0 - 2\mathbf{r}_k\mathbf{r}_k^0) + \\ + (2\mathbf{r}_i\mathbf{r}_i^0 - 2\mathbf{r}_i\mathbf{r}_i^0) + (2\mathbf{r}_k^0\mathbf{r}_i^0 - 2\mathbf{r}_k^0\mathbf{r}_i^0) + [(\mathbf{r}_k^0)^2 - (\mathbf{r}_k^0)^2] + [(\mathbf{r}_i^0)^2 - (\mathbf{r}_i^0)^2] \rangle_{R0} = \langle [\mathbf{r}_k^2 + (\mathbf{r}_k^0)^2 - 2\mathbf{r}_k\mathbf{r}_k^0] + \\ + [\mathbf{r}_i^2 + (\mathbf{r}_i^0)^2 - 2\mathbf{r}_i\mathbf{r}_i^0] - [(\mathbf{r}_k^0)^2 + (\mathbf{r}_i^0)^2 - 2\mathbf{r}_k^0\mathbf{r}_i^0] - [2\mathbf{r}_k\mathbf{r}_i - 2\mathbf{r}_k\mathbf{r}_k^0] + [2\mathbf{r}_i\mathbf{r}_i^0 - 2\mathbf{r}_k^0\mathbf{r}_i^0] \rangle_{R0} = \\ = \langle (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_k^0)^2 + (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^0)^2 - (\mathbf{r}_k^0 - \mathbf{r}_i^0)^2 - 2\mathbf{r}_k \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k^0) + 2\mathbf{r}_i^0 \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k^0) \rangle_{R0} = \\ = \langle (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_k^0)^2 + (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^0)^2 \rangle_{R0} - \langle (\mathbf{r}_k^0 - \mathbf{r}_i^0)^2 \rangle_{R0} - 2 \langle (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i^0) \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k^0) \rangle_{R0}.$$

Мы разложили функцию  $D2(t)$  на сумму трех средних, каждое из которых может быть вычислено по отдельности. Первое представляет собой функцию  $2R2^*(t)$  (П3), второе — средний квадрат начального расстояния  $L2$  (П2). Третье слагаемое содержит коррелятор  $IDP^*(t)$ , равный среднему скалярному произведению векторов, соединяющих начальное положение одной молекулы и текущее положение другой:

$$IDP^*(t) = \langle [\mathbf{r}_k(t) - \mathbf{r}_i(0)] \cdot [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_k(0)] \rangle_{R0}. \quad (\text{П7})$$

Итак, получаем

$$D2(t) = 2R2^*(t) - L2 - 2IDP^*(t) = 2R2^*(t) + L2 - 2IDP(t). \quad (\text{П8})$$

С учетом формулы (П4), можно также записать

$$D2(t) = 2R2(t) - \text{Corr}_R(t) + L2 - 2IDP(t). \quad (\text{П9})$$

В двух последних формулах использован коррелятор

$$IDP(t) = IDP^*(t) + L2 = \langle [r_k(t) - r_i(0)] \cdot [r_i(t) - r_k(0)] \rangle_{R0} + L2, \quad (\text{П10})$$

который удобнее  $IDP^*$ , ибо обращается в нуль при  $t = 0$ .

**3. Функция  $C2(t)$**  — средний квадрат изменения расстояния между парами молекул.

$$C2(t) \equiv \langle [r_{ik}(t) - r_{ik}(0)]^2 \rangle_{R0} = \langle (r_{ik})^2 \rangle_{R0} + \langle (r_{ik}^0)^2 \rangle_{R0} - 2\langle r_{ik}r_{ik}^0 \rangle_{R0}.$$

Значит,

$$C2(t) = D2(t) + L2 - 2\langle r_{ik}r_{ik}^0 \rangle_{R0} = D2(t) - L2 - 2\text{Corr}(t). \quad (\text{П11})$$

Формула (П11) вводит коррелятор расстояния между парой частиц

$$\text{Corr}(t) = \langle r_{ik}(t)r_{ik}(0) \rangle_{R0} - L2 = \langle r_{ik}(t)r_{ik}(0) \rangle_{R0} - \langle [r_{ik}(0)]^2 \rangle_{R0}, \quad (\text{П12})$$

который равен нулю при  $t = 0$ .

Подставляя в (П11) выражение для  $D2(t)$  из (П8) и (П9), получим

$$C2(t) = 2R2^*(t) - 2[IDP(t) + \text{Corr}(t)] = 2R2(t) - \text{Corr}_R(t) - 2[IDP(t) + \text{Corr}(t)]. \quad (\text{П13})$$

**4. Функция  $\text{Corr}_V(t)$**  — разность между корреляторами  $DP(t)$  (П5) и  $IDP(t)$  (П10).

$$\begin{aligned} \text{Corr}_V(t) &\equiv DP(t) - IDP(t) = \langle (r_i - r_i^0) \cdot (r_k - r_k^0) \rangle_{R0} - \langle (r_i - r_k^0) \cdot (r_k - r_i^0) \rangle_{R0} - \langle (r_i^0 - r_k^0)^2 \rangle_{R0} = \\ &= \langle r_i r_k - r_i^0 r_k - r_i r_k^0 + r_i^0 r_k^0 - (r_i r_k - r_k^0 r_k - r_i r_i^0 + r_k^0 r_i^0) \rangle_{R0} - L2 = \\ &= \langle r_i^0 \cdot (r_i - r_k) + r_k^0 \cdot (r_k - r_i) \rangle_{R0} - L2 = \langle (r_i^0 - r_k^0) \cdot (r_i - r_k) \rangle_{R0} - L2 = \langle r_{ik}(0)r_{ik}(t) \rangle_{R0} - L2. \end{aligned}$$

Окончательно запишем:

$$\text{Corr}_V(t) \equiv DP(t) - IDP(t) = \langle r_{ik}(0)r_{ik}(t) \rangle_{R0} - L2. \quad (\text{П14})$$

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kumar P., Franzese G., Buldyrev S.V., Stanley H.E. // Phys. Rev. E. – 2006. – **73**. – P. 041505.
2. Laage D., Hynes J.T. // Science. – 2006. – **111**. – P. 832 – 835.
3. Laage D., Hynes J.T. // J. Phys. Chem. B. – 2008. – **112**. – P. 14230 – 14242.
4. Errington J.R., Debenedetti P.G., Torquato S. // Phys. Rev. Lett. – 2002. – **89**. – P. 215503.
5. Fecko C.J., Loparo J.J., Roberts S.T., Tokmakoff A. // J. Chem. Phys. – 2005. – **122**. – P. 054506.
6. Фишер И.З. // ЖЭТФ. – 1971. – **61**. – С. 1647 – 1659.
7. Lokotosh T.V., Malomuzh N.P. // Physica A. – 2000. – **286**. – P. 474 – 488.
8. Lokotosh T.V., Malomuzh N.P., Shakun K.S. // J. Mol. Liquids. – 2002. – **96-97**. – P. 245 – 263.
9. Bulavin A., Lokotosh T.V., Malomuzh N.P. // J. Mol. Liquids. – 2008. – **137**. – P. 1 – 24.
10. Маломуж Н.П., Фишер И.З. // Журн. структур. химии. – 1973. – **14**. – С. 1105 – 1106.
11. Маломуж Н.П., Фишер И.З. Физика жидкого состояния. – Киев: Вища школа, 1973. – **1**. – С. 33 – 37.
12. Локотш Т.В., Маломуж Н.П., Панкратов К.Н. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, Прилож. – С. S203 – S209.
13. Маломуж Н.П. – 2007. Частное сообщение.
14. Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И., Волошин В.П. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2009. – **53**. – С. 25 – 32.
15. Malenkov G., Naberukhin Yu., Voloshin V. // Struct. Chem. – 2011. – **22**. – P. 459 – 463.
16. Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И., Волошин В.П. // Журн. физ. химии. – 2012. – **86**. – С. 1485 – 1492.
17. Poltev V.I., Grokhlina T.A., Malenkov G.G. // J. Biomol. Struct. Dyn. – 1984. – **2**. – P. 421 – 429.
18. Malenkov G.G., Tytik D.L., Zheligovskaya E.A. // J. Mol. Liquids. – 1999. – **82**. – P. 27 – 38.
19. Takemura K., Kitao A. // J. Phys. Chem. B. – 2007. – **111**. – P. 11870 – 11872.
20. Raabe G., Sadus R.J. // J. Chem. Phys. – 2012. – **137**. – P. 104512.
21. Rozmanov D., Kusalik P.G. // J. Chem. Phys. – 2012. – **136**. – P. 044507.
22. Alder B.J., Wainwright T.E. // Phys. Rev. A. – 1970. – **1**. – P. 18 – 21.
23. Котелянский М.И., Мазо М.А., Гривцов А.Г., Олейник Э.Ф. Молекулярно-динамическое моделирование стеклования и сдвиговой деформации в двумерном стекле. Препринт ОИХФ. – Черноголовка, 1988. См. также "Метод молекулярной динамики в физической химии". – М.: Наука, 1996. – С. 100 – 104.
24. Higo J., Sasai M., Shirai H., Nakamura H., Kugimiya T. // Proc. Nat. Acad. Sci. – 2001. – **98**. – P. 5961 – 5964.
25. Dickey A.N., Stevens M.J. // Phys. Rev. E. – 2012. – **86**. – P. 051601.
26. Berthier L., Biroli G. // Rev. Mod. Phys. – 2011. – **83**. – P. 587 – 645.