

**Р.М.Хуснутдинов, Р.М.Юльметьев,
В.Ю.Шурыгин, Р.Н.Ильина**

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ ЖИДКОГО АЛЮМИНИЯ: КОЭФФИЦИЕНТ САМОДИФФУЗИИ

Изучаются диффузионные процессы в жидком алюминии вблизи точки плавления. Вычислена автокорреляционная функция скорости частиц и коэффициент самодиффузии на основе компьютерного моделирования методом молекулярной динамики. Полученное значение для коэффициента самодиффузии хорошо согласуется с результатами молекулярно-динамических исследований других авторов. На основе теоретико-функциональной техники проекционных операторов Цванцига-Мори и самосогласованного подхода получено выражение для коэффициента самодиффузии. Результаты теоретических расчетов для спектральной плотности автокорреляционной функции скорости частиц находятся в удовлетворительном согласии с данными компьютерного моделирования молекулярной динамики.

Введение

Диффузия представляет собой неравновесный процесс, вызываемый молекулярным тепловым движением и приводящий к установлению равновесного распределения концентраций внутри фаз. В результате диффузии происходит выравнивание химических потенциалов компонентов смеси. Диффузия – это частный случай переноса явлений и относится к явлениям массопереноса. Она является одним из наиболее общих кинетических процессов, присущих газам, жидкостям и твердым телам, протекающих в них с различной скоростью. Диффундировать могут также взвешенные малые частицы посторонних веществ вследствие броуновского движения, а также собственные частицы вещества (самодиффузия). Диффузия – необратимый процесс, один из источников диссипации энергии в системе.

Кинетическая теория диффузии в жидкостях значительно сложнее, чем в газах. В жидкостях среднее расстояние между молекулами того же порядка, что и радиус сил взаимодействия между ними, и силы взаимодействия не столь малы, как в газах. Понятие свободного пробега для жидкостей теряет смысл, и для них трудно построить достаточно обоснованное кинетическое уравнение. Теория диффузии в жидкостях (как и другие явления переноса) развивалась в двух направлениях.

В теориях первого типа предполагается существование в жидкости ближнего порядка, а процесс диффузии определяется скачками молекул из "оседлых" состояний в соседние вакантные состояния, что связано с предопределением потенциального барьера [1].

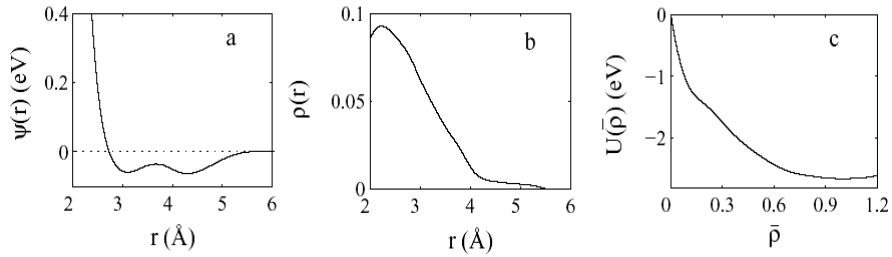


Рис. 1. Потенциал межчастичного взаимодействия жидкого алюминия [3, 4]

Другой способ вычисления коэффициента диффузии в жидкостях связан с нахождением временных корреляционных функций (ВКФ). Идея метода основана на гипотезе Онсагера: эволюция неравновесного состояния системы не зависит от того, оказалась она в этом состоянии под действием внешних возмущений или в результате флуктуации. Современные способы вычисления коэффициента диффузии в жидкостях, как правило, связаны с изучением временных корреляционных функций скорости частиц. Дело в том, что данный коэффициент связан с ВКФ скорости теплового движения частиц с помощью формулы Кубо-Грина [2].

Детали компьютерного моделирования

Нами выполнено компьютерное моделирование методом молекулярной динамики для жидкого алюминия вблизи точки плавления при температуре $T=1000$ К. Моделируемая система с числовой плотностью $n=0.052763$ Å^{-3} состоит из $N=4000$ частиц, находящаяся в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. В качестве потенциала взаимодействия частиц был взят "клеевой" потенциал [3, 4]:

$$E = E_{pair} + E_{glue} = \sum_{i<j} \psi(r_{ij}) + \sum_i U(\bar{\rho}_i), \quad (1)$$

где $\psi(r)$ – короткодействующий парный потенциал, $U(\bar{\rho})$ – многочастичная "клеевая" функция, а функция $\bar{\rho}_i$ определяется как

$$\bar{\rho}_i = \sum_j \rho_{ij}. \quad (2)$$

Здесь $\rho(r)$ – функция атомной плотности. Графики функций $\psi(r)$, $\rho(r)$ и $U(\bar{\rho})$ представлены на рис.1.

Обсуждение результатов

Изучение диффузионных процессов, которые наблюдаются в неупорядоченных конденсированных средах, обычно проводится на основе исследования поведения среднеквадратичного смещения частиц

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \right\rangle. \quad (3)$$

При этом по длинно-временному поведению $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ можно найти коэффициент самодиффузии. Отклонение от линейной зависимости на больших временах приводит к аномальной диффузии, которая определяется как [5]

$$K_\gamma \sim \frac{\langle |\Delta r^2(t)| \rangle}{6t^\gamma} \Gamma(1 + \gamma). \quad (4)$$

Здесь K_γ – (обобщенный) коэффициент самодиффузии, γ – показатель аномальной диффузии. Супердиффузия соответствует случаю ($1 < \gamma < 2$), показатель аномальной диффузии γ для субдиффузионных процессов находится в интервале от 0 до 1. Обычная диффузия соответствует случаю $\gamma = 1$, $D \equiv K_\gamma$. Тогда выражение для коэффициента самодиффузии сводится к известному соотношению Эйнштейна [6]

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta r^2(t) \rangle}{6t}. \quad (5)$$

С помощью данного соотношения мы определили коэффициент самодиффузии частиц в жидком алюминии. Результаты наших расчетов и молекулярно-динамических исследований других авторов [7-9] представлены в таблице 1. Из таблицы видно, что наши результаты находятся в хорошем согласии с данными компьютерного моделирования [7-9].

Удобной величиной для теоретического исследования диффузионных процессов в жидкостях является автокорреляционная функция (АКФ) скорости частиц

$$Z(t) = \frac{\langle \vec{v}(t) \vec{v}(0) \rangle}{\langle |\vec{v}(0)|^2 \rangle}. \quad (6)$$

С одной стороны, АКФ скорости частиц на малых временах можно представить в виде следующего разложения:

$$Z(t) = 1 - \frac{1}{2!} I_2 t^2 + \frac{1}{4!} I_4 t^4 - \frac{1}{6!} I_6 t^6 + \frac{1}{8!} I_8 t^8 - \dots, \quad (7)$$

где коэффициенты I_{2m} ($m = 1, 2, 3, 4, \dots$) есть спектральные моменты АКФ $Z(t)$

$$I_{2m} = (-i)^{2m} \left. \frac{d^{2m} Z(t)}{dt^{2m}} \right|_{t=0}. \quad (8)$$

Таблица 1

Коэффициент самодиффузии жидкого алюминия

Метод исследования	Температура T (K)	Коэффициент самодиффузии D ($10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$)
AGV-CMD ^[7]	988	4.12

SGT-CMD ^[7]	970	4.19
TGT-CMD ^[7]	984	4.44
OF-AIMD ^[8]	943	4.9
OF-AIMD ^[8]	1323	10.5
LRT-CMD ^[8]	943	5.8
LRT-CMD ^[8]	1323	11.4
QHNS-CMD ^[8]	933	5.5
KS-AIMD ^[9]	1000	4.9
GP-CMD (наши результаты)	1000	4.16
Теоретические расчеты (15)	1000	10.03

С другой стороны, с помощью теоретико-функциональной техники проекционных операторов Цванцига-Мори [10-13] временную эволюцию АКФ скорости частиц можно представить в виде следующей бесконечной цепочки интегро-дифференциальных немарковских кинетических уравнений

$$\begin{aligned}
\frac{dZ(t)}{dt} &= -\Omega_1^2 \int_0^t d\tau M_1(t-\tau)Z(\tau), \\
\frac{dM_1(t)}{dt} &= -\Omega_2^2 \int_0^t d\tau M_2(t-\tau)M_1(\tau), \\
&\dots\dots, \\
\frac{dM_i(t)}{dt} &= -\Omega_{i+1}^2 \int_0^t d\tau M_{i+1}(t-\tau)M_i(\tau), \quad i = 0, 1, 2, 3, \dots
\end{aligned} \tag{9}$$

Здесь $M_1(t)$, $M_2(t)$, $M_3(t)$, ... – функция памяти соответственно первого, второго, третьего и т.д. порядков. Величины Ω_i^2 – частотные релаксационные параметры i -го порядка, имеющие размерность квадрата частоты. Отметим, что релаксационные параметры Ω_i^2 связаны с четными спектральными моментами I_{2m} следующими соотношениями [14]:

$$\begin{aligned}
\Omega_1^2 &= I_2, \\
\Omega_2^2 &= \frac{I_4}{I_2} - I_2, \\
\Omega_3^2 &= \frac{I_6 I_2 - I_4^2}{I_4 I_2 - I_2^3}, \\
\Omega_4^2 &= \frac{1}{\Omega_1^2 \Omega_2^2 \Omega_3^2} \left\{ I_8 - \Omega_1^2 \left[(\Omega_1^2 + \Omega_2^2)^3 + 2\Omega_2^2 \Omega_3^2 (\Omega_1^2 + \Omega_2^2) + \Omega_2^2 \Omega_3^4 \right] \right\}.
\end{aligned} \tag{10}$$

Решая цепочку уравнений (9) с помощью преобразования Лапласа, можно получить следующее рекуррентное соотношение

$$\tilde{M}_i(z) = \left[z + \Omega_{i+1}^2 \tilde{M}_{i+1}(z) \right]^{-1}. \tag{11}$$

Задача нахождения исходного АКФ скорости частиц обычно сводится к задаче нахождения Лаплас- (Фурье-) образа функции памяти i -го порядка. С помощью самосогласованного подхода, развитого в работах [15, 16], можно получить следующие выражения для действительной части Фурье-образа автокоррелятора скорости частиц:

$$\begin{aligned} \tilde{Z}(\omega) = & \Omega_1^2 \Omega_2^2 \Omega_3^2 \sqrt{4\Omega_4^2 - \omega^2} \left\{ \Omega_1^4 \Omega_3^2 + \omega^2 (-2\Omega_1^2 \Omega_3^4 + \Omega_1^4) \times \right. \\ & \times (\Omega_4^2 - \Omega_1^4 \Omega_3^2 + 2\Omega_1^2 \Omega_2^2 \Omega_4^2 - \Omega_1^2 \Omega_2^2 \Omega_3^2 + \Omega_1^4 \Omega_4^2) + \\ & + \omega^4 (\Omega_3^4 - 2\Omega_1^2 \Omega_4^2 + 2\Omega_1^2 \Omega_3^2 - 2\Omega_2^2 \Omega_4^2 + \Omega_2^2 \Omega_3^2) + \\ & \left. + \omega^6 (\Omega_4^2 - \Omega_3^2) \right\}^{-1} \end{aligned} \quad (12)$$

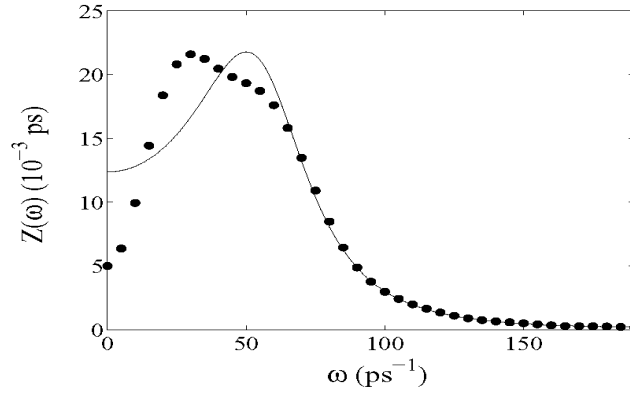


Рис. 2. Частотный спектр авто-корреляционной функции скорости частиц жидкого алюминия

На рис. 2 представлен частотный спектр автокорреляционной функции скорости частиц: сплошная линия – результаты теоретических расчетов, выполненных по формуле (12); сплошные кружочки – результаты компьютерного моделирования молекулярной динамики. Из рисунка видно, что теоретические расчеты находятся в хорошем согласии с молекулярно-динамическими данными лишь в области высоких частот. Некоторое расхождение теории и моделирования наблюдается на низких частотах.

В теории Кубо-Грина [2] коэффициент самодиффузии связан с АКФ скорости теплового движения частиц с помощью известного соотношения

$$D = \frac{k_B T}{m} \int_0^\infty Z(t) dt. \quad (13)$$

Используя соотношения (12), (13) и переходя к пределу $\omega \rightarrow 0$, получим выражение для коэффициента самодиффузии

$$D = \lim_{\omega \rightarrow 0} D(\omega) = 2 \frac{k_B T}{m} \frac{\Omega_2^2 \Omega_4^2}{\Omega_1^2 \Omega_3^2}. \quad (14)$$

Вычисленное значение для коэффициента D представлено в таблице 1, из которой видно, что результаты теоретических расчетов имеют завышенное значение в сравнении с данными компьютерного моделирования молекулярной динамики.

Выводы

Таким образом, проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы:

- коэффициент самодиффузии для жидкого алюминия полученный на основе компьютерного моделирования молекулярной динамики с помощью потенциала межчастичного взаимодействия (1), находится в хорошем согласии с результатами молекулярно-динамических исследований [7-9];
- теоретические и молекулярно-динамические результаты для спектральной плотности автокорреляционной функции скорости находятся в хорошем согласии лишь в области высоких частот;
- на основе теоретико-функциональной техники проекционных операторов Цванцига-Мори и самосогласованного подхода получено выражение для коэффициента самодиффузии. Результаты теоретических расчетов и молекулярно-динамических исследований для коэффициента самодиффузии различаются по значению более чем в два раза.

Настоящая работа поддержана грантом РФФИ №05-02-16639а.

Литература

- [1] Френкель Я.И. // Кинетическая теория жидкостей. М., 1946. С.424.
- [2] Boon J.P., and Yip S. // Molecular Hydrodynamics (McGraw-Hill, New York, 1980).
- [3] Ercolessi F., Parrinello M., and Tosatti E. // Philos. Mag. A. 1988. Vol.58. P.213.
- [4] Ercolessi F. and Adams J.B. // Europhys. Lett. 1994. Vol.26. P.583.
- [5] Metzler R. and Klafter J. // Phys. Rep. 2000. Vol.339. P.1.
- [6] Einstein A. // Ann. Phys. Lpz. 1905. Vol.17. P.549.
- [7] Ebssjo I., Kinell T., and Waller I. // J. Phys. C: Solid St. Phys. 1980. Vol.13. P.1865.
- [8] Gonzalez D.J., Gonzalez L.E., Lopez J.M., and Stott M.J. // Phys. Rev. B. 2002. Vol.65. P.184201.
- [9] Alemany M.M.G., Gallego L.J., Gonzalez D.J. // Phys. Rev. B. 2004. Vol.70. P.134206.
- [10] Mori H. // Prog. Theor. Phys. 1965. Vol.33. P.423.
- [11] Mori H. // Prog. Theor. Phys. 1965. Vol.34. P.765.
- [12] Zwanzig R. // Phys. Rev. 1961. Vol.124. P.983.
- [13] Zwanzig R. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1965. Vol.16. P.67.
- [14] Copley J.R.D. and Lovesey S.W. // Rep. Prog. Phys. 1975. Vol.38. P.461.
- [15] Yulmetyev R.M. // Teor. Mat. Fiz. 1977. Vol.30. P.264.
- [16] Yulmetyev R.M., Mokshin A.V., Hanggi P., and Shurygin V. Yu. // Phys. Rev. E. 2001. Vol.64. P.057101.