

Отчёт о работе, выполненной на оборудовании информационно-вычислительного центра НГУ.

Наименование работы:

Исследование связи между вязкостью, структурной релаксацией и распространением поперечных волн в модельной переохлаждённой жидкости методом рассмотрения корреляционной функции Грина-Кубо на атомарном уровне.

Состав коллектива исполнители: В.А. Левашов, Ph.D., к.ф.-м. н.

Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Конструкторско-Технологический Институт Научного Приборостроения Сибирского Отделения Российской Академии Наук (КТИ НП СО РАН)

Должность: ведущий инженер

Контактное лицо (ФИО, адрес электронной почты)

Левашов Валентин Александрович, valentin.a.levashov@mail.ru

Научное содержание работы

Аннотация

Основным результатом проделанной работы является убедительная демонстрация того, что можно различить два вклада в механизм возникновения вязкости. Один вклад определяется изменением структуры жидкости во времени, т.е., структурной релаксацией, а другой вклад определяется механизмом распространения и затухания поперечных волн. В работе также были получены другие значимые результаты, обсуждаемые в вышеупомянутой публикации.

Применённый подход основан на разложении макроскопической корреляционной функции Грина-Кубо на корреляционные функции между атомными тензорами напряжений и применении методов компьютерного моделирования для изучения этих корреляционных функций.

*Полученные результаты были опубликованы в The Journal of Chemical Physics **147**, 184502 (2017) в статье озаглавленной “Contribution to viscosity from the structural relaxation via the atomic scale Green-Kubo stress correlation function”. Автор V.A. Levashov.*

Эта работа является продолжением цикла предыдущих работ посвященных изучению механизма возникновения вязкости на атомарном уровне в контексте изучения “внутренней структуры” корреляционной функции Грина-Кубо.

В представленном отчёте мы не будем составлять список литературы, относящейся к проведённому исследованию, полагая, что заинтересованный читатель должен обратиться к оригинальным публикациям процитированным в вышеупомянутой статье.

Введение

Разработка новых материалов с желаемыми сложными функциональными свойствами требует глубокого понимания того, как различные свойства материалов связаны с взаимодействием между компонентами образующими эти материалы. Образующими компонентами могут являться атомы, молекулы, а также макромолекулярные частицы. Примерами свойств материалов являются их структура, их механические, тепловые и электрические свойства. Наконец, под материалами мы подразумеваем не только материалы в твёрдой фазе, но и жидкости.

За последние 25 лет значительный прогресс был достигнут в развитии материалов с аморфной структурой. Примерами могут служить стойкие к разбиению стёкла для сотовых телефонов, обладающие низким коэффициентом теплового расширения стеклянные комфорки для электрических плит, а также стойкие к деформации металлические стёкла. Металлические стёкла также обладают высокой коррозионной стойкостью. Отдельным классом аморфных структур являются полимерные материалы, применяемые при производстве одежды, в автомобилестроении, строительстве и т.д.

Развитие аморфных материалов требует понимания того как их свойства связаны с их структурой, а также того, как процесс их приготовления влияет на их свойства. В этом контексте, центральную роль играет понимание процесса стеклования, т.е., процесса образования аморфных материалов из переохлаждённых жидкостей.

Процесс стеклования интересен не только с точки зрения практических приложений, но и в связи с тем, что в настоящее время по-прежнему не существует общепринятой теории этого процесса. Также, по-прежнему не достигнуто удовлетворительного понимания поведения переохлаждённых жидкостей и жидкостей вообще. В частности, не существует удовлетворительной методики связывающей взаимодействие между частицами, образующими жидкость, со структурными и динамическими свойствами жидкости.

С макроскопической точки зрения, структура неподвижной жидкости не меняется во времени. С микроскопической точки зрения, однако, структура неподвижной жидкости меняется постоянно. Так, каждая частица в жидкости со временем сменит своих ближайших

соседей-частиц на других соседей-частиц. Постоянное изменение структуры жидкости со временем мы будем в дальнейшем называть структурной релаксацией.

В обширной области исследований, изучающей механизм перехода жидкость-стекло, можно условно выделить два направления. Одно направление связано с исследованием механизма диффузии. Этому направлению уделялось основное внимание на протяжении последних двадцати или тридцати лет. В рамках этого диффузионного направления было, в частности, исследовано динамически неоднородное поведение переохлаждённых жидкостей. Другое направление связано с механизмом возрастания вязкости и релаксацией напряжений в переохлаждённых жидкостях и стёклах. В последние годы интерес к этому направлению, по нашему мнению, возрос по сравнению с теми годами, когда более активно разрабатывалось "диффузионное" направление. Как нам представляется, основной причиной такого смещения интересов явился тот факт, что механизм диффузии был во многом исследован, но не привел к результатам, которые можно считать удовлетворительными, понятными и исчерпывающими.

Одним из доминирующих подходов к пониманию поведения жидкостей, переохлаждённых жидкостей и стёкол на протяжении последних 30 лет является теория связанных мод (МСТ -Mode-Coupling Theory) и связанные с ней подходы. Эта теория приводит к системе нелинейных интегро-дифференциальных уравнений способных описывать, в частности, диффузию и релаксацию макроскопического тензора напряжений во времени. В последние 15 лет стало понятно, что МСТ не является удовлетворительной количественной теорией, хотя несомненно, что она вносит очень существенный вклад в качественное понимание происходящих процессов.

Также можно заметить, что развитие интуитивного понимания того, как решения нелинейных интегро-дифференциальных уравнений зависят от начальных условий является очень трудной задачей. Таким образом, удовлетворительной теории стеклования по-прежнему нет и поэтому исследования направленные на понимание поведения переохлаждённых жидкостей продолжают.

Целью нашего проекта являлось исследование связи между вязкостью, структурной релаксацией в жидкости и распространением в жидкости поперечных и продольных волн. Основным методом исследования являлась классическая молекулярная динамика (компьютерное моделирование), позволяющая исследовать связь между макроскопическими свойствами материалов и процессами, происходящими в материалах на атомарном уровне.

Наши результаты показывают, что можно различить два процесса определяющих вязкость на атомарном уровне. Одним процессом является структурная релаксация, т.е., изменение микроскопической структуры жидкости во времени. Другим процессом, определяющим вязкость, является процесс распространения в жидкости поперечных волн. Этот второй процесс связан с существованием в переохлаждённых жидкостях нелокальных долгоживущих вибрационных мод. Наличие вклада в вязкость связанного с распространением поперечных волн однозначно демонстрирует, что вязкость является нелокальной характеристикой жидкостей, с точки зрения атомных масштабов. Согласно полученным результатам, вклады в вязкость от обоих описанных процессов сравнимы друг с другом.

Полученные нами результаты находятся в качественном согласии с результатами полученными в рамках МСТ-подхода. Дальнейшее развитие понимания наших результатов в контексте МСТ может позволить достичь лучшего понимания и количественного описания происходящих в жидкостях процессов, а также лучшего понимания процесса стеклования.

Идея подхода

Исходной точкой для нашего подхода является выражение Грина-Кубо, часто используемое для расчета вязкости при компьютерном моделировании методами молекулярной динамики:

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle \Pi^{xy}(t_0) \Pi^{xy}(t_0+t) \rangle_{t_0} dt \quad (1)$$

В выражении (1) k_B - постоянная Больцмана, T - температура, V - объём системы, $\Pi^{xy}(t)$ - значение xy -компоненты макроскопического тензора напряжений в момент времени t . Угловые скобки в выражении (1) обозначают усреднение по каноническому ансамблю Гиббса. В предположении, что система рассматривается на временах на которых она может считаться эргодичной, вместо усреднения по ансамблю Гиббса обычно рассматривается усреднение по начальным моментам времени, t_0 , что и отражено в формуле (1). Выражение (1) является предельным случаем, который реализуется при флуктуациях в плотности частиц, имеющих нулевую частоту (очень медленные) и нулевое значение волнового вектора (бесконечно

протяжённые). Заметим, что вышеупомянутый предел на флуктуации в плотности частиц не означает автоматически отсутствие флуктуаций в тензоре напряжений.

Макроскопический тензор напряжений может быть переписан в терминах локальных атомных напряжений, обозначаемых ниже через $s_i^{xy} \equiv s_i^{xy}(t)$:

$$\Pi^{xy}(t) = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N s_i^{xy}(t), \quad (2)$$

$$s_i^{xy} \equiv \sum_{j \neq i} \left(\frac{dU_{ab}(r_{ij})}{r_{ij}} \right) \left(\frac{r_{ij}^x r_{ij}^y}{r_{ij}} \right). \quad (3)$$

В выражении (3) потенциал парного взаимодействия между частицами типов a и b описывается функцией $U_{ab}(r_{ij})$. x -компонента радиус-вектора между частицами i и j обозначена через $r_{ij}^x \equiv r_j^x - r_i^x$. Сумма по j в выражении (3) распространяется на все частицы j с которыми частица i взаимодействует.

Используя выражения (2,3), выражение (1) может быть переписано следующим образом:

$$\eta = \eta_{auto} + \eta_{cross} \quad (4)$$

$$\eta_{auto} \equiv \left(\frac{V}{k_B T} \right) \int_0^\infty F_{auto}^{xy}(t) dt \equiv \left(\frac{V}{k_B T} \right) \int_0^\infty \left(s_i^{xy}(t_0) s_i^{xy}(t_0+t) \right)_{t_0, i} dt. \quad (5)$$

$$\eta_{cross} \equiv \left(\frac{V}{k_B T} \right) \int_0^\infty F_{cross}^{xy}(t) dt \equiv \left(\frac{V}{k_B T} \right) \int_0^\infty \int_0^\infty f_{cross}^{xy}(t, r) dt dr. \quad (6)$$

$$f_{cross}^{xy}(t, r) \equiv \left(s_i^{xy}(t_0, \vec{r}_i(t_0)) \sum_{j \neq i} s_j^{xy}(t_0+t, \vec{r}_j) \delta \left(r - \left(\vec{r}_j(t_0) - \vec{r}_i(t_0) \right) \right) \right)_{t_0, i}. \quad (7)$$

Выражения (6,7) означают, что вклад в корреляционную функцию $f_{cross}^{xy}(t, r)$ вносят те пары частиц, которые были на расстоянии r друг от друга в момент времени t_0 .

Рис.1 поясняет смысл корреляций рассматриваемых в формулах (4,5,6,7). В частности, вклад в вязкость описываемый формулой (5) связан с корреляциями атомного напряжения на одной и той же частице в разные моменты времени. В контексте Рис.1, выбранной частицей i

является красная частица. Согласно формуле (5), усреднение должно быть произведено по начальным моментам времени, а также по всем частицам в системе. Формулы (6,7) описывают вклад в вязкость, определяемый корреляциями атомных напряжений на разных частицах в разные моменты времени. Так, как показано на Рис. 1, вклад в корреляционную функцию $f_{cross}^{xy}(t, r)$ вносят те частицы (показаны на Рис.1 зелёным цветом), которые в момент времени t_0 находились на расстоянии r от выбранной красной частицы. При этом, конечно, подразумевается усреднение по всем частицам в системе (в качестве красных частиц), а также по начальным моментам времени t_0 .

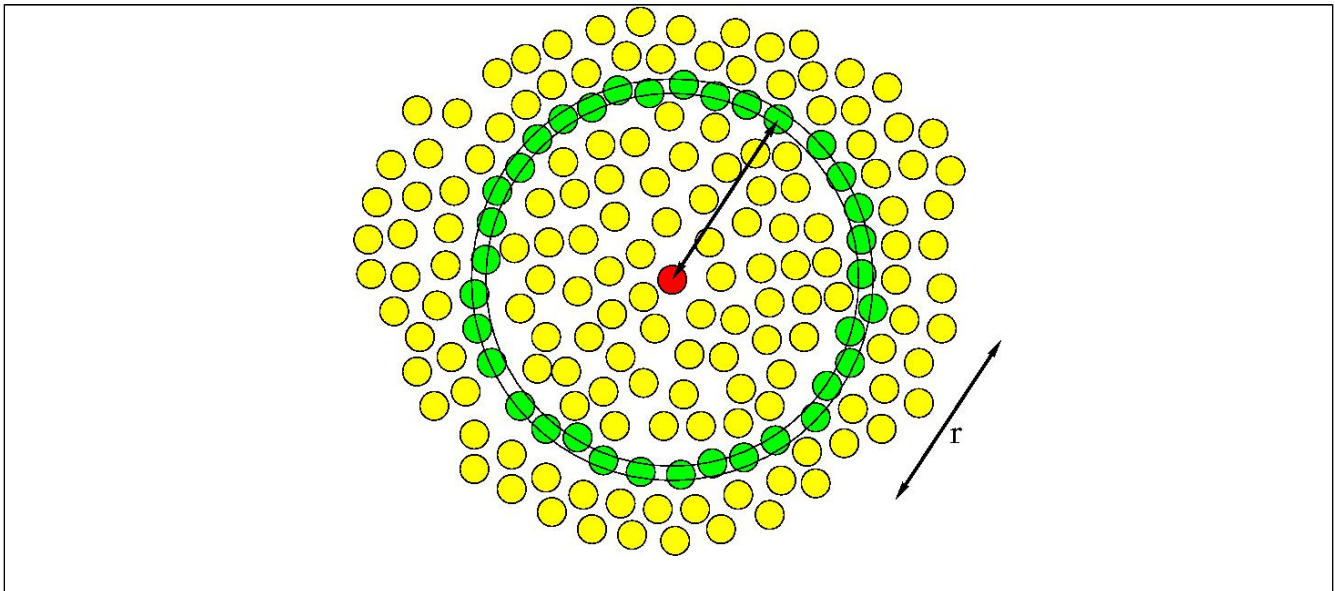


Рис.1. Формула (5) в тексте описывает вклад в вязкость обусловленный корреляциями атомных стрессов на одной и той же частице, но в разные моменты времени. Эта частица условно обозначена красным цветом на рисунке. Формулы (6,7) в тексте описывают вклад в вязкость обусловленный корреляциями в атомных стрессах между частицами разделёнными заданным расстоянием в начальный момент времени. Для условно выбранной частицы (красной), частицы вносящие вклад в корреляционную функцию, соответствующую заданному расстоянию, обозначены зелёным цветом.

Синописис полученных результатов

В вышеупомянутой статье было получено несколько значительных результатов. Наиболее важным из них, с нашей точки зрения, является демонстрация того, что можно утверждать, что есть три процесса определяющих вязкость.

1) Один процесс связан с распадом корреляционных функций (5,6,7) на временах сравнимых с периодом атомных Эйнштейновских осцилляций в твёрдых телах. Это время также приблизительно соответствует обратному значению Дебаевской частоты для твёрдых тел. Наши результаты показывают, что вклад в вязкость от этого процесса связан с обеими корреляционными функциями, т.е., с корреляционной функцией (5) и корреляционной функцией (6,7).

2) Второй процесс связан с распространением и распадом поперечных волн в жидкостях. Это время также должно быть связано с распределением времен жизни колебательных мод в жидкостях. Наши результаты показывают, что вклад в вязкость связанный с распространением в жидкости поперечных волн практически полностью учитывается корреляционной функцией (6,7), описывающей корреляции между атомными напряжениями на различных частицах. Неожиданным результатом связанным с процессом распространения поперечных волн является демонстрация того, что поперечные колебательные моды продолжают вносить вклад в вязкость на временах в тысячи раз превосходящих период Эйнштейновских осцилляций. За эти долгие времена поперечные волны распространяются на очень значительные расстояния, по сравнению с межатомными расстояниями. Таким образом, наши результаты показывают, что вязкость является принципиально нелокальной характеристикой жидкостей, т.е., вязкость жидкостей определяется не только процессами происходящими на межатомных расстояниях, но также процессами чьи масштабы значительно превосходят межатомные расстояния.

3) Третий процесс связан с непрерывным изменением микроскопической структуры жидкости во времени, т.е., со структурной релаксацией. Результаты показывают, что вклад в вязкость от процесса структурной релаксации практически полностью учитывается автокорреляционной функцией (5). Это не означает, что структурная релаксация никак не выражена в корреляционной функции (6,7), описывающей корреляции атомных напряжений между различными частицами. Напротив, структурная релаксация чётко выражена в

корреляционной функции (6,7). Однако, суммарный вклад в вязкость от структурной релаксации представленной в корреляционной функции (6,7) практически нулевой.

Некоторые методические детали

В наших исследованиях мы использовали бинарную модель точечных частиц, взаимодействующих через потенциалы отталкивания зависящие от расстояния обратно пропорционально 12 степени расстояния, т.е., $\phi_{ab}(r) = \epsilon_{ab}(\sigma_{ab}/r)^{12}$, где индексы a и b обозначают типы частиц. Эта модель была специально разработана (не нами) для изучения поведения жидкостей при значительной степени переохлаждения. Обычные жидкости часто кристаллизуются при переохлаждении, т.е., при охлаждении ниже температуры кристаллизации. Поэтому, целью, при разработке рассматриваемой модели, являлось получение системы не кристаллизующейся даже при значительной степени переохлаждения. Модель изучалась методами классического компьютерного моделирования при периодических граничных условиях. Используя параметры потенциалов и массы частиц можно определить характерное время, τ , в единицах которого мы будем в дальнейшем измерять время.

Некоторые результаты

Рис.2 показывает как корреляционные функции $F_{auto}^{xy}(t)$ и $F_{cross}^{xy}(t)$, определяемые формулами (5,6,7), зависят от времени при весьма значительной степени переохлаждения жидкости. Представленные данные были получены на системе состоящей из 5324 частиц, находящихся в кубическом ящике с длиной ребра $(L/\sigma) < 18.81$. При расчётах были применены периодические граничные условия.

При рассмотрении Рис.2 необходимо обратить внимание на следующие детали. Во первых, на Рис.2 применён логарифмический масштаб на абсциссе, т.е., на оси времени. Далее, необходимо обратить внимание на то, что обе корреляционные функции претерпевают значительный распад на коротких временах, т.е., на временах $(t/\tau) < 0.2$. Время $(t/\tau) \approx 0.2$ приблизительно соответствует периоду Эйнштейновских осцилляций или обратной Дебаевской

частоте. Таким образом, распад корреляционных функций на коротких временах обусловлен осцилляциями частиц вблизи временных равновесных положений, определяемых ближайшим окружением частиц. На временах $(t/\tau) > 0.2$ распад корреляционных функций происходит очень медленно. Заметим, что максимальное время для которых были рассчитали корреляционные функции соответствует 30000 (30 тысячам) периодов атомных осцилляций.

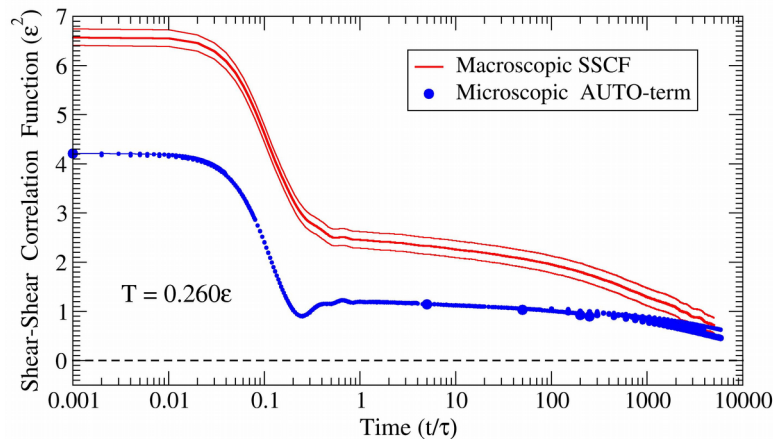


Рис.2. Синяя кривая показывает зависимость от времени автокорреляционной функции атомных напряжений (5). Красная кривая показывает зависимость от времени полной корреляционной функции, являющейся суммой корреляционных функций (5) и (6,7). Таким образом, разница между красной и синей кривыми определяется корреляционной функцией (6,7).

Следующая тонкость связанная Рис.2 заключается в том, что моделируемая жидкость по-прежнему не пришла в полностью равновесное состояние после охлаждения из состояния с более высокой температурой. Эта ситуация связана с тем, что время установления температурного равновесия настолько велико, что его практически невозможно промоделировать (рассматриваемая температура близка пограничной, с точки зрения возможности моделирования равновесного состояния). С этим связано расщепление синей кривой на больших временах. На самом деле, на Рис.2 представлено несколько синих кривых, отличающихся друг от друга предварительным временем релаксации, т.е., временем релаксации предшествующим набору данных для построения кривых. В частности, данные для синей кривой, распадающейся медленнее на больших временах, были собраны после существенного интервала времени после того как были собраны данные для синей кривой, распадающейся

быстрее на больших временах. Таким образом, чем больше предварительное время релаксации, тем медленнее распадается корреляционная функция описывающая релаксацию. Данные для красной кривой были собраны практически одновременно с данными для быстрее-распадающейся синей кривой. Если бы данные для красной кривой были собраны позже, то красная корреляционная функция на больших временах распадалась несколько медленнее. Таким образом, к поведению кривых на очень больших временах необходимо относиться критически, имея в виду, что система по-прежнему не достигла состояния полного термодинамического равновесия.

Наконец, заметим, что из Рис.2 следует, что даже на очень больших временах поведение полной корреляционной функции, показанной красным, определяется поведением как автокорреляционной функции (5) (синяя кривая) так и поведением нелокальной корреляционной функции (6,7), являющейся разностью между красной и синей кривыми.

Далее, чтобы продемонстрировать связь между вязкостью и структурной релаксацией, а также связь между вязкостью и распространяющимися поперечными волнами, мы рассматриваем более детально структуру корреляционной функции $f_{cross}^{xy}(t, r)$, определяемой выражениями (6,7). Как следует из формул (4,5,6,7), поведение корреляционной функции $f_{cross}^{xy}(t, r)$ определяет значение разности между красной и синими кривыми на Рис.2.

Поскольку изучаемая система содержит два типа частиц, т.е., частицы типов “А” и “В”, то можно отдельно рассматривать корреляционные функции между частицами типов (“А” и “А”), (“А” и “В”) и (“В” и “В”), т.е., корреляционные функции типов “АА”, “АВ” и “ВВ”.

Рис.3 показывает зависимость корреляционных функций $f_{cross}^{xy}(t, r)$, типов “АА” и “ВВ” от расстояния, r , для некоторых выбранных значений времени, (t/τ) . Корреляционная функция типа “АВ” не показана, но она качественно схожа с показанными корреляционными функциями.

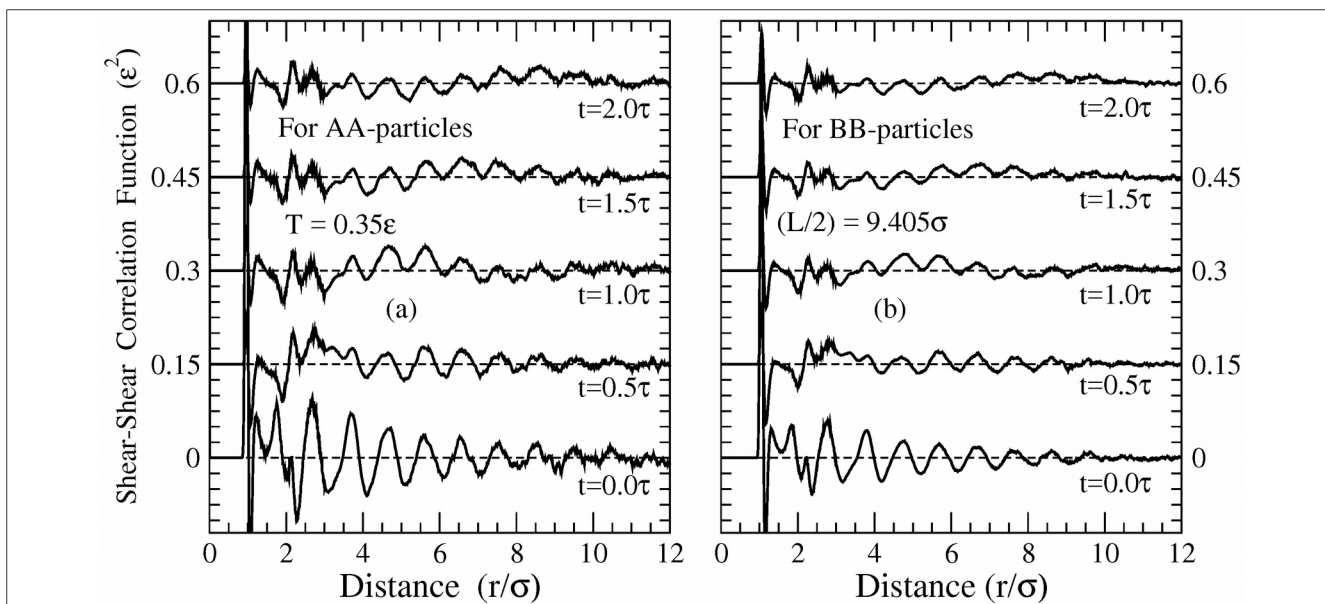


Рис. 3. Зависимость сдвиговых корреляционных функций типов “AA” и “BB” от расстояния, (r/σ) , для некоторых выбранных моментов времени, (t/τ) . Кривые соответствующие разным временам были смещены вдоль оси ординат для удобства представления данных. Каждая из представленных кривых, если бы смещение не было применено, осциллировала бы вблизи нулевого значения.

Заметим, что максимальное время, $(t/\tau)=2$, для которого представлены кривые на этом рисунке, во много раз меньше чем максимальное время для которого были посчитаны корреляционные кривые показанные на Рис.2. Представленные данные были получены на системе состоящей из 5324 частиц, находящихся в кубическом ящике с длиной ребра $(L/\sigma) < 18.81$. При расчётах были применены периодические граничные условия.

Наличие осцилляций в представленных кривых отражает наличие некоторого структурного порядка в жидкости. В частности, можно говорить о первых, вторых, третьих и т.д. координационных оболочках частиц. Так, первая координационная оболочка соответствует острому и высокому пику при $(r/\sigma) \approx 1.0$. При этом необходимо помнить, что показанные кривые были получены путем усреднения корреляций атомных напряжений по очень многим “центральной” частицам i . При сравнении кривой соответствующей времени $(t/\tau)=0$ с кривой соответствующей времени $(t/\tau)=0.5$ можно заметить уменьшение амплитуды структурных

осцилляций. Согласно формулам (5,6,7) это уменьшение определяется тем, что атомные напряжения на частицах меняются со временем и, таким образом, жидкость с увеличением времени t “забывает” о своей структуре в начальный момент времени t_0 . Кривые на Рис.3. соответствуют более высокой температуре, $(T/\epsilon)=0.35$, чем кривые на Рис.2, $(T/\epsilon)=0.26$. Однако на малых временах, $(t/\tau)\lesssim 0.5$, качественные различия в поведении систем не наблюдаются. Как было отмечено при описании Рис.2, времена $(t/\tau)\lesssim 0.5$ включают в себя интервал времени, $(t/\tau)\lesssim 0.2$, в течении которого происходит быстрый начальный распад корреляционных функций. Далее, в кривых представленных на Рис.3 можно заметить, что на временах $(t/\tau)>0.5$ амплитуда структурных осцилляций уменьшается существенно медленнее чем она уменьшалась на временах $(t/\tau)\lesssim 0.5$. Это замедление “структурной релаксации” коррелирует с медленным распадом корреляционных функций представленных на Рис. 2 на временах $(t/\tau)>0.5$. Заметим также, что вполне естественно ожидать, что скорость распада корреляционной функции $F_{auto}^{xy}(t)$, определяемой формулой (5), должна примерно соответствовать скорости распада структурных осцилляций в корреляционной функции.

Наконец, при рассмотрении кривых представленных на Рис.3, обратим внимание на некоторые интервалы расстояний в которых структурные осцилляции смещены вверх или вниз по отношению к среднему значению. Для некоторых кривых в левой части Рис.3, т.е., для кривых представляющих поведение “AA”-корреляционных функций эти интервалы значений следующие. Кривая соответствующая $(t/\tau)=0.5$ демонстрирует смещение вверх (положительное смещение) в интервале расстояний $(r/\sigma)\in(2.0:4.0)$. Кривая соответствующая $(t/\tau)=1.0$ демонстрирует негативное смещение в интервале расстояний $(r/\sigma)\in(2.0:4.0)$ и позитивное смещение в интервале $(r/\sigma)\in(4.0:7.0)$. Кривая соответствующая $(t/\tau)=1.5$ демонстрирует негативное смещение в интервале расстояний $(r/\sigma)\in(3.0:5.0)$ и позитивное смещение в интервале $(r/\sigma)\in(5.0:8.0)$. Кривая соответствующая $(t/\tau)=2.0$ демонстрирует негативное смещение в интервале расстояний $(r/\sigma)\in(3.5:7.0)$ и позитивное смещение в интервале $(r/\sigma)\in(7.0:10.0)$. Как следует из рассмотрения следующего Рис.4, эти позитивные и

негативные смещения соответствуют распространяющейся волне сдвига (волновому пакету распространяющихся волн сдвига). При этом, положительные смещения соответствуют фронту волны, а негативные смещения соответствуют её хвосту.

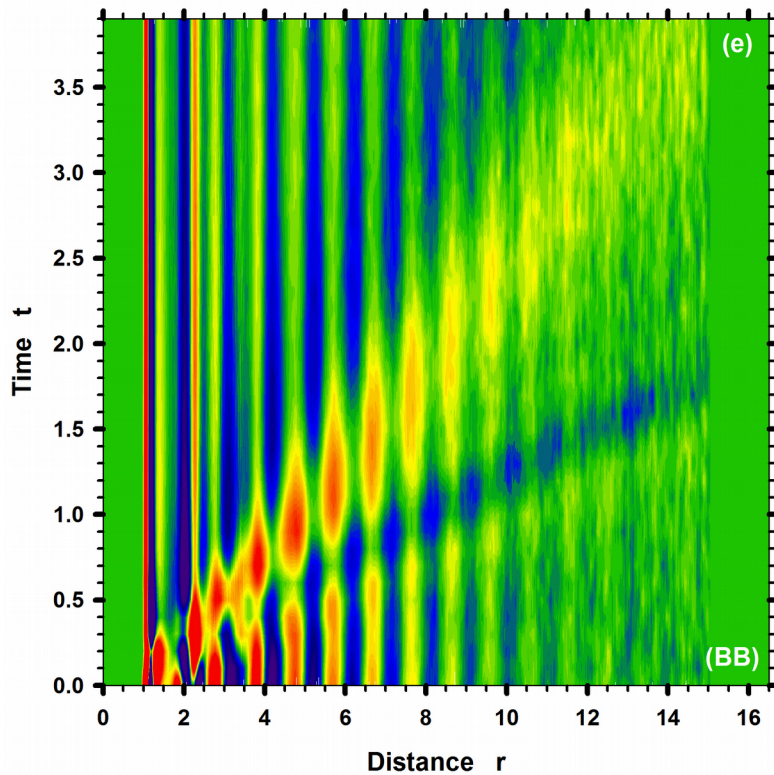


Рис.4. Зависимость $f_{cross}^{xy}(t, r)$ типа “BB” от времени, (t/τ) (на оси ординат), и от расстояния, (r/σ) (на оси абсцисс). Значения функции $f_{cross}^{xy}(t, r)$ показаны цветом. Наибольшие положительные значения $f_{cross}^{xy}(t, r)$ показаны красным, а наименьшие негативные значения показаны синим. Приблизительно нулевые значения $f_{cross}^{xy}(t, r)$ показаны зелёным. Конус положительной интенсивности, достигающий расстояния $(r/\sigma) \approx 9.5$ при времени $(t/\tau) \approx 2.2$, соответствует фронту волны сдвига. Конус положительной интенсивности, достигающий расстояния $(r/\sigma) \approx 9.5$ при времени $(t/\tau) \approx 0.8$, соответствует фронту продольной волны.

Рис. 4 показывает двухмерный график функции $f_{cross}^{xy}(t,r)$ рассчитанный на системе состоящей из 65000 частиц, находящихся в кубическом ящике со стороной $(L/\sigma)=42.8$ с периодическими граничными условиями. Максимальное расстояние до которого рассчитывалась корреляционная функция представленная на рисунке $(r/\sigma)=15.0$. Заметьте, что максимальное время представленное на Рис.4 существенно меньше чем максимальные времена рассматриваемые на Рис.2.

Вертикальные полосы, наблюдаемые на Рис.4, соответствуют структурным осцилляциям, которые уже обсуждались в контексте Рис.3. Конусы положительной интенсивности на Рис.4 соответствуют распространяющимся поперечным и продольным волнам. Конус позитивной интенсивности, соответствующий распространяющейся волне сдвига на Рис.4, выражен участками позитивных смещений на Рис.3. Наблюдение продольной волны в поперечной корреляционной функции должно являться следствием эффекта Пуассона и соответственно величина этого влияния должна определяться коэффициентом Пуассона.

Для понимания связи между конусами положительной интенсивности на Рис.4 и распространяющимися волнами имеет смысл провести параллель с принципом Гюйгенса-Френеля, согласно которому плоские световые волны могут рассматриваться как сумма сферических волн, испускаемых каждой точкой фронта плоской волны. По сути, на Рис.4 ситуация показана с точки зрения одной выбранной частицы, т.е., показана одна сферическая волна. Так как каждая частица является источником волн, то с точки зрения стороннего наблюдателя в жидкости присутствует некий спектр колебаний. Колебательный спектр в аморфных материалах и жидкостях не является набором Дебаевских плоских волн. Здесь мы не будем обсуждать эту ситуацию более детально, но автор этого отчета ранее опубликовал отдельную статью по этому вопросу.

Как следует из формул (6,7), интегрирование корреляционной функции представленной на Рис.4 по расстоянию и времени определяет вклад в вязкость от корреляций атомных напряжений на разных частицах типа “В”, т.е., нелокальный вклад в вязкость от сдвиговой корреляционной функции типа “ВВ”. Чтобы определить полный вклад в вязкость от нелокальных корреляций необходимо проинтегрировать полную корреляционную, определяемую вкладом всех пар частиц.

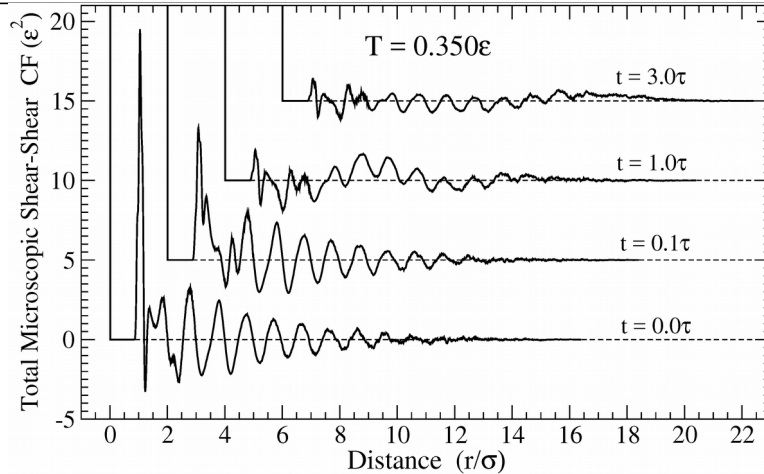


Рис.5. Зависимость от расстояния, (r/σ) , полной корреляционной функции сдвиговых атомных напряжений $f_{cross}^{xy}(t,r)$ для некоторых (небольших) значений времени, (t/τ) . Показанные корреляционные функции являются суммами частичных корреляционных функций типов “АА”, “АВ”, и “ВВ”. В кривых, для $(t/\tau)=1.0$ и $(t/\tau)=3.0$, можно заметить позитивные и негативные смещения в некоторых интервалах расстояний. Эти смещения являются волнами сдвига.

Рис.5 показывает полные корреляционные функции сдвига, являющиеся суммой частичных корреляционных функций типов “АА”, “АВ” и “ВВ”. Интегрирование этих корреляционных функций по расстоянию, согласно формулам (4,5,6,7), представляет из себя вклад в вязкость от времён при которых эти корреляционные функции были рассчитаны. Заметьте, что на представленном рисунке авто-корреляционная функция, $F_{auto}^{xy}(t)$, определяемая выражением (5), не может быть показана поскольку её вклад соответствует нулевым расстояниям, т.е., имеет характер $\delta(r)$ -функции. Данные показанные на Рис.5 были получены на системе состоящей из 5324 частиц, находящихся в кубическом ящике с длиной ребра $(L/\sigma)<18.81$. При расчётах были применены периодические граничные условия.

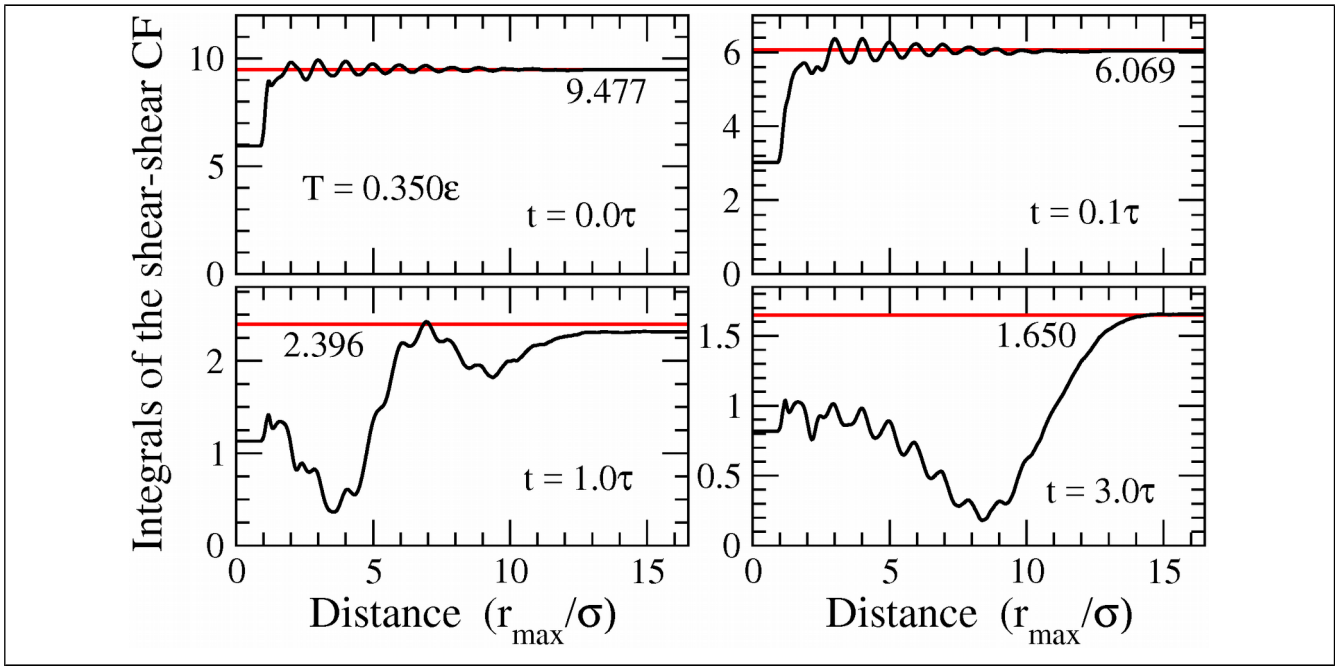


Рис.6. Зависимость интегралов по расстоянию от корреляционных функций, представленных на Рис.5, от верхнего предела интегрирования, (R_{max}/σ) . Значение интеграла при нулевом расстоянии соответствует вкладу от авто-корреляционной функции, $F_{auto}^{xy}(t)$, определяемой формулой (5). Это значение для каждого момента времени соответствует значению синей кривой, представленной на Рис.2 (хотя прямого соответствия нет, поскольку данные для Рис.2 и Рис.5,6 были получены при разных температурах). Предел достигаемый после интегрирования по всем расстояниям соответствует полному вкладу в вязкость от рассматриваемого значения времени. Этот предел качественно соответствует красной кривой на Рис.2.

Рис.6 показывает как интегралы по расстоянию от корреляционных функций, представленных на Рис.5 зависят от верхнего предела интегрирования (R_{max}/σ) . Обратим внимание на интеграл от корреляционной кривой соответствующей времени $(t/\tau)=0$. Значение этого интеграла на нулевом расстоянии определяется вкладом от авто-корреляционной функции (5). Резкое возрастание этого интеграла в интервале расстояний $(r/\sigma) \in (1.0:2.0)$ определяется вкладом от первой координационной оболочки частицы в нулевой момент времени. Заметим следующий важный момент, полный вклад в вязкость от расстояний

$(r/\sigma) > 2.0$ по сути нулевой, хотя осцилляции во вкладе в вязкость, связанные с $(r/\sigma) > 2.0$, присутствуют. Интеграл от корреляционной функции, соответствующей времени $(t/\tau) = 0.1$, отличается от кривой, соответствующей $(t/\tau) = 0$, значительным уменьшением вклада от автокорреляционной функции. Заметим, что вклад от первой координационной оболочки меняется менее значительно, хотя этот вклад размазывается по расстояниям. В интервале времени $(t/\tau) = (0.0:0.1)$ происходит “рождение” поперечной волны. Сравнение кривых соответствующих времени $(t/\tau) = 1.0$ на Рис.5,6 с Рис.4 показывает, что значительные изменения кривой на Рис.6 при $(r/\sigma) > 1.0$ в основном определяется распространяющейся поперечной волной, хотя убывание с последующим возрастанием в интервале расстояний $(r/\sigma) \in (7.0:13.0)$ определяется влиянием продольной волны на поперечную корреляционную функцию. Сравнение кривых соответствующих $(t/\tau) = 3.0$ показывает, что вклад в вязкость на больших временах и расстояниях по-прежнему определяется вкладом от распространяющихся поперечных волн.

Таким образом, мы продемонстрировали, что можно различить два вклада в вязкость. Один вклад определяется изменением структуры жидкости во времени, т.е., структурной релаксацией, а другой вклад определяется механизмом распространения и затухания поперечных волн.

Более детальное изложение полученных результатов можно найти в публикации упомянутой в начале этого отчёта.

Заключение и возможные дальнейшие исследования.

Основным результатом проделанной работы является убедительная демонстрация того, что можно различить два вклада в механизм возникновения вязкости. Один вклад определяется изменением структуры жидкости во времени, т.е., структурной релаксацией, а другой вклад определяется механизмом распространения и затухания поперечных волн. В работе также были получены другие значимые результаты, обсуждаемые в упомянутой публикации.

Полученные нами результаты находятся в качественном согласии с некоторыми результатами полученными в контексте теории связанных мод (МСТ). Более детальное

количественное сравнение полученных нами результатов с МСТ (и относящимся к ней подходам) является очень важной задачей. К сожалению, эта задача весьма сложная и она потребует весьма значительных усилий.

Используя развитые в проделанной работе подходы, можно исследовать более сложные жидкие системы с целью сравнения поведения различных систем. Это направление может углубить понимание процесса возникновения вязкости.

При исследовании процессов связанных с механизмом возникновения вязкости, помимо исследований корреляций между атомными напряжениями, можно также исследовать корреляции между потоками импульсов частиц. Этот подход может открыть новые детали происходящих процессов, а также сблизить наши результаты с подходами развитыми в теории связанных мод.

Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Использование кластера позволило очень существенно сократить время расчётов. Некоторые из проведённых расчётов были бы невозможны без использования параллелизации. В частности, это касается расчётов на системе содержащей почти миллион частиц.

Перечень публикаций, содержащих результаты работы

- 1) V.A. Levashov,
Contribution to viscosity from the structural relaxation via the atomic scale Green- Kubo stress correlation function,
The Journal of Chemical Physics 147, 184502 (2017); <https://doi.org/10.1063/1.4991310>
- 2) V.A. Levashov,
Crystalline structures of particles interacting through the harmonic-repulsive pair potential,
The Journal of Chemical Physics **147**, 114503 (2017); [https://doi: 10.1063/1.5002536](https://doi.org/10.1063/1.5002536)
- 3) K.A. Lokshin, V.A. Levashov and M.V. Lobanov,
A new cubic $Ia\bar{3}d$ crystal structure observed in a model single component system by molecular dynamics simulation, *Zeitschrift für Kristallographie* DOI 10.1515/zkri-2017-2066

**Ваши впечатления от работы вычислительной системы и деятельности ИВЦ
НГУ, а также Ваши предложения по их совершенствованию.**

Вычислительная система работает стабильно. Специальных предложений по совершенствованию системы нет.