Письма в ЖЭТФ, том 110, вып. 5, с. 354 – 358

Жидкость твердых сфер: структура и вязкости

А. Р. Муратов[1)]

Институт проблем нефти и газа РАН, 119333 Москва, Россия

Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 5 августа 2019 г.
После переработки 5 августа 2019 г.
Принята к публикации 6 августа 2019 г.

Как было показано ранее, учет взаимодействия сдвиговых динамических мод с флуктуациями плотности дает выражение для сдвиговой вязкости, которое хорошо согласуется с вязкостью различных жидкостей при низких температурах. Целью данной работы является более тщательное изучение справедливости соответствующих выражений для сдвиговой и объемной вязкостей жидкости твердых сфер. Жидкость твердых сфер – простейшая нетривиальная система, имеющая переход жидкость–твердое тело. Она может быть изучена с помощью молекулярной динамики, что позволяет точно рассчитать все необходимые параметры. Показано, что выражения для вязкостей, полученные с помощью метода взаимодействующих мод, хорошо согласуются с результатами моделирования.

DOI: 10.1134/S0370274X19170132

1. Введение. Связь структурных свойств и динамических характеристик жидкости активно изучается в течение нескольких десятилетий. В последнее время исследователей интересуют, в основном, свойства стеклообразного состояния [1] и реология такого состояния, обзор можно найти в [2]. Но базовым результатом для реологии простых жидкостей и коллоидных дисперсий является зависимость вязкости от термодинамических параметров жидкости (дисперсии). Сдвиговая вязкость дисперсии твердых сфер изучалась экспериментально во многих работах, см., например, [3, 4]. Моделирование такой жидкости рассматривалось, в частности в [5, 6]. Заметим, что хотя структурные свойства жидкости твердых сфер и дисперсии твердых сфер одинаковы, их динамические свойства отличаются, поскольку в дисперсиях частицы взаимодействуют с растворителем, а также друг с другом через растворитель.

В статье [7] методом взаимодействующих мод была описана динамика системы с мягкой коротковолновой модой плотности. Этот подход дает следующие общие соотношения для сдвиговой и объемной вязкостей жидкости [7, 8]:

$$\Delta\eta_s \propto q_0^3\frac{\Gamma}{a}\sqrt{\frac{bq_0^2}{a}},\quad \Delta\eta_b \propto q_0^3\frac{\Gamma}{a}\sqrt{\frac{a}{bq_0^2}}\left(\frac{\rho}{a}\frac{\partial a}{\partial\rho}\right)^2. \quad (1)$$

Параметры в этих сотношениях будут объяснены далее. Выражения (1) дают основные поправки к затравочным вязкостям, возникающие из-за взаимодействия движения жидкости с мягкой модой плотности. Цель работы состоит в том, чтобы проверить справедливость этих соотношений для жидкости твердых сфер.

Свойства обычной однокомпонентной жидкости зависят от двух параметров, температуры и плотности. Свойства жидкости твердых сфер зависят от температуры T тривиальным образом, так как в ней имеется единственный параметр с размерностью энергии. Таким образом, нас интересует зависимость вязкостей жидкости монодисперсных твердых сфер от плотности, которая характеризуется долей объема, занятого сферами $\phi = V_{\text{spheres}}/V_{\text{total}}$. Хорошо известно, что твердая гранецентрированная кубическая (гцк) фаза возникает в этой жидкости при $\phi \approx \approx 0.494$ [9]. Хотя переход жидкость–твердое тело является переходом первого рода, сдвиговая вязкость жидкости значительно возрастает при увеличении ϕ [3, 4]. Заметим, что хотя система проста, она часто близка к системам, важным для практических приложений, например, коллоидным дисперсиям. Существенно, что свойства жидкости твердых сфер могут быть рассчитаны с высокой точностью с помощью молекулярной динамики (*molecular dynamics* – MD).

При умеренных значениях ϕ статический структурный фактор жидкости имеет значительный максимум на конечном волновом векторе $q = q_0$. Вблизи q_0 структурный фактор можно записать в виде

$$S(q) = \frac{kT}{a + b(q-q_0)^2}. \quad (2)$$

1)e-mail: muratov@ogri.ru

Здесь k – постоянная Больцмана, a и b – некоторые положительные параметры. Приближение, использованное при выводе (1), справедливо в области $a \ll bq_0^2$ [7].

Чтобы проверить применимость выражений (1), нужны точные данные для структуры и вязкостей жидкости твердых сфер. Экспериментальная зависимость вязкости для дисперсий не является универсальной, см. [3, 4, 6]. Вязкость дисперсии зависит от вязкости растворителя и от различий в изучаемых системах. Например, дисперсии, рассмотренные в статье [4], были полидисперсны, что позволило получить результаты при $\phi > 0.494$. В работе [6] частицы дисперсии вообще не были твердыми сферами, что видно из приведенной парной корреляционной функции. Такая система имеет некоторые преимущества, так как упрощается усреднение по положениям частиц. С другой стороны, такая модификация заменяет решаемую модель на приближенно решаемую модель с многочастичными взаимодействиями. Кроме того, есть общие трудности с доступными структурными данными. Для использования метода взаимодействующих мод нужно знать точную форму структурного фактора вблизи q_0 (2). В результате оказывается, что проще рассчитать свойства системы с помощью молекулярной динамики.

Далее мы используем три подхода: молекулярную динамику твердых сфер, приближение Энскога для плотных газов [10] и метод взаимодействующих мод, предложенный в [7]. (Аналогичный подход был развит в работе [11].) Отметим, что в первом приближении метод взаимодействующих мод эквивалентен кинетическому уравнению Больцмана [12]. В дополнение к названным методам удобно использовать аналитическое приближение, позволяющее определять структуру жидкости твердых сфер. Естественный выбор, очевидно, это уравнение Орнштейна–Цернике с замыканием Перкуса–Йевика (*Ornstein–Zernike equation with Percus–Yevick closure* – OZPY), которое обеспечивает хорошее описание дисперсии при низких плотностях (скажем, $\phi < 0.2$) [13].

2. Вычисления. При умеренной плотности парная корреляционная функция $g(r) = \langle\rho(r)\rho(0)\rangle/\langle\rho(r)\rangle^2$ жидкости монодисперсных твердых сфер имеет характерный вид. Она равна нулю для $r < \sigma$, где σ – диаметр сферы, и имеет выраженный максимум при $r = \sigma$. Статический структурный фактор является преобразованием Фурье парной корреляционной функции

$$S(q) = 1 + \frac{24\phi}{q\sigma^3}\int_0^\infty dr\, r(g(r)-1)\sin(qr). \qquad (3)$$

Известно, что уравнение Орнштейна–Цернике с замыканием Перкуса–Йевика для твердых сфер решается точно [13, 14]. В этом решении значение $g(r=\sigma)$ равно

$$g(\sigma) = (1+\phi/2)/(1-\phi)^2. \qquad (4)$$

В подходе Энскога [10] сдвиговая вязкость твердых сфер при высокой плотности выражается через $g(\sigma)$ следующим образом

$$\eta_s(\phi) \approx \eta_0(g(\sigma)^{-1} + 3.2\phi + 12.18\, g(\sigma)\phi^2),$$
$$\eta_0 = \eta(\phi=0) = \frac{5}{16\sigma^2}\sqrt{\frac{mkT}{\pi}}, \qquad (5)$$

где m – это масса сферы.

Теория взаимодействующих мод в главном приближении дает следующее выражение для поправки к сдвиговой вязкости

$$\Delta\eta_s(\phi) \propto q_0^3\frac{\Gamma}{a}\sqrt{\frac{bq_0^2}{a}}. \qquad (6)$$

Параметры a, b, и q_0 были определены в (2). Параметр Γ – это кинетический коэффициент в динамическом уравнении для поля плотности $\varphi(q)$ на волновом векторе q_0:

$$\Gamma\frac{\partial\varphi}{\partial t} = -\frac{\delta H}{\delta\varphi}. \qquad (7)$$

Очевидно в первом приближении

$$\Gamma\frac{\partial\varphi}{\partial t} = -a\varphi. \qquad (8)$$

Как следует из (6), сингулярная часть сдвиговой вязкости вблизи спинодали перехода жидкость–твердое тело имеет вид $\eta_s \propto a^{-3/2}$. Этот переход является переходом первого рода, поэтому естественно ожидать, что поправка (6) может быть большой только в метастабильной области. Однако, как было показано в [8], выражение $\eta_s \propto a^{-3/2}$ хорошо описывает экспериментальные данные для многих жидкостей. Чтобы сделать более определенные выводы, необходимо проанализировать справедливость выражения (6) более тщательно.

Расчет молекулярной динамики для адиабатически изолированной системы в данной работе был основан на коде, представленном в [15]. Оригинальная программа была значительно переписана. Распределение начальных скоростей выбрано максвелловским с постоянной величиной полной энергии. Начальные положения сфер выбирались на простой кубической решетке, что позволяет проводить расчеты для жидкого состояния до $\phi = 0.51$. Плавление простой кубической решетки в жидкость происходит значительно быстрее, чем для гцк решетки. В статическом расчете использовалось 16^3 сфер, в динамическом расчете – 10^3 сфер. В начале симуляции проводился этап установления равновесия, включающий 50000 столкновений. Основной расчет был организован в виде серии из 100 прогонов, состоявших из 10^5 столкновений. Между последовательными прогонами расположение сфер не изменялось, а случайные скорости генерировались заново.

Рассмотрим зависимости параметров структурного фактора q_0, a, и b в соотношении (6) от плотности. В целом молекулярная динамика позволяет получить точное значение $g(r)$. Некоторое ограничение точности возникает из-за конечного шага дискретизации по r, который используется при накоплении корреляционной функции, поскольку $g(r)$ имеет большой узкий максимум при $r = \sigma$. В данном расчете шаг был равен $\sigma/40$ (первый шаг равен $\sigma/80$). При больших ϕ структурный фактор (2) имеет ярко выраженный максимум при $q = q_0$. Это означает, что для получения точного значения структурного фактора необходимо рассчитать $g(r)$ в широком диапазоне r. В данной работе $g(r)$ вычислялась в области $\sigma < r < 8\sigma$.

На рисунке 1 представлены зависимости $a(\phi)$ и безразмерного параметра $a/(b\,q_0^2)$ от плотности ϕ.

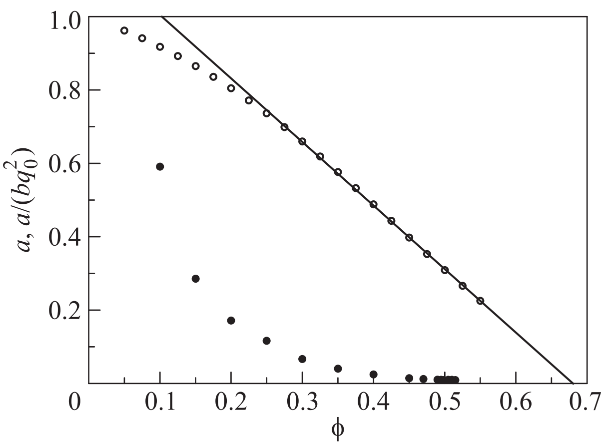

Рис. 1. Зависимости $a(\phi)$ (незакрашенные кружки) и параметра $a/(b\,q_0^2)$ (сплошные кружки) от плотности ϕ. Линия – линейная аппроксимация для $a(\phi)$

При умеренной ϕ зависимость $a(\phi)$ близка к линейной, что означает, что в статике флуктуационные поправки малы. Слабое отклонение от линейной зависимости в $a(\phi)$ появляется только при плотности $0.48 < \phi$. Параметр $a/(b\,q_0^2)$ определяет применимость приближения слабой кристаллизации [7]. При $0.3 < \phi$ он меньше, чем $a/(b\,q_0^2) < 0.1$, поэтому можно использовать соответствующее приближение. Точный расчет второй производной с помощью молекулярной динамики требует значительного времени вычислений. Чтобы упростить решение, сравним результат MD с результатом, полученным из уравнения Орнштейна–Цернике. В качестве примера на рис. 2 представлен структурный фактор, рассчитанный для $\phi = 0.49$. Сплошная линия представляет результат расчета MD, пунктирная линия была получена в OZPY приближении. Видно, что OZPY точно описывает результат расчета MD, за исключением очень близкой окрестности $q = q_0$. Известно, что OZPY не является самосогласованным и, например, неправильно описывает термодинамические свойства при больших ϕ, т.е. неверно в длинноволновой области. Тем не менее, как следует из рис. 2, оно хорошо описывает структурный фактор в окрестности $q = q_0$. Данное утверждение согласуется с результатами статьи [16]. Таким образом, выражения OZPY могут использоваться для определения параметров структурного фактора в (6).

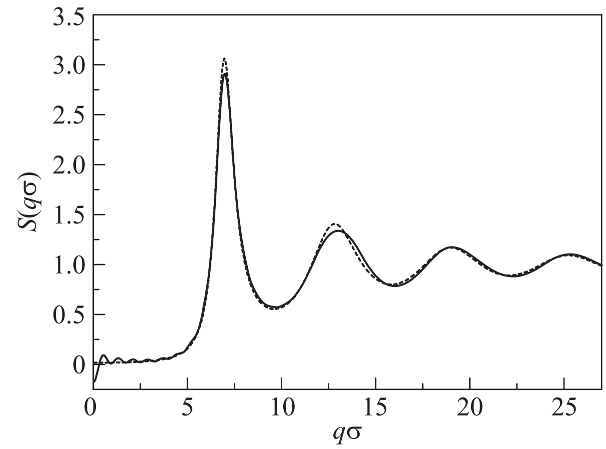

Рис. 2. Структурный фактор при $\phi = 0.49$. Сплошная линия представляет расчет MD, пунктирная линия рассчитана из уравнения Орнштейна–Цернике с замыканием Перкуса–Йевика

Для оценки кинетического коэффициента Γ был вычислен аналог параметра порядка Verlet

$$\tilde{\varphi}(q_0, t) = \frac{1}{3N} \sum_{i=1}^{N} (\cos(q_0\,x_i) + \cos(q_0\,y_i) + \cos(q_0\,z_i)).$$

После накопления временной корреляционной функции этого параметра $\langle\tilde{\varphi}(q_0, t)\tilde{\varphi}(q_0, 0)\rangle$ было рассчитано время релаксации данной корреляционной функции, равное Γ/a. Полученное значение Γ слабо зависит от ϕ, поэтому зависимость этого параметра от плотности при последующих расчетах не учитывалась.

Сдвиговая вязкость была определена из асимптотического значения производной по времени $\eta_s \sim \sim df(t)/dt$ временной корреляционной функции момента импульса жидкости [15]. Здесь

$$f(t) = (f_{xy}(t) + f_{xz}(t) + f_{yz}(t))/3,$$

$$f_{xy}(t) = \frac{m^2}{2VkT}\left\langle \left(\sum_{i=1}^{N} x_i\,\dot{y}_i(t) - \sum_{i=1}^{N} x_i\,\dot{y}_i(0) \right)^2 \right\rangle.$$

Однократный расчет этой функции дает результат, сильно зависящий от распределения начальных скоростей. Усреднение по 100 расчетам, стартующим со случайных распределений скоростей, позволяет определить вязкость с относительной точностью порядка нескольких процентов. В течение одного расчета, состоящего из 10^5 столкновений, данные для корреляционной функции $f(t)$ собирались с временем выборки, равным 5 средним временам между соударениями. Корреляционная функция $f(t)$ с длиной 3000 шагов была определена из накопленного набора данных из 20000 шагов. Для больших плотностей такой длины корреляционной функции оказывается недостаточно. Для $\phi = 0.49$ расчет был выполнен для 100 прогонов, состоящих из $2 \cdot 10^5$ столкновений, а длина корреляционной функции была увеличена до 6000 шагов, тогда как для $\phi = 0.495$ эти значения были $3 \cdot 10^5$ и 9000, соответственно.

Полученные производные по времени от корреляционной функции $f(t)$ для плотностей ϕ, равных 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.425, 0.45, 0.47, 0.49 и 0.495, представлены на рис. 3. На горизонтальной оси на рис. 3 находится число шагов в единицах среднего времени между соударениями. Для наглядности на рис. 3 горизонтальные масштабы для $\phi = 0.49$ и $\phi = 0.495$ равны, соответственно, 1/2 и 1/3 масштаба для других плотностей. На рисунке 4 представлена зависимость сдвиговой вязкости от плотности. Квадраты представляют результаты нашего вычисления MD, пунктирная линия – результат Энскога, сплошная линия представляет выражение (6). Для сравнения на рис. 4 изображены данные по вязкости, полученные в [5] (сплошные кружки), где моделирование было выполнено для 4000 сфер. Заметим, что в работе [5] вязкость была рассчитана и в метастабильной области до $\phi = 0.544$. В области стабильности жидкой фазы наши MD данные практически совпадают с этими результатами. Легко видеть, что приближение Энскога справедливо до $\phi \sim 0.3$, но при больших плотностях оно сильно занижает величину вязкости. Естественно ожидать, что приближение взаимодействующих мод справедливо в области, где параметр a/bq_0^2 мал, т.е. при $\phi > 0.25$. Добавление постоянного слагаемого к вязкости $\eta_s = \eta_{s0} + \Delta\eta_s$ позволяет получить хорошее описание данных во всей области устойчивости жидкости. Для обычных жидкостей постояннное слагаемое η_{s0} обычно оказывается незначимым [8].

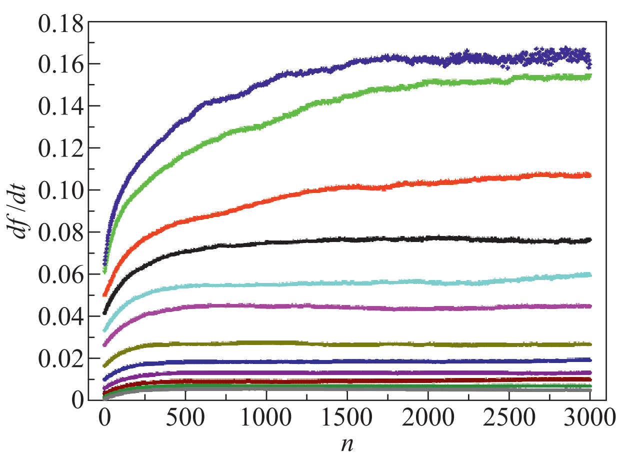

Рис. 3. (Цветной онлайн) Производные корреляционной функции $f(t)$ при разных ϕ. Горизонтальная ось – число шагов по времени, используемых для расчета (см. текст). Величина производной растет с увеличением плотности жидкости

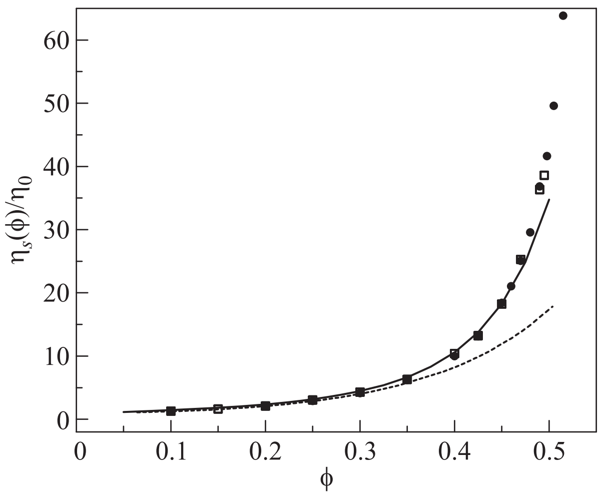

Рис. 4. Зависимость сдвиговой вязкости от плотности ϕ. Открытые квадраты – наша MD, сплошные круги – результат [5], пунктирная линия — выражение Энскога (5), сплошная линия - выражение (6). Точки MD практически совпадают с результатом Энскога при $\phi < 0.3$

Рассмотрим теперь объемную вязкость. Поправка к объемной вязкости имеет вид

$$\Delta\eta_b \propto q_0^3 \frac{\Gamma}{a}\sqrt{\frac{a}{bq_0^2}}\left(\frac{\rho}{a}\frac{\partial a}{\partial \rho}\right)^2, \tag{9}$$

где ρ – плотность жидкости, пропорциональная ϕ. Как следует из рис. 1, для твердых сфер производная $\partial a/\partial\phi$ приблизительно постоянна, поэтому последний множитель в (9) пропорционален $(\phi/a)^2$. Мы используем данные MD для объемной вязкости, полученные в работе [5]. Точки на рис. 5 представляют

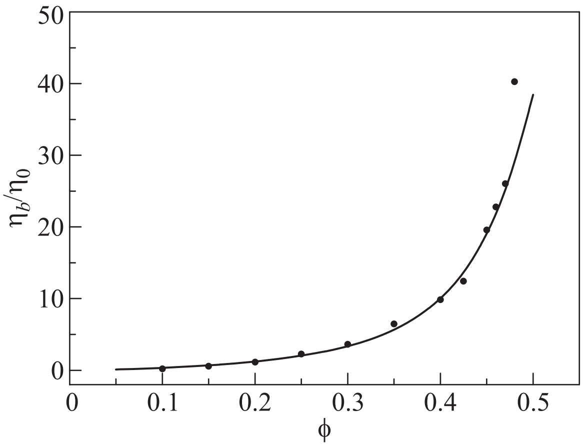

Рис. 5. Зависимость объемной вязкости от плотности ϕ. Точки – результаты MD из работы [5], линия – выражение (9)

данные MD для объемной вязкости, а линия изображает объемную вязкость, рассчитанную из (9). За исключением узкой окрестности точки перехода полученные результаты хорошо согласуются.

3. Заключение. Структура и сдвиговая, и объемная вязкости жидкости твердых сфер исследованы в области устойчивости жидкой фазы с помощью молекулярной динамики и метода взаимодействующих мод. Показано, что обратное значение структурного фактора в максимуме a линейно зависит от плотности при $\phi > 0.15$, что согласуется с предположением теории фазовых переходов Ландау. Параметр a/bq_0^2 меньше 0.1 при $\phi > 0.25$, что позволяет использовать приближение слабой кристаллизации. Показано, что форму структурного фактора вблизи главного максимума при $q = q_0$ можно с высокой точностью аппроксимировать выражением, полученным из уравнения Орнштейна–Цернике с замыканием Перкуса–Йевика. Наши данные по сдвиговой вязкости, рассчитанные с помощью молекулярной динамики, хорошо согласуются с результатами [5]. Показано, что выражения для сдвиговой и объемной вязкостей, полученные методом взаимодействующих мод, хорошо описывают соответствующие результаты моделирования в области устойчивости жидкости, за исключением области $0.48 < \phi$. В узкой окрестности перехода учет первой флуктуационной поправки к вязкости, вероятно, не обеспечивает достаточной точности. Заметим, что в статье [8] было показано, что данный подход хорошо описывает зависимость сдвиговой вязкости от температуры для многих жидкостей. В данной работе изучена справедливость соответствующих выражений в зависимости от плотности.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Российского министерства науки и образования # 0139-2019-0005.

Автор благодарит М. Житомирского, Е. Каца и В. Лебедева за полезные обсуждения.

1. K. N. Pham, A. M. Puertas, J. Bergenholtz, S. U. Egelhaaf, A. Moussaid, P. N. Pusey, A. B. Schofield, M. E. Cates, M. Fuchs, and W. C. K. Poon, Science **296**, 785 (2002).
2. S. P. Das, Rev. Mod. Phys. **76**, 785 (2004).
3. P. N. Segre, S. P. Meeker, P. N. Pusey, and W. C. K. Poon, Phys. Rev. Lett. **75**, 958 (1995).
4. Z. Cheng, J. Zhu, P. M. Chaikin, S.-E. Phan, and W. B. Russel, Phys. Rev. E **65**, 041405 (2002).
5. H. Sigurgeirrson and D. M. Heyes, Mol. Phys. **101**, 469 (2003).
6. W. Krekelberg, J. Mittal, V. Ganesan, and Th. M. Trusket, J. Chem. Phys. **127**, 044502 (2007).
7. E. I. Kats, V. V. Lebedev, and A. R. Muratov, Phys. Rep. **228**, 1 (1993).
8. A. R. Muratov, JETP Lett. **86**, 737 (2008).
9. P. N. Pusey, W. van Megen, P. Bartlett, B. J. Ackerson, J. D. Rarity, and S. M. Underwood, Phys. Rev. Lett. **63**, 2753 (1989).
10. S. Chapman and T. G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases*, Cambridge University Press, Cambridge (1952).
11. S. P. Das, Phys. Rev. A **36**, 211 (1987).
12. E. I. Kats and V. V. Lebedev, *Fluctuational Effects in the Dynamics of Liquid Crystals*, Springer-Verlag, N.Y. (1993).
13. J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of simple fluids*, Academic Press, N.Y. (1986).
14. M. C. Wertheim, Phys. Rev. Lett. **10**, 321 (1963).
15. J. M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*, Wiley-Interscience Publication, N.Y. (1992).
16. M. L. de Haro and M. Robles, J. Phys. **16**, S2089 (2004).