

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 532.74

## О ВОЗМОЖНОСТИ ВИХРЕВЫХ КОЛЛЕКТИВНЫХ ДВИЖЕНИЙ В ЖИДКОСТЯХ

В. П. Волошин<sup>1</sup>, Ю. И. Наберухин<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск, Россия  
E-mail: naber@ngs.ru<sup>2</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 9 февраля 2015 г.

Показано, что модельная система случайных блужданий частиц с наложенными вихревыми движениями воспроизводит специфические особенности поведения двухчастичной корреляционной функции  $DP(t) = \langle [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)] \cdot [\mathbf{r}_k(t) - \mathbf{r}_k(0)] \rangle$ , обнаруженные в молекулярно-динамических моделях воды и жидкого аргона. Это означает, что в жидкостях вполне возможно существование вихрей мезоскопических размеров (порядка десятка межмолекулярных расстояний).

DOI: 10.15372/JSC20150625

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

В наших исследованиях коллективных диффузионных процессов в компьютерных моделях воды мы обнаружили необычное поведение двухчастичных корреляционных функций, описывающих одновременное движение двух молекул, которые в начальный момент находились на заданном расстоянии  $R_0$  друг от друга [1, 2]. Наиболее интересно ведет себя функция, названная нами  $DP(t)$ , которая есть среднее скалярное произведение векторов смещений двух молекул:  $DP(t) = \langle [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)] \cdot [\mathbf{r}_k(t) - \mathbf{r}_k(0)] \rangle$ . На рис. 1, а показана такая функция для одной из молекул:

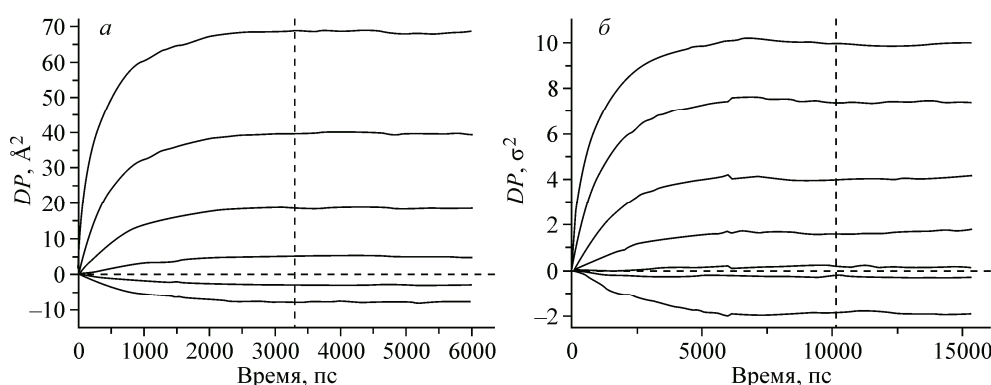


Рис. 1. Зависимости от времени коррелятора  $DP$  в молекулярно-динамических моделях.

Вертикальная прямая показывает время прохождения молекулой половины ребра бокса  $t_{a/2} = (a/2)^2/6D$ . а — вода (пакет программ Gromacs, потенциал SPCE): 150 000 молекул при  $T = 310$  К,  $a/2 = 82,64$  Å,  $t_{a/2} = 3300$  пс. Кривые соответствуют начальным расстояниям между частицами  $R_0$  (сверху вниз): 2—3, 20, 40, 60, 80, 100 Å; б — жидкий аргон (потенциал Леннард—Джонса): 500 000 атомов,  $T^* = 1,1$ ,  $\rho^* = 0,85$ ,  $a/2 = 41,9$ ,  $\sigma = 142,6$  Å,  $t_{a/2} = 10 140$  пс,  $\sigma = 3,4$  Å.  $R_0$  (сверху вниз): 1, 6, 15, 25, 35, 40, 70  $\sigma$

кулярно-динамических моделей воды. Эта функция сначала растет со временем, но потом, в некоторый момент  $t_c$ , выходит на плато и не изменяется в течение многих наносекунд. При этом высота плато тем выше, чем меньше первоначальное расстояние между частицами. Позже мы установили, что такое же поведение коррелятор  $DP(t)$  обнаруживает и в жидком аргоне [3] (см. также рис. 1, б). Следовательно, это специфическое свойство не связано с существованием в воде сетки водородных связей, оно, видимо, есть общая закономерность всех плотных жидкостей.

Как же объяснить такой вид функции  $DP(t)$ ? Ранее мы показали [1, 2], что в модели случайного блуждания невзаимодействующих точечных частиц нет никаких корреляций:  $DP(t)$  флуктуирует вокруг нуля при любых начальных расстояниях между частицами. В плотных жидкостях смещения соседних частиц неизбежно скоррелированы, что объясняет существенное отклонение от нуля функции  $DP(t)$ . Чем больше удалены частицы друг от друга, тем меньше скоррелированы их смещения и тем меньше  $DP(t)$  отклоняется от нуля. Наконец, при очень больших расстояниях друг от друга частицы преимущественно движутся в противоположных направлениях, чтобы компенсировать движение в одном направлении ближних частиц и сохранить равенство нулю суммарного импульса системы. С увеличением времени наблюдения частицы все больше и больше удаляются друг от друга, степень корреляции их движения падает, в результате чего модуль скорости изменения функции  $DP(t)$  при любых начальных расстояниях монотонно уменьшается, и функция выходит на плато. Заметим, что этот выход на плато нельзя объяснить ограничением на длину смещения в системе с периодическими граничными условиями. В нашем моделировании мы учитывали периодичность условий только при учете взаимодействия молекул, тогда как векторы смещений росли неограниченно, что проявлялось, например, в неограниченном линейном росте со временем среднего квадрата индивидуального смещения частиц (см. [2]). Таким образом, общее качественное поведение коррелятора  $DP(t)$  понятно.

Существенно, что выход на плато для всех начальных расстояний происходит при приблизительно одном и том же времени  $t_c$ , которое мы назвали "временем полной потери корреляции движения". В не очень больших моделях (из 10 000 частиц для воды [2] и 50 000 частиц для жидкого аргона [3]) время выхода  $DP(t)$  на плато  $t_c$  было близко к времени диффузии молекул на расстояние половины ребра бокса:  $t_{a/2} = (a/2)^2/6D$ . Поэтому можно было думать, что наблюдаемый эффект связан с периодическими граничными условиями. Однако для модели воды из 50 000 молекул было обнаружено, что функции  $DP(t)$  выходят на плато на временах, значительно меньших, чем  $t_{a/2}$  [2]. В данной работе мы приводим новые результаты для еще больших моделей: воды из 150 000 молекул и жидкого аргона из 500 000 атомов (см. рис. 1). Здесь отчетливо видно, что в обеих системах  $t_c$  значительно меньше, чем  $t_{a/2}$ : для воды  $t_{a/2} = 3,3$  нс и  $t_c \approx 2$  нс, для аргона  $t_{a/2} = 10$  нс и  $t_c \approx 6$  нс. Таким образом, соответствующее времени  $t_c$  характерное расстояние  $R_c = (6Dt_c)^{1/2}$ , на котором происходит "полная потеря корреляции движения", в этих больших моделях уже не лимитируется периодическими граничными условиями. Это расстояние  $R_c$ , равное  $\approx 64$  Å для воды и  $\approx 110$  Å для аргона, нужно думать, определяется теперь особенностями коллективной диффузионной динамики.

Для выяснения этих особенностей, которые определяют и конкретный вид коррелятора  $DP(t)$ , нужно разработать методы визуализации коллективных движений в компьютерных моделях. Но это дело будущего. В данной работе мы рассмотрим корреляцию движения частиц с другой стороны, а именно, попытаемся найти вид корреляции, воспроизводящий форму функции  $DP(t)$  в плотных жидкостях. Для этого рассмотрим два вида моделей, в которых к случайным смещениям добавлялись области коллективного движения разного типа. Случайное блуждание генерировали методом Монте-Карло для 10 000 точек в кубическом боксе с размером  $66,88$  Å — точно таком же, как в модели воды при  $N = 10\,000$ . Величина максимального смещения за один Монте-Карло шаг и время, приписываемое этому шагу, были выбраны так, чтобы коэффициент самодиффузии оказался таким же, как в воде при  $T = 280$  К (детали см. в [2]). В результате на каждом шагу Монте-Карло все частицы смещались случайно в произвольном

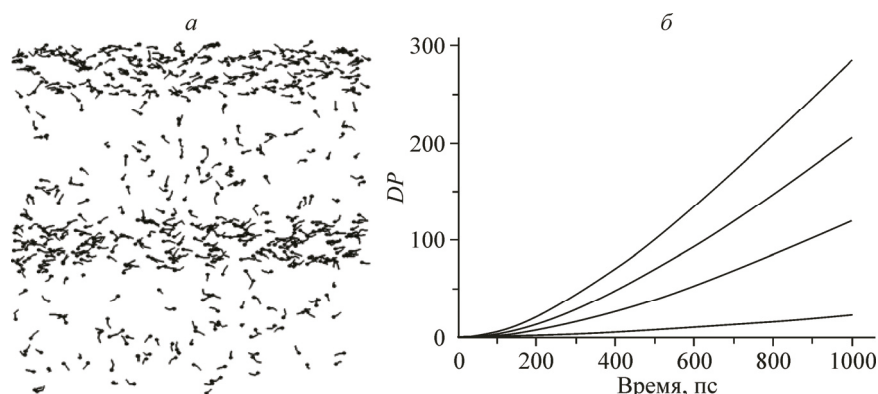


Рис. 2. Наложение на случайное блуждание частиц параллельного смещения в двух плоских слоях в противоположном направлении. Показаны векторы смещений (5 %) наиболее быстро движущихся частиц (а); функции  $DP(t)$  (б). Кривые соответствуют начальным расстояниям между частицами  $R_0$  (сверху вниз): 2—4, 12—15, 20—22, 30—32 Å

направлении на среднее расстояние  $0,6 \text{ \AA}$ . Кроме того, частицы, попавшие в некоторые выделенные области, участвовали в дополнительных коллективных движениях, не нарушающих равенство нулю суммарных импульса и момента импульса системы частиц.

Были рассмотрены два типа наложенных коллективных движений. Участки коллективного движения первого типа представляли собой прямолинейные области, удовлетворяющие по оси  $Y$  условиям  $33,4 \text{ \AA} < Y < 43,4 \text{ \AA}$  и  $56,8 \text{ \AA} < Y < 66,8 \text{ \AA}$  и не ограниченные по осям  $X$  и  $Z$ . Частица, оказавшаяся в первой области, на каждом монте-карловском шагу дополнительно смещалась вдоль оси  $X$  на расстояние  $0,4 \text{ \AA}$  влево, а во второй — на то же самое расстояние вправо. На рис. 2 изображено 5 % точек с наибольшим смещением за три шага (проекция на плоскость  $XY$ ). Корреляторы  $DP(t)$  для этой модели показаны на рис. 2, б: они монотонно растут со временем и не выходят на плато.

Второй тип коллективного движения представлял собой цилиндрические вихри с осями вдоль координаты  $Z$  и диаметром в половину модельного бокса  $33,4 \text{ \AA}$ . В первой модели было использовано два таких вихря с координатами осей  $x = 16,7, y = 50,1 \text{ \AA}$  и  $x = 50,1, y = 16,7 \text{ \AA}$ . Частица, находящаяся в какой-либо из этих цилиндрических областей, дополнительно смещалась с одной и той же угловой скоростью, соответствующей смещению в  $0,4 \text{ \AA}$  на краю вихря: в первом цилиндре против часовой стрелки, во втором — по часовой стрелке. На рис. 3 изо-

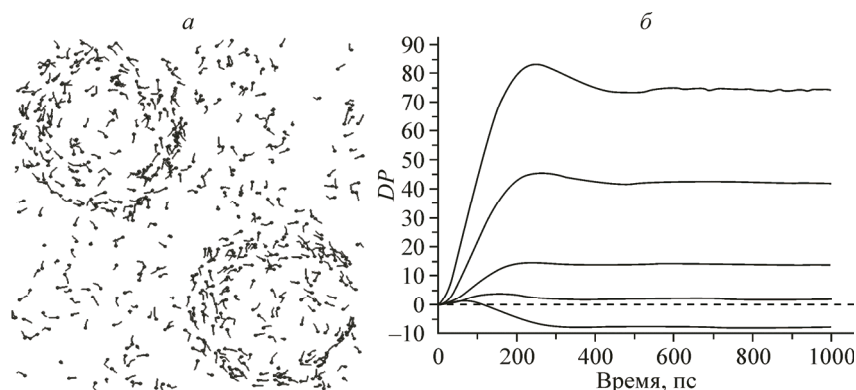


Рис. 3. Наложение двух противоположно направленных цилиндрических вихрей на случайное блуждание.

Рисунки (а,б) построены так же, как и рис. 2. Кривые (б) соответствуют  $R_0$  (сверху вниз): 2—4, 12—15, 20—22, 24—26, 30—32 Å

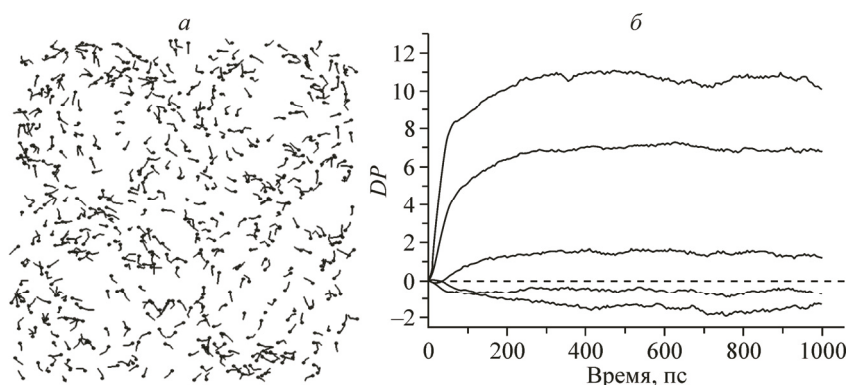


Рис. 4. Наложение четырех цилиндрических вихрей на случайное блуждание. Рисунки (а,б) построены так же, как и рис. 2 и 3. На рисунке б  $R_0$  (сверху вниз): 2—4, 8, 15, 20, 35 Å. Показаны 5 % молекул (из 10 000) с самыми большими смещениями

бражено 5 % точек с наибольшим смещением за три шага (проекция на плоскость  $XY$ ). Коррелятор  $DP(t)$  для данной модели теперь выходит на плато. Но это плато предваряется максимумом, которого не было в  $DP(t)$  реальных жидкостей. Этот максимум наблюдается даже для наиболее далеких соседей с отрицательной высотой плато.

Это отличие можно устранить, доведя количество цилиндрических вихрей в модели до четырех (рис. 4, а): два из них, расположенные вдоль одной и той же диагонали плоскости  $XY$ , вращаются по часовой стрелке, а два другие — против. Скорость вращения вихрей та же, что и в предыдущей модели. Форма кривых коррелятора  $DP(t)$  (см. рис. 4, б) теперь очень похожа на их вид в молекулярно-динамических моделях воды и аргона: кривые выходят на плато, предваряющие плато максимумы отсутствуют и высота плато становится отрицательной, когда первоначальное расстояние между частицами  $R_0$  приближается к половине длины ребра бокса (в данной модели  $a/2 = 33,4$  Å).

Таким образом, мы продемонстрировали, что искусственно организованные вихревые движения, наложенные на случайные блуждания частиц, воспроизводят характерные нетривиальные свойства коррелятора  $DP(t)$ , обнаруженные в моделях воды и жидкого аргона. Разумеется, рассмотренные модели коллективных движений слишком грубы, чтобы соответствовать движениям частиц в реальных жидкостях. Однако полученные результаты позволяют думать, что именно вихревые движения (но не параллельные перемещения) могут быть причиной необычного поведения функции  $DP(t)$  в жидкостях.

Работа выполнена при финансовом содействии Российского фонда фундаментальных исследований, проекты № 12-03-00119а и № 15-03-00971а.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И., Волошин В.П. // Журн. физ. химии. – 2012. – **86**. – С. 1485 – 1492.
2. Волошин В.П., Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, Прилож. 2. – С. S239 – S257.
3. Волошин В.П., Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**. – С. 1155 – 1157.