

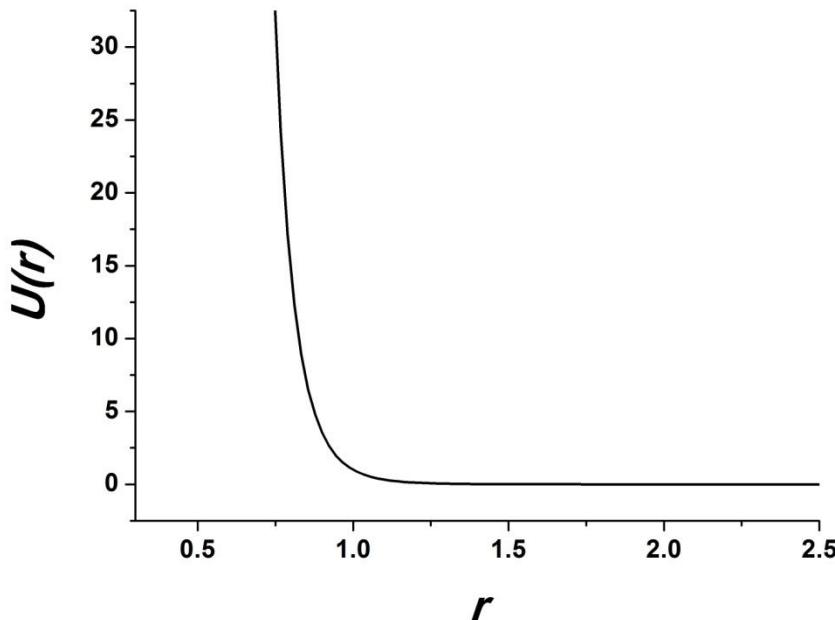


Транспортные коэффициенты системы «мягких» сфер

Ю. Д. Фомин, В.Н. Рыжов, В.В. Бражкин
Институт Физики Высоких Давлений
РАН

Система мягких сфер

$$U(r) = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n$$



Молекулярная динамика

NVE ансамбль

1000 частиц

Шаг по времени – $dt=0.0001$

Термализация – 500 тыс. шагов

Вычисления – 2.5 млн. шагов

Диффузия – по формуле
Эйнштейна

Вязкость – из формулы
Грина - Кубо

Система мягких сфер: скейлинг

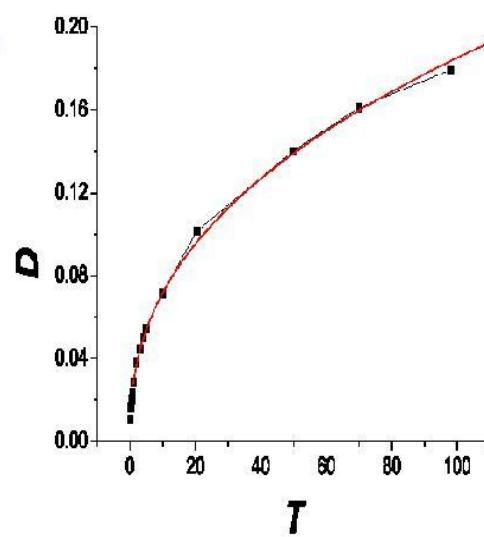
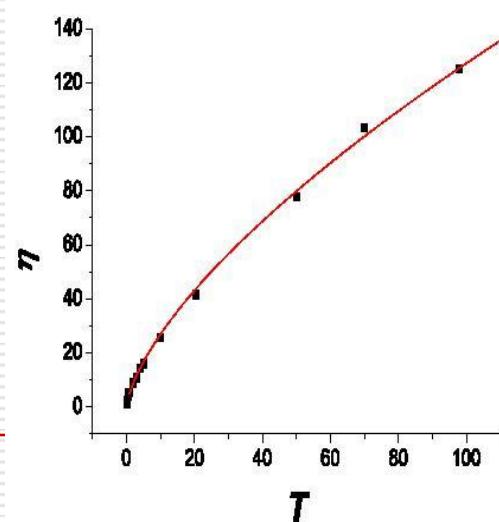
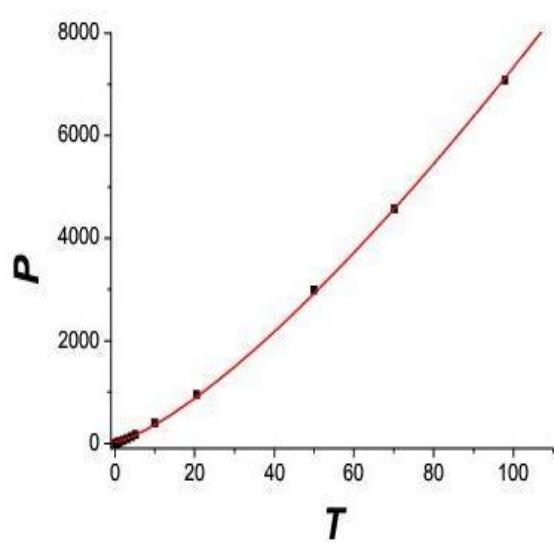
В. В. Жаховский, ЖЭТФ, 105, 1615 (1994)

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial U}{dq_i}$$

$$K(a \cdot p_i) = a^2 K(p_i)$$

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial K}{dq_i}$$

$$\begin{aligned} q_i' &= aq_i \\ p_i' &= bp_i \\ t' &= ct \end{aligned} \Rightarrow \begin{aligned} b^2 &= a^s \\ c^2 &= a^{2-s} \end{aligned}$$



$$V = a^3 V_0$$

$$P = \frac{NT}{V} - \frac{1}{3V} \left\langle \sum q_i \frac{\partial U}{\partial q_i} \right\rangle \Rightarrow$$

$$P = P_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1-3/s}$$

$$D = \frac{1}{3} \int \langle \vec{v}(t) \vec{v}(0) \rangle dt \quad D = D_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1/2+1/s}$$

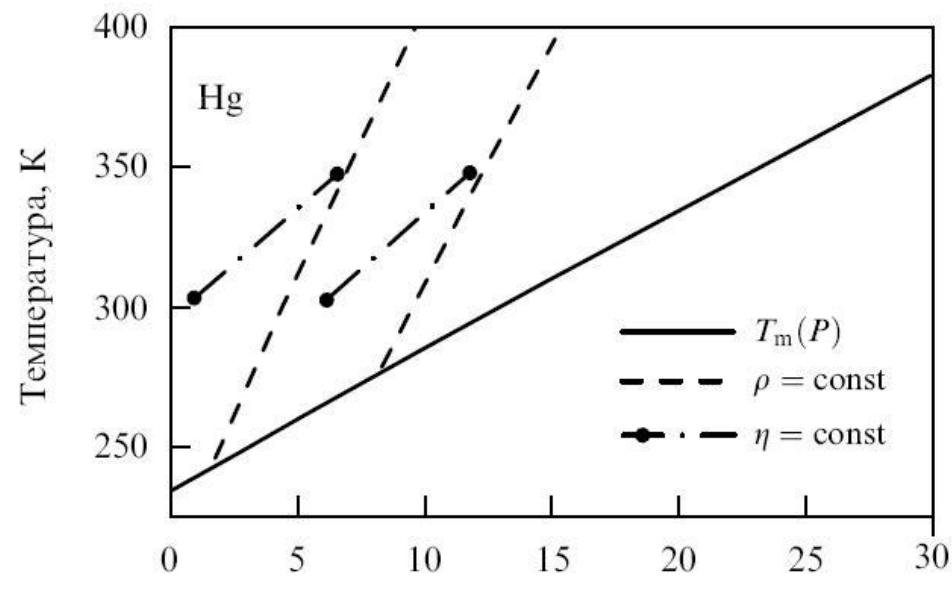
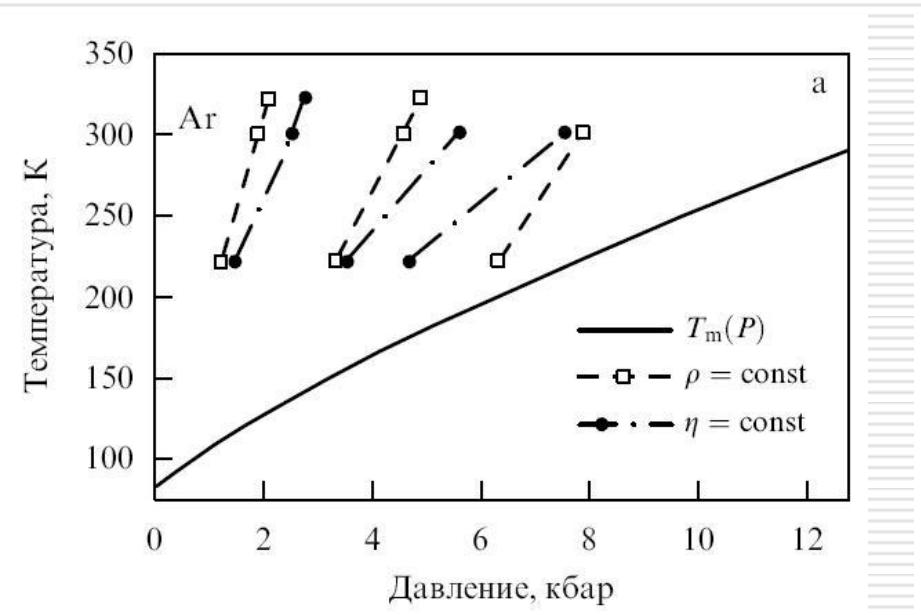
$$P \propto T^{\frac{1}{4}}$$

$$\eta \propto T^{\frac{2}{3}}$$

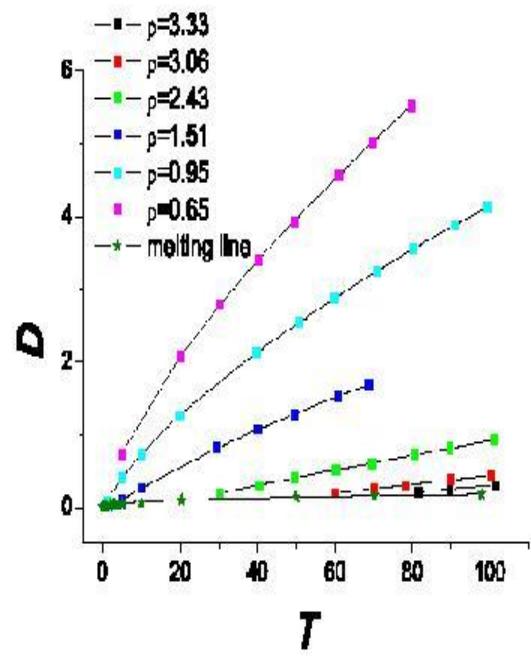
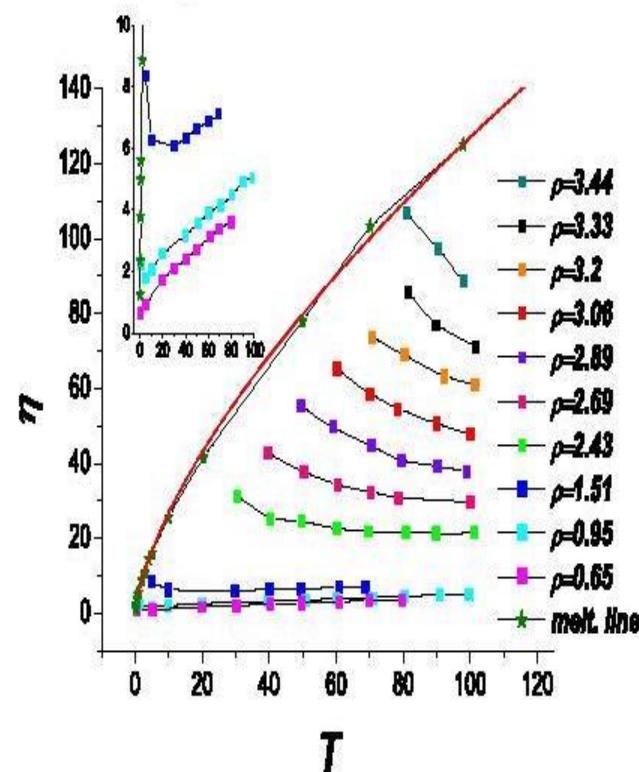
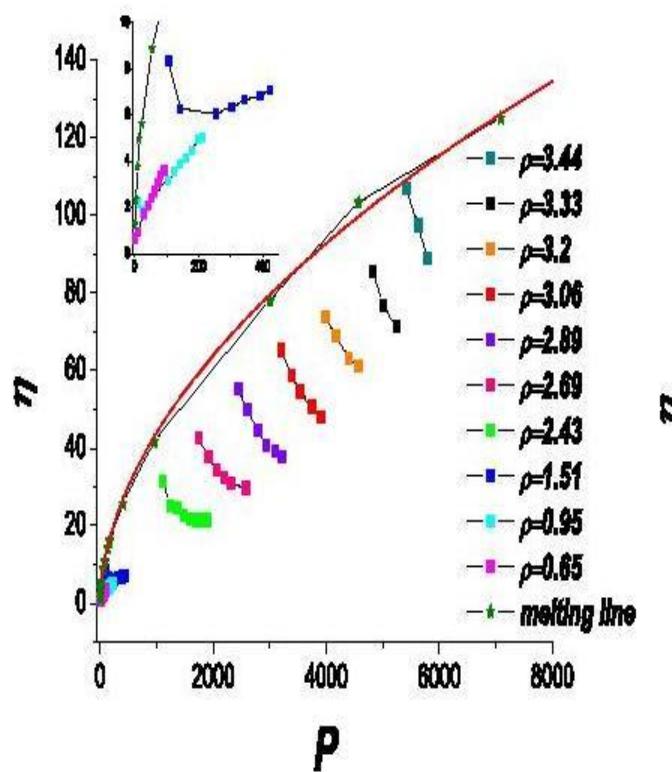
$$D \propto T^{\frac{5}{12}}$$

Кривые постоянной вязкости

- Вязкость постоянна вдоль **изохор** (Bridgman)
- Вязкость постоянна вдоль **кривой плавления** (Poirier)



Транспортные коэффициенты мягких сфер

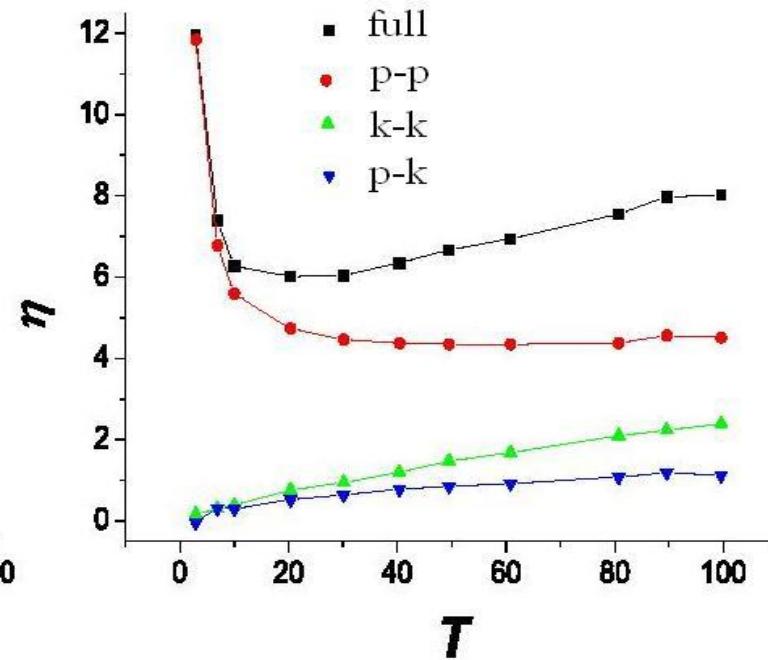
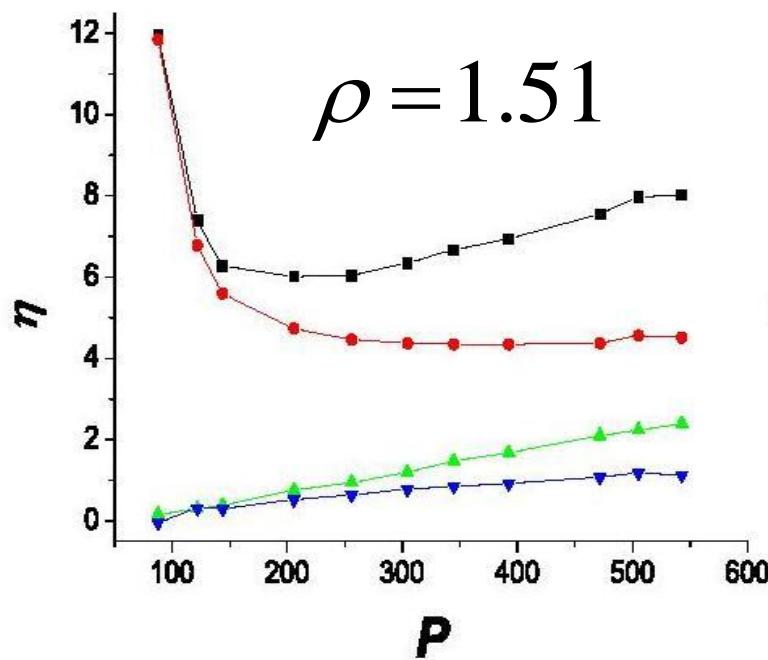


Вязкость: различные вклады

$$\eta = \frac{1}{V k_B T} \int_0^\infty \langle \sigma_{xy}(0) \cdot \sigma_{xy}(t) \rangle dt$$

$$\sigma_{xy} = \sum_{i=1}^N \left[m_i v_{x,i} v_{y,i} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} x_{ij} F(r_{ij}) \right] = \sigma^k_{xy} + \sigma^p_{xy}$$

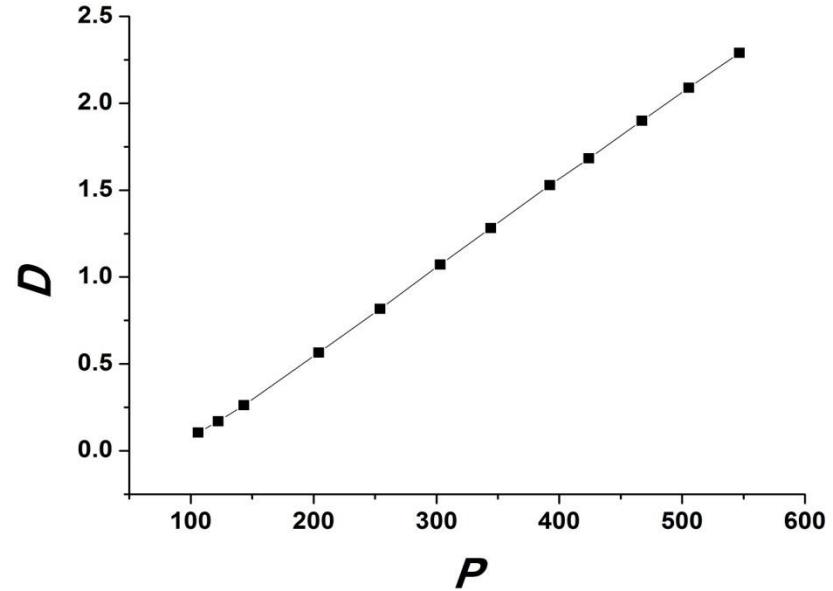
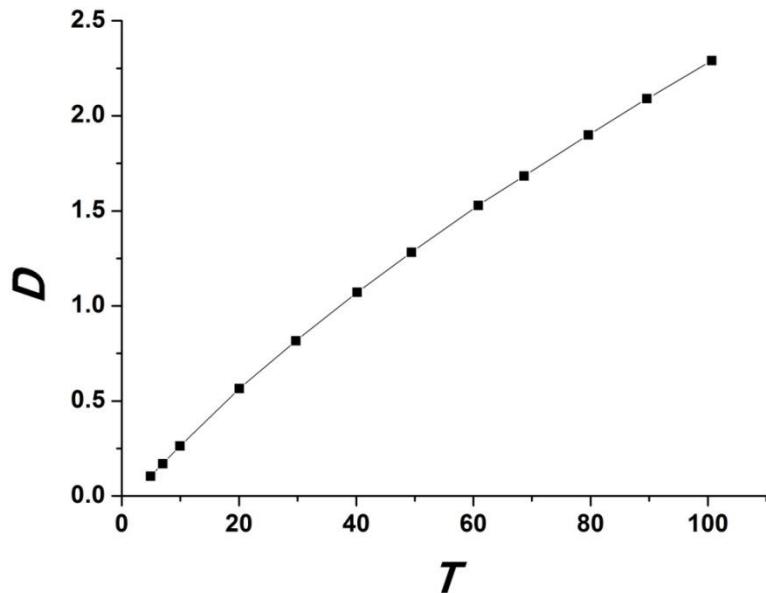
$$\eta = \eta_{kk} + \eta_{pk} + \eta_{pp}$$



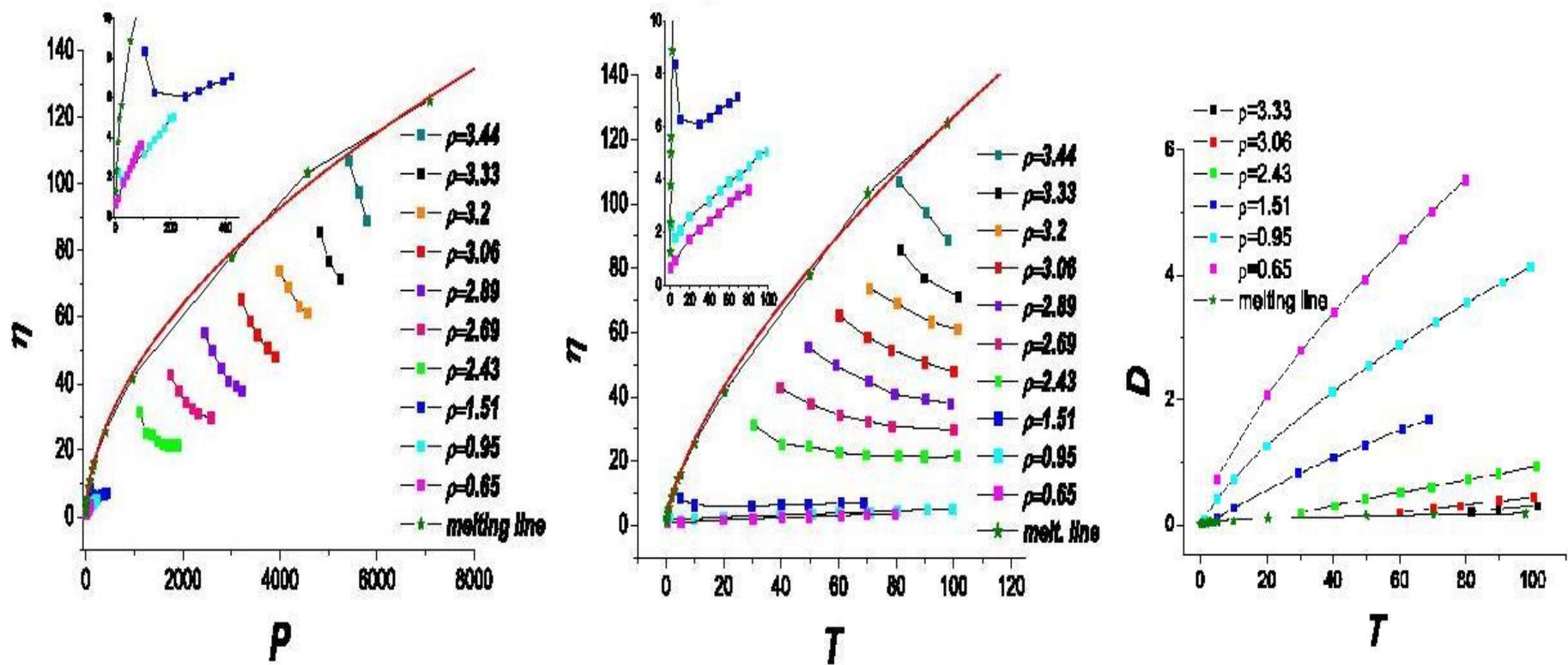
Диффузия

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \vec{v}(t) \vec{v}(0) \rangle dt$$

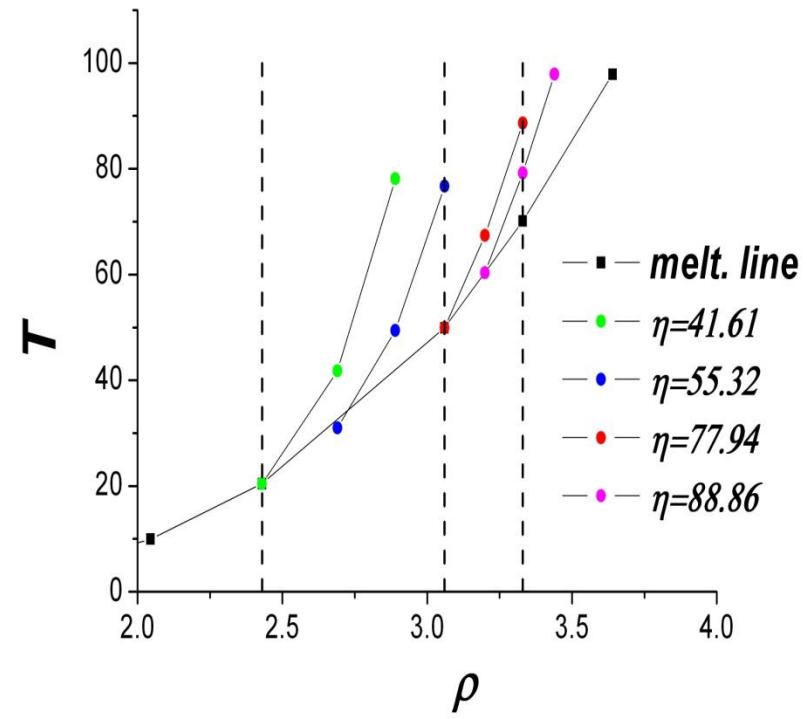
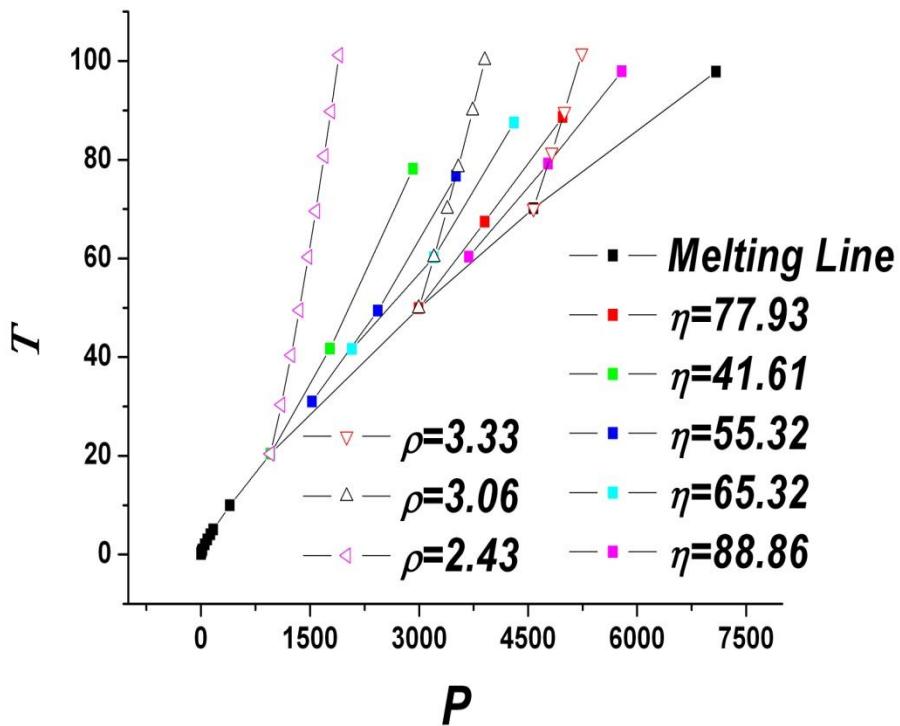
$$\rho = 1.51$$



D и $\frac{1}{\eta}$ имеют качественно
одинаковое поведение?

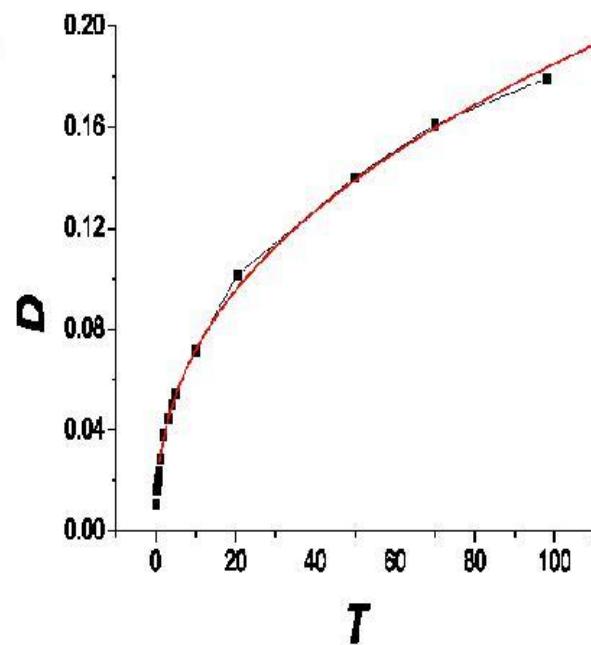
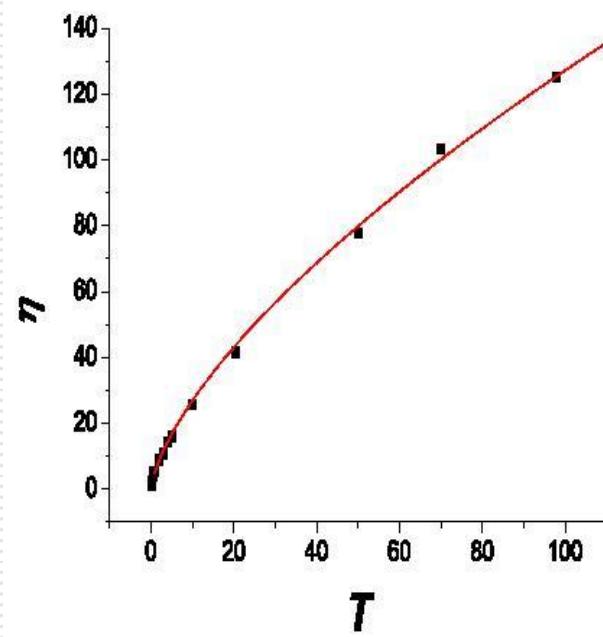


Линии постоянной вязкости



Переход в стекло

- Время релаксации $\tau \approx 1000$ секунд
- Вязкость $\eta \approx 10^{13}$ Пуаз



the glass or
not the
glass?

Переход в стекло

- Время релаксации $\tau \approx 1000$ секунд
- Вязкость $\eta \approx 10^{13}$ Па^з

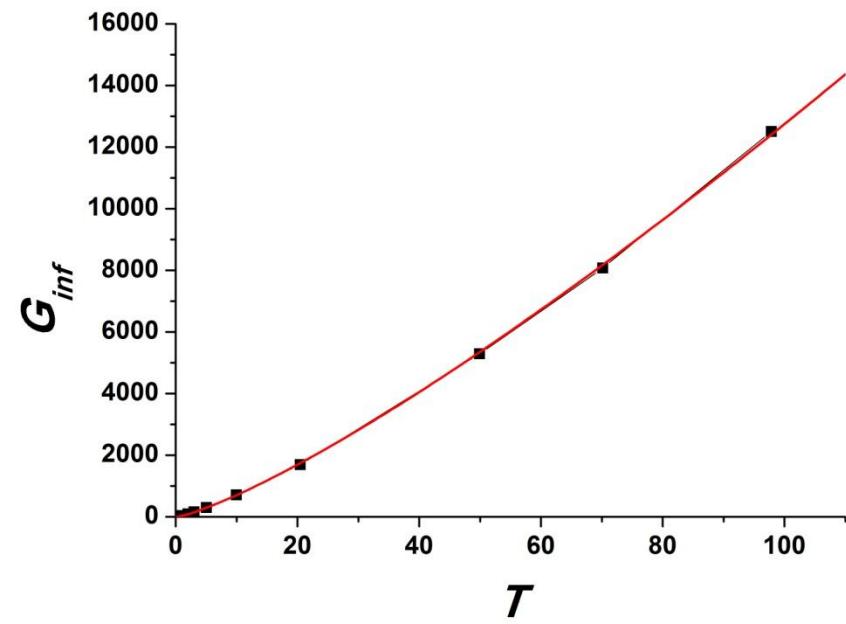
$$\tau = \frac{\eta}{G_\infty}, \quad \text{где } G_\infty \quad \text{- модуль сдвига}$$

$$G_\infty \approx 10^{10} \text{ эрг/см}$$

J.P. Hasnen, I.R. McDonald, Theory of Simple Liquids (2005)

Модуль сдвига

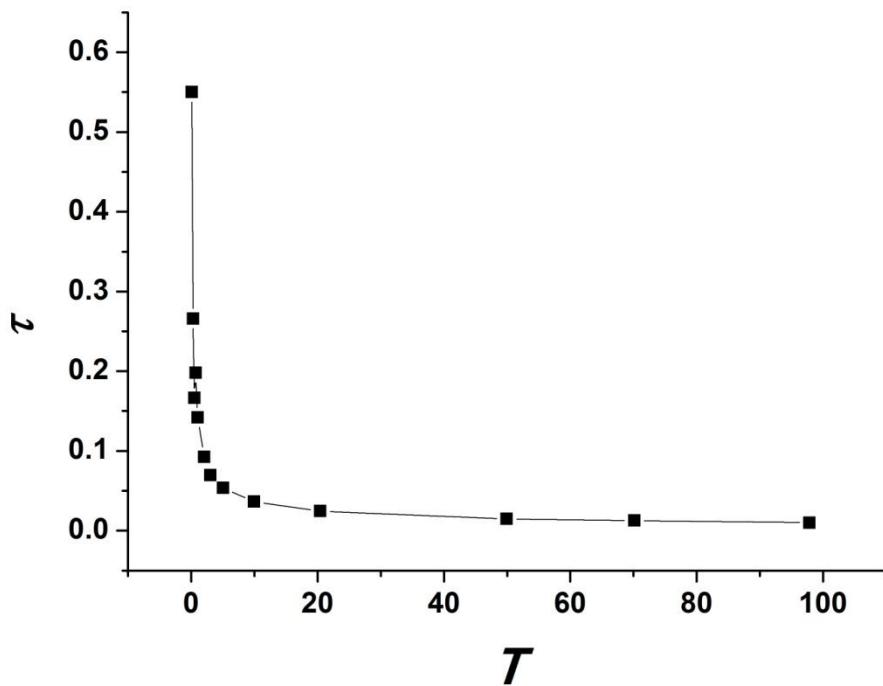
$$G_\infty = \rho k_B T + \frac{2\pi\varphi^2}{15} \int_0^\infty dr \cdot g(r) \frac{d}{dr} \left(r^4 \frac{dU(r)}{dr} \right)$$
$$G_\infty \propto T^{\frac{5}{4}}$$



Быстрый рост вдоль кривой плавления

Время релаксации

$$\tau = \frac{\eta}{G_\infty}, \quad G_\infty \propto T^{\frac{5}{4}}, \quad \eta \propto T^{\frac{2}{3}} \Rightarrow \tau \propto T^{-\frac{7}{15}}$$



Выводы:

- Произведен расчет транспортных коэффициентов мягких сфер в большом интервале плотностей и температур;
 - Показано качественное различие в поведении вязкости и коэффициента диффузии и дано объяснение этому различию;
 - Построены кривые постоянной вязкости, которые качественно совпадают с экспериментальными данными для аргона и ртути;
 - Рассмотрена проблема стеклования мягких сфер вдоль кривой плавления.
-

Система мягких сфер

$$U(r) = \epsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n$$

$$s = r \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3}$$

$$Z = \frac{V^N}{N\lambda^{3N}} \int_{s_1} \dots \int_{s_N} \exp[-\beta \rho^{n/3} \sum_{i < j} s_{ij}^{-n}] ds_1 \dots ds_N,$$

$$\lambda = \left(\frac{\hbar}{2\pi m k_B T} \right)^{1/2} \quad \beta = 1/(k_B T).$$

$$U(\lambda r_1, \dots, \lambda r_N) = \lambda^n U(r_1, \dots, r_N)$$

$$\int_{r_1} \dots \int_{r_N} \exp[-\beta \cdot U(r_1, \dots, r_N)] dr_1 \dots dr_N = G(\beta \cdot \rho^{-n/3})$$

$$\gamma = \rho \sigma^3 \left(\frac{k_B T}{\epsilon} \right)^{-\frac{3}{n}}$$

Термодинамические величины определяются параметром γ , а не плотностью и температурой

$$\gamma_{liq} = 1.15$$

W. G. Hoover
et al. J. Chem.
Phys. **52**, 4931
(1970)

$$\gamma_{sol} = 1.19$$