Письма в ЖЭТФ, том 106, вып. 5, с. 269 – 274

Крупномасштабные и долговременные корреляции в коллективных движениях атомов жидкого аргона. Компьютерное моделирование

А. В. Аникеенко, Ю. И. Наберухин[1)]

Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 26 мая 2017 г.

После переработки 30 июня 2017 г.

В молекулярно-динамических моделях жидкого аргона из 50000 и 500000 атомов исследованы коэффициенты корреляции смещения пар соседних частиц, находящихся в сферах заданного радиуса. Коррелированными оказываются атомы, расположенные на расстояниях порядка десяти диаметров друг от друга, а корреляции длятся наносекунды. Обнаружен размерный эффект: корреляции возрастают с увеличением размера модели. Все эти свойства свидетельствуют о существовании в жидкости надмолекулярных структур мезоскопического масштаба.

DOI: 10.7868/S0370274X17170027

Введение. В последнее время заметно возрос интерес к компьютерному моделированию мезоскопических явлений в жидких средах, т.е. процессов, происходящих на масштабах нанометров и наносекунд. В значительной степени это индуцировано задачами молекулярной биологии. Типичной проблемой здесь является описание функционирования больших биологических молекул (белков) или биологических мембран в водной среде, когда сами явления относятся к мезоскопическому уровню, но управляются взаимодействиями с окружающими молекулами воды на атомном уровне. Для описания таких явлений разрабатываются гибридные компьютерные методы, совмещающие уравнения макроскопической гидродинамики, в которых учитываются тепловые флуктуации, с программами молекулярной динамики (МД), в которых приходится огрублять взаимодействия больших групп атомов ([1, 2] и многие ссылки там). Все работы этого направления исходят из законов макроскопической гидродинамики и стараются применить их к конкретным мезоскопическим молекулярным системам.

Однако рассмотрение мезоскопических явлений интересно и с противоположной точки зрения: они открывают путь от молекулярных движений к гидродинамике. Этот путь значительно сложнее и очень слабо представлен в литературе. Дело в том, что перемещения и переориентации молекул в жидкостях на больших интервалах времени неизбежно имеют коллективный характер. В плотных жидкостях (вблизи тройной точки) нет такого пустого пространства, чтобы в нем могла перемещаться или поворачиваться одна молекула. Отдельная молекула может двигаться только вместе с другими молекулами, в составе какого-то коллектива. Каков характер этого коллективного движения, как оно организовано в пространстве и времени, – нам сейчас известно очень мало. Поэтому актуальной задачей является исследование перехода от описания движения отдельных молекул к описанию коллективного движения групп частиц – хотя бы в простых жидкостях. Примером успешного подхода к этой задаче является работа [3]. В ней предлагается простой прием "крупнозернистого усреднения" (coarse graining), позволяющего выявить коллективные движения частиц. На основе этого метода в [3] и затем в [4] было обнаружено, что коллективные *переориентации* молекул в МД-моделях воды имеют вихреобразный характер. Такой же метод мы применили для исследования коллективных *перемещений* атомов в МД-моделях жидкого аргона [5, 6]. Визуализация полей векторов средних смещений групп атомов позволила увидеть крупномасштабные изогнутые (winding) потоки, имеющие зачастую вихревой характер. В данном сообщении мы изучаем некоторые количественные свойства этих структур. В них обнаруживаются нетривиальные особенности.

Крупнозернистое усреднение. Целью крупнозернистого усреднения является конструирование количественной характеристики коллективности движения частиц. Построим в некоторой точке пространства модели сферу радиусом $R0$ и рассчитаем

[1)]e-mail: naber@ngs.ru

для всех частиц, содержащихся в сфере в начальный момент t_0, векторы их смещений за последующий промежуток времени Δt. Если бы все атомы в сфере двигались некоррелированно, то вектор их среднего смещения $\langle \Delta \mathbf{R} \rangle$ был бы очень мал; если же они двигаются коррелированно, то $\langle \Delta \mathbf{R} \rangle$ будет тем длиннее, чем более коррелированны эти движения. Таким образом, *размер вектора $\langle \Delta \mathbf{R} \rangle$ является мерой коррелированности движений атомов в сфере*. Мы можем привесить вектор среднего смещения частиц $\langle \Delta \mathbf{R} \rangle$ к центру сферы и считать его характеристикой коллективного движения частиц, первоначально находившихся в этой сфере. Следуя работе [3], мы располагаем центры усредняющих сфер в узлах решетки, делящей каждое ребро модельного куба на 30 частей. Таким образом, имеется $30 \times 30 \times 30 = 27000$ узлов, и к каждому из них мы привешиваем вектор $\langle \Delta \mathbf{R} \rangle$ среднего смещения частиц, находящихся в сфере с центром в этом узле. Данная процедура позволяет рассматривать взаимное расположение векторов средних смещений частиц во всем пространстве модели, т.е. дает возможность построить поле векторов средних смещений атомов. Такое поле мы можем построить в любой начальный момент времени t_0, т.е. для любой мгновенной конфигурации (snapshot) МД-траектории.

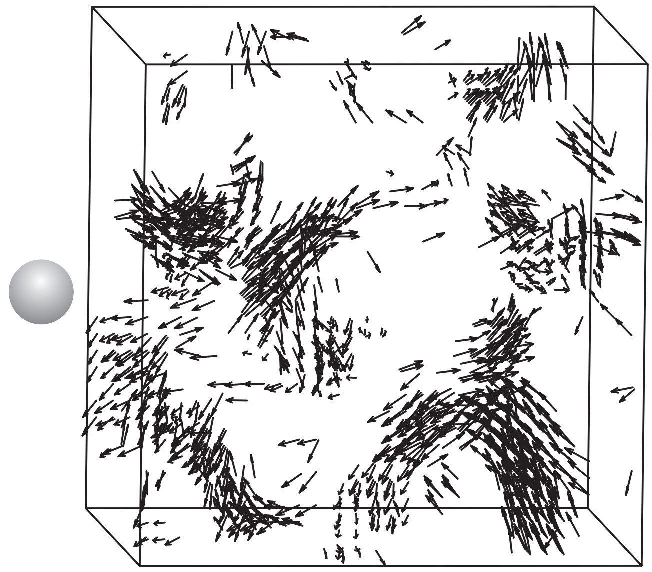

Рис. 1. Поле векторов средних смещений атомов в одной из конфигураций молекулярно-динамической модели жидкого аргона из 50000 атомов при $T = 102$ К, $\Delta t = 100$ пс, $R0 = 2.5\sigma \approx 0.85$ нм (54 атома в сфере). Изображены 5 % самых длинных векторов (больше 0.6 нм). Сфера усреднения с радиусом $R0$ показана в левой части рисунка

На рис. 1 показана типичная картина, визуализирующая такое поле для одной из конфигураций МД-модели жидкого аргона из 50000 атомов (другие, аналогичные картины приведены в [5, 6]). На рис. 1 хорошо видны кластеры в виде протяженных изогнутых потоков векторов средних смещений, простирающиеся на расстояния, много бо́льшие расстояний между атомами и много бо́льшие диаметра усредняющей сферы $2R0$. Данные кластеры можно рассматривать как элементы длинноволновых тепловых флуктуаций. В [5, 6] показано, что такие потоки наблюдаются только при больших временах смещения ($\Delta t > 50$ пс), много бо́льших времени оседлой жизни частиц относительно ближайших соседей (~ 10 пс). Следовательно, коллективные движения на больших временах и расстояниях (на мезоскопических масштабах) формируют специфические упорядоченные структуры (patterns). Существенно, что кластеры в виде потоков обнаруживаются только в моделях реальных жидкостей, а в моделях случайных перемещений они не наблюдаются.

В данной работе мы исследуем только одно свойство этих структур, а именно распределение вероятности длины случайных смещений групп частиц (в сферах радиуса $R0$) в наших моделях. Для получения надежных количественных данных необходимо тщательное усреднение: мы усредняли распределения по всем 27000 сфер в одной МД-реализации и по 50 реализациям с разными t_0, равномерно расположенными вдоль траектории. При этом распределения длин средних смещений с хорошей точностью описываются распределением Максвелла (включая далекие крылья), позволяя провести анализ на основе теорем теории вероятностей.

Численный эксперимент. Были построены две МД-модели жидкого аргона из 50000 и 500000 атомов в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Использовался потенциал Леннард–Джонса с параметрами $\sigma = 0.3405$ нм, $\varepsilon/k_{\text{B}} = 119.8$ К, он обрезался на расстоянии 2.5σ и сдвигался вверх для устранения разрыва на радиусе обрезания. При температуре $T^* = k_{\text{B}}T/\varepsilon = 0.85$ у обеих моделей плотность и давление составляли $\rho^* = \rho\sigma^3 = 0.84$, $P^* = P\sigma^3/\varepsilon = 0.85$. Такое состояние соответствует нормальной жидкости, поскольку в тройной точке $T^*_{\text{tr}} = 0.68$, $\rho^*_{\text{tr}} = 0.85$, а в критической $T^*_{\text{c}} = 1.26$ [7]. Ребро ячейки было $a = 39\sigma = 13.3$ нм и $a = 84\sigma = 28.6$ нм для малой и большой модели соответственно. Большую модель приготавливали также при температуре $T^* = 1.1$ ($\rho^* = 0.77$, $P^* = 1.0$, $a = 86.7\sigma$). Молекулярно-динамическое моделирование выполняли в пакете Gromacs [8] при шаге интегрирования 2 фс. Длина траектории составляла 100 нс. Предварительная релаксация длилась 10 нс. Коэффициент самодиффузии в наших моделях при $T^* = 0.85$ был равен $D = 2.45 \cdot 10^{-3}$ нм^2/пс.

На основе МД-модели аргона также была организована модель случайных перемещений. При этом векторы реальных смещений частиц за время Δt в модели аргона заменялись на случайные: каждая из трех проекций вектора случайно выбиралась из нормального распределения с такой шириной, чтобы коэффициент диффузии соответствовал таковому в модели жидкости. Делалось это для нескольких начальных моментов времени t_0, по которым проводилось усреднение.

Вероятностные распределения. Как известно (см., например, [9]), вероятность перемещения частицы при случайном диффузионном блуждании описывается нормальным (гауссовским) распределением, которое для длины перемещения R за время t (для средней скорости) можно записать в "максвелловском" виде

$$W(R)dR = (2/\pi)^{1/2} a^{-3} R^2 \exp(-R^2/2a^2) dR,$$

где $a^2 = 2Dt$ и D – коэффициент самодиффузии.

Мы рассчитываем распределения среднего смещения N частиц, находящихся в сфере радиуса $R0$. Рассмотрим сначала распределения для x-компоненты вектора смещения. По законам теории вероятностей [10], если случайные смещения каждой частицы распределены по нормальному закону, то и распределение смещения их суммы будет нормальным. Дисперсия распределения суммы N смещений определяется общей формулой (см. формулу (12.6.16) в [10]):

$$\sigma_{\Sigma x}^2 = \sum_{i=1}^{N} \sigma_{xi}^2 + \sum_{i \neq j} r_{ij} \sigma_{xi} \sigma_{xj},$$

где r_{ij} – коэффициент корреляции смещений частиц i и j.

У нас дисперсии смещений всех частиц одинаковы ($\sigma_{xi} = \sigma_{x1}$), поэтому

$$\sigma_{\Sigma x}^2 / \sigma_{x1}^2 = N + \sum_{i \neq j} r_{ij}. \tag{1}$$

Далее мы примем простейшую модель корреляций в сфере $R0$: все пары из N частиц будем считать коррелированными с одинаковым коэффициентом корреляции $r_{ij} = r$ (т.е. r имеет смысл среднего коэффициента корреляции смещения пар частиц в сфере). Поскольку дисперсия *среднего значения* смещения N частиц $\bar{x} = \Sigma x_i / N$ есть

$$\sigma_{\bar{x}}^2 = \sigma_{\Sigma x}^2 / N^2,$$

то выражение (1) превращается в

$$\sigma_{\bar{x}}^2 / \sigma_{x1}^2 = [1 + (N-1)r]/N, \tag{2}$$

давая формулу для вычисления среднего коэффициента корреляции:

$$r = [N\sigma_{\bar{x}}^2 / \sigma_{x1}^2 - 1]/(N-1). \tag{3}$$

При обработке МД-эксперимента мы вычисляем среднеквадратичное смещение N частиц в сфере $\langle R_{\mathrm{mean}}^2 \rangle = \sigma_{\bar{x}}^2 + \sigma_{\bar{y}}^2 + \sigma_{\bar{z}}^2$. Имея в виду, что для одночастичного смещения $\langle R_1^2 \rangle = \sigma_{x1}^2 + \sigma_{y1}^2 + \sigma_{z1}^2$ и все компоненты векторов смещения статистически эквивалентны, из формулы (3) получаем:

$$r = \frac{N}{N-1} \left(\frac{\langle R_{\mathrm{mean}}^2 \rangle}{\langle R_1^2 \rangle} - \frac{1}{N} \right). \tag{4}$$

Формула (4) является основой для обработки МД-эксперимента.

Корреляционные коэффициенты перемещений. Вычисленные по формуле (4) средние коэффициенты корреляции $r \equiv r_{\mathrm{cor}}$ при разных значениях радиуса усредняющей сферы $R0$ и длительности смещения Δt показаны на рис. 2. Мы видим, во-первых, что корреляции убывают с ростом времени смещения Δt. Это понятно. После сравнительно быстрого уменьшения коэффициента корреляции r_{cor} на первых сотнях пикосекунд наблюдается очень медленное неэкспоненциальное его уменьшение на протяжении 1900 пс, продолжающееся и далее. Такое необычно долгое сохранение корреляций, конечно, невозможно объяснить движениями отдельных атомов. Оно, очевидно, отражает долгое существование надатомных, мезоскопических коллективных структур. Понятно также уменьшение коэффициентов корреляции с ростом радиуса сферы усреднения $R0$ (см. рис. 2b). Однако при больших временах перемещений ($\Delta t > 1000$ пс) это уменьшение крайне медленное, что, видимо, является также проявлением крупномасштабных мезоскопических (вихреобразных) структур.

При малых временах Δt коэффициенты корреляции проходят через максимум при $\Delta t \sim 20{-}100$ пс, положение которого зависит от радиуса усреднения (см. рис. 2a). Этот факт, по-видимому, означает, что при наблюдении перемещений атомов за время, меньшее времени оседлой жизни ($\Delta t \sim 10$ пс), когда атомы находятся при неизменном окружении ближайших соседей, происходит частичная компенсация хаотических перемещений ("дрожаний") отдельных частиц, которая прекращается, когда ближайшие частицы расходятся. Из рис. 2b следует, что при

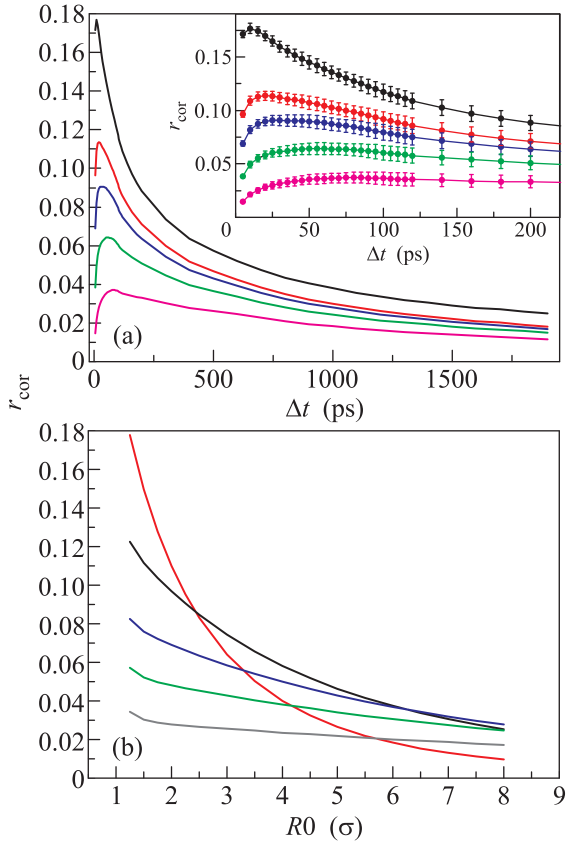

Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимости среднего коэффициента корреляции от Δt и $R0$. (a) – $N = 50000$. Кривые соответствуют $R0$ (сверху вниз): 1.25, 2.0, 2.5, 3.5, 5.5σ. На врезке показан начальный участок кривых и стандартные отклонения при усреднении по 50 реализациям. (b) – $N = 500000$. Кривые соответствуют Δt (слева сверху вниз): 10, 100, 300, 700, 1900 пс

$\Delta t \sim 10$ пс зависимость $r_{\rm cor}(R0)$ существенно отличается от таковой при больших Δt: коэффициент корреляции быстро падает с ростом радиуса сферы усреднения и становится меньше, чем в больших сферах при больших временах перемещений ($\Delta t >$ > 1000 пс). Данный факт показывает, что длинные смещения частиц, находящихся в больших сферах ($R0 > 4\sigma$), формируют особые структуры (кластеры), в которых атомы существуют в новых корреляционных отношениях, которых не было при $\Delta t \sim$ ~ 10 пс в малых сферах.

В модели случайных перемещений коэффициенты корреляции $r_{\rm cor}$ существенно меньше (< 0.005) и неразличимы в масштабе рис. 2. Таким образом, все картинки на рис. 2 и 3 (равно как и на рис. 1) есть результат *коллективных* крупномасштабных и долговременных движений.

Замечательной особенностью наблюдаемых закономерностей является ярко выраженный размерный эффект. На рис. 3a видно, что коэффициенты кор-

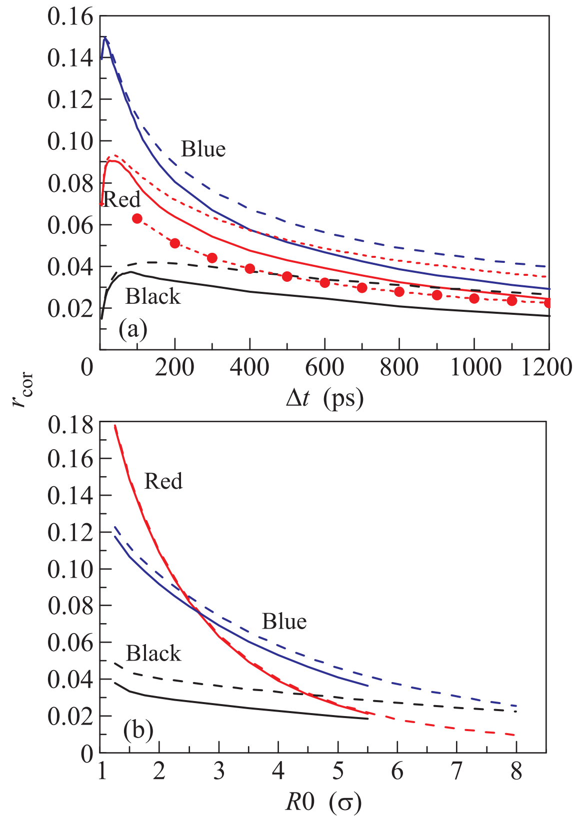

Рис. 3. (Цветной онлайн) Сравнение среднего коэффициента корреляции в маленькой (сплошные линии) и большой (пунктир) модели. (a) – Кривые соответствуют $R0$ (сверху вниз): 1.5, 2.5, 5.5σ. Красные точки относятся к модели из 500000 атомов при температуре $T^* = 1.1$, остальные модели при $T^* = 0.85$. (b) – Красные кривые соответствуют $\Delta t = 10$ пс, синие $\Delta t = 100$ пс, черные $\Delta t = 1000$ пс

реляции спадают значительно медленней в больших моделях ($N = 500000$), чем в маленьких ($N = 50000$). Аналогично, уменьшение $r_{\rm cor}$ с ростом $R0$ в больших моделях происходит медленней (см. рис. 3b). Размерный эффект отсутствует только при малых временах смещений, $\Delta t \sim 10$ пс (см. особенно рис. 3b). За это время, как мы уже видели, коллективные движения еще не образуют мезоскопических кластеров.

Размерный эффект проявляется и в другом явлении. Дело в том, что функция $r_{\rm cor}(R0)$ имеет экспоненциальную асимптоту и при $R0 > 2.5\sigma$ хорошо описывается формулой

$$r_{\rm cor} = A\exp(-R0/R_{\rm cor}) + C$$

(заметим, что если полагать $C = 0$, то форма асимптоты воспроизводится хуже). Зависимость корреляционной длины $R_{\rm cor}$ от Δt показана на рис. 4. Зави-

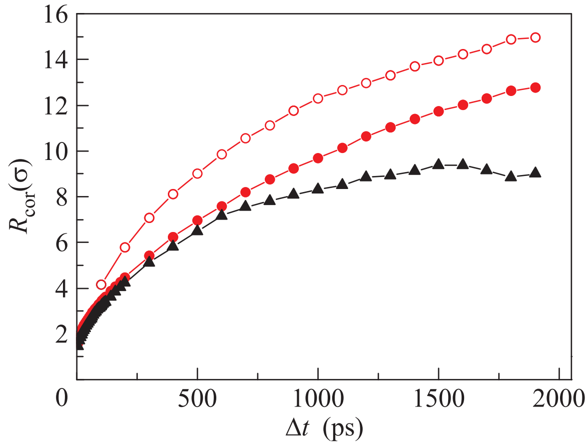

Рис. 4. (Цветной онлайн) Корреляционная длина для модели из 50000 атомов (треугольники) и 500000 атомов (кружки). Полные символы – $T^* = 0.85$, пустые символы – $T^* = 1.1$

симости для малой и большой модели существенно отличаются. Если для первой наблюдается тенденция к выходу на плато, то для второй такой тенденции нет. Любопытно, что расхождение кривых появляется только после $\Delta t \sim 600$ пс. Значения корреляционных длин кажутся слишком большими: они даже больше радиуса $R0$ наибольшей из использованных сфер (5.5σ для $N = 50000$ и 8σ для $N = 500000$). Удивительно также, что при повышении температуры корреляционная длина возрастает (сами значения $r_{\rm cor}$ при этом, как и ожидается, уменьшаются – см. рис. 3а). Все это требует дальнейшего исследования.

Что же означает размерный эффект? Он свидетельствует о том, что при увеличении размера модели все наблюдаемые нами корреляции возрастают. Это можно понять так: в малой модели периодические граничные условия ограничивают рост тех кластеров, которые обеспечивают наблюдаемые корреляции. Однако в малой модели половина длины ребра модельного куба составляет примерно 20σ. Значит, в наблюдаемых нами мезоскопических кластерах атомы чувствуют друг друга на расстояниях порядка двадцати диаметров, что и делает понятным их коррелированное перемещение. Избавляемся ли мы от влияния периодических граничных условий в большой модели, сказать нельзя. Нужно исследовать еще бóльшие модели. Заметим, что в практике численного моделирования модели обычно состоят из нескольких тысяч частиц, и только совсем недавно стали появляться значительно более крупные модели. Так, в работах [11, 12] использовались МД-модели водных растворов из 64000 частиц, и было установлено, что кластеры в больших моделях образуются совсем иначе, чем в малых. Однако наши данные показывают, что для исследования коллективных эффектов недостаточны даже модели из 500000 частиц.

Заключение. Мы исследовали коллективные эффекты в движении близко расположенных атомов жидкого аргона. Корреляции в смещениях пар атомов обнаруживают нетривиальные свойства: они существуют на больших расстояниях порядка нескольких нанометров и не затухают за большие времена порядка наносекунд. Такие свойства свидетельствуют о формировании на мезоскопических масштабах упорядоченных динамических структур, которые и проявлялись ранее в виде потоков векторов средних смещений (см. рис. 1). Таким образом, в движении частиц жидкости выявляется иерархия уровней. На масштабах ангстремов и пикосекунд движение атомов хаотично, на масштабах нанометров и наносекунд движущиеся частицы образуют специфические упорядоченные структуры, приводящие к закрученным потокам. На еще более крупных масштабах, видимо, будут возникать новые упорядоченные структуры, которые в конечном счете станут предметом макроскопической гидродинамики. Изучение таких процессов – дело будущего. Впрочем, И.З. Фишер считал, что молекулярная динамика в простой жидкости выходит на гидродинамический режим уже на микроскопическом уровне [13, 14].

Работа выполнена при финансовом содействии РФФИ, проект 15-03-00971а, и при поддержке Минобрнауки РФ по Программе повышения конкурентоспособности ведущих российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров (проект 5-100).

1. G. De Fabritiis, R. Delgado-Buscalioni, and P. V. Coveney, Phys. Rev. Lett. **97**, 134501 (2006).
2. A. Markesteijn, S. Karabasov, A. Scukins, D. Nerukh, V. Glotov, and V. Goloviznin, Phil. Trans. R. Soc. A **372**, 20130379 (2014).
3. J. Higo, M. Sasai, H. Shirai, H. Nakamura, and T. Kugimiy, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **98**, 5961 (2001).
4. A. N. Dickey and M. J. Stevens, Phys. Rev. E **86**, 051601 (2012).
5. А. В. Аникеенко, Г. Г. Маленков, Ю. И. Наберухин, Ж. Структурн. Хим. **57**, 1760 (2016) [A. V. Anikeenko, G. G. Malenkov, and Yu. I. Naberukhin, J. Struct. Chem. **57**, 1758 (2016)].
6. А. В. Аникеенко, Г. Г. Маленков, Ю. И. Наберухин, Доклады РАН **472**, 298 (2017) [A. V. Anikeenko,

G. G. Malenkov, and Yu. I. Naberukhin, Doklady Phys. Chem. **472**, Part 1, 16 (2017)].

7. J.-P. Hansen and L. Verlet, Phys. Rev. **184**, 151 (1969).
8. M. J. Abraham, T. Murtola, R. Schulz, S. Pall, J. C. Smith, B. Hess, and E. Lindahl, SoftwareX **1–2**, 19 (2015).
9. С. Чандрасекар, *Стохастические проблемы в физике и астрономии*, ИЛ, М. (1947) [S. Chandrasekhar, Rev. Mod. Phys. **15**, 1 (1943)].
10. Е. С. Вентцель, Теория вероятностей, Наука, М. (1969).
11. R. Gupta and G. N. Patey, J. Chem. Phys. **137**, 034509 (2012).
12. R. Gupta and G. N. Patey, J. Chem. Phys. **141**, 064502 (2014).
13. И. З. Фишер, ЖЭТФ **61**, 1647 (1971).
14. И. З. Фишер, А. В. Затовский, Н. П. Маломуж, ЖЭТФ **65**, 297 (1973).