

539.192

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ

А. Н. Лагарьков, В. М. Сергеев

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	409
1. Движение частиц в жидкостях и плотных газах	411
а) Проверка моделей движения частиц методом молекулярной динамики. Временная автокорреляционная функция скорости (411). б) Автокорреляционная функция сил в жидкости и плотном газе (417). в) Распад корреляций плотности. Продольные и сдвиговые волны в жидкости (419).	
2. Термодинамические свойства и явления переноса в простых жидкостях и плотных газах	425
а) Фазовые переходы (425). б) Термодинамические свойства простых жидкостей (427). в) Коэффициенты переноса (430). г) Расчетные схемы и точность метода молекулярной динамики (436).	
3. Динамика легкой классической частицы в плотной среде неупорядоченных тяжелых рассеивателей	437
а) Постановка задачи (437). б) Плотность состояний и пространственная корреляционная функция электрон — атом (440). в) Временная автокорреляционная функция скорости и изотермическая проводимость (442). г) Расчет проводимости (444).	
Заключение	445
Цитированная литература	445

ВВЕДЕНИЕ

Жидкости, расплавы, плотная плазма и ряд других плотных систем, не имеющих упорядоченной структуры, характеризуются весьма неприятным для построения их теории свойством — средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну частицу, E , по порядку величины равна потенциальной энергии U . Отсутствие малого параметра, по которому было бы удобно проводить разложение, приводит к тому, что в жидкостях и расплавах нет такой же строгой теории, как, например, в твердом теле ($E/U \ll 1$) или в газе ($E/U \gg 1$).

Несмотря на то, что в последнее время в изучении плотных неупорядоченных систем достигнуты большие успехи, что особенно относится к исследованию физики явлений в простых жидкостях^{1,3}, теоретические исследования в этой области еще далеки от точности, достижимой в эксперименте. Более того, многие качественные результаты, полученные в физике простых жидкостей, как правило, опираются на данные, извлекаемые методом молекулярной динамики (МД). Метод МД — принципиально новый метод исследования сильновзаимодействующих систем многих частиц, появление которого связано с интенсивным развитием вычислительной техники. Он основан на математическом моделировании движения достаточно большого числа частиц с заданным законом взаимодействия. В результате численного решения уравнений движения находятся динамические

траектории частиц, а затем с помощью эргодической гипотезы гиббсовские средние от любых динамических переменных.

Метод МД впервые предложен Олдером и Вайнрайтом² для изучения движения системы твердых сфер. В течение ряда лет этот метод интенсивно развивался и в последние годы широко применяется для исследования термодинамических и переносных свойств плотных систем. При этом он удачно дополняет метод Монте-Карло, когда речь идет об изучении термодинамических свойств⁵ и является пока что единственным численным методом, позволяющим изучать динамику плотной среды.

В настоящее время общепринятой является следующая схема метода МД. Рассматривается классическая система из нескольких десятков или сотен частиц с заданным потенциалом взаимодействия между ними. Классические уравнения движения частиц численно решаются с помощью разностных методов, например,⁴

$$p_i^{k+1} = p_i^k + \Delta t \sum_j F_{ij}(x^k),$$

$$x_i^{k+1} = x_i^k + \frac{\Delta t p_i^{k+1}}{m_i}, \quad (\text{В.1})$$

где p_i^k — импульс i -й частицы на k -м шаге, x_i^k — координата i -й частицы на k -м шаге, m_i — масса i -й частицы, F_{ij} — сила, действующая на i -ю

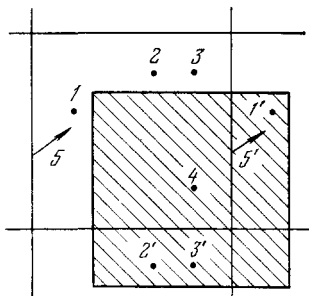


Рис. 1. Периодические граничные условия.

Частица $5'$ выходит из объема V , частица 5 входит в него.

частицу со стороны j -й частицы. Для простоты формулы приведены для одномерной системы. При решении уравнений движения налагаются периодические граничные условия, реализуемые следующим образом. Рассматривается периодическая решетка с элементарной кубической ячейкой V , заполненная N частицами (рис. 1). Если какая-либо частица выходит через грань куба с импульсом p_i , то другая частица входит через противоположащую грань с тем же импульсом, симметрично относительно плоскости, проходящей через центр куба. При расчете сил, действующих на частицу, последняя окружается кубическим объемом V' и учитывается взаимодействие только с частицами, находящимися в объеме V' . (На рис. 1 для частицы 4 соответствующий объем V' заштрихован.) Исключение из этой схемы составляют системы с дальнедействующим кулоновским потенциалом взаимодействия, где в некоторых случаях для расчета энергии взаимодействия необходимо использовать метод Эвальда (см. ¹³⁵).

Найденные траектории частиц $p_i(t)$, $r_i(t)$ позволяют получить информацию о термодинамических и кинетических свойствах системы многих частиц путем усреднения по времени вдоль классической траектории системы соответствующих функций динамических переменных:

$$\langle f \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f[p(t), r(t)] dt, \quad (\text{В.2})$$

где $\langle \dots \rangle$ обозначает среднее по Гиббсу от какой-либо функции динамических переменных p и r . При этом предполагается, что изучаемая система является эргодической.

В первых работах^{2, 10} по методу МД значительное место занимало исследование выполнения общих закономерностей движения классической системы многих частиц: сохранение энергии, установление темпе-

ратуры, определяемой через приходящуюся на одну частицу среднюю кинетическую энергию

$$\frac{3}{2} kT = \bar{E} = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 \frac{m (v_i^{\alpha})^2}{2} \right\rangle, \quad (\text{B.3})$$

и релаксация к максвелловскому распределению частиц по скоростям. В этих работах было показано, что выход температуры на равновесие и максвеллизация происходит за время порядка нескольких времен столкновений. Указанная закономерность, как и следует ожидать, является общей для самых различных систем и практически не связана с видом потенциала взаимодействия. По мере развития метода МД все более усложнялись решаемые им задачи. В настоящее время метод МД позволяет значительно продвинуться в понимании структуры жидкого и плотного газообразного состояния вещества, в буквальном смысле увидеть и проанализировать сложную динамическую картину движения частиц плотной среды. В последние годы благодаря использованию мощных ЭЦВМ удается исследовать необычайно сложные модели со сферически-несимметричными потенциалами взаимодействия между частицами. Еще несколько лет назад казалось, что такие модели недоступны для исследований. В настоящее время результаты, полученные с помощью метода МД, в ряде случаев считаются не менее надежными, чем экспериментальные, и оказывают стимулирующее влияние на развитие теории плотного газообразного и жидкого вещества.

Настоящий обзор будет в основном посвящен тем новым физическим представлениям, которые удалось впервые получить или однозначно подтвердить с помощью метода МД. В связи с этим мы не можем уделить достаточного внимания огромному численному материалу, полученному методом МД и представляющему, несомненно, самостоятельный интерес для практических приложений. Читатель, интересующийся подобными вопросами, сможет глубже ознакомиться с ними по имеющимся в обзоре ссылкам.

1 ДВИЖЕНИЕ ЧАСТИЦ В ЖИДКОСТЯХ И ПЛОТНЫХ ГАЗАХ

а) Проверка моделей движения частиц методом молекулярной динамики. Временная автокорреляционная функция скорости

Естественно, что первые МД исследования были посвящены изучению простых моделей, а именно систем, состоящих из твердых сфер (в трехмерном случае) или дисков (в двумерном) одинакового радиуса. Можно предположить, что эта модель при температурах и плотностях больших критической будет хорошо описывать поведение реальных плотных газов, состоящих из сферических молекул. Притягивательная часть потенциала при высоких температурах и невысоких плотностях может рассматриваться как слабое возмущение. Эти предположения, восходящие еще к Ван-дер-Ваальсу, инспирировали тщательное изучение основных закономерностей поведения системы твердых шаров и дисков, которое было проведено группой Олдера.

Одними из основных представлений о природе транспортных процессов в жидком и плотном состояниях были представления о прыжковом механизме диффузии¹¹. Согласно этим представлениям молекулярный поток переносится прыжками с длиной пробега порядка межмолекулярного расстояния. Эти прыжки осуществляются редко, только в том

случае, когда соседи, обычно окружающие молекулу, достаточно разойдутся, чтобы позволить ей проскочить мимо. Такой механизм диффузии аналогичен теории вакансий. Очевидно, что в этом случае должны существовать две характерные длины свободного пробега: одна, соответствующая биению частицы в ее ячейке, и другая — порядка межмолекулярного расстояния.

Если ввести вероятность $\mathcal{P}(r) dr$ того, что молекула пройдет расстояние $r \div r + dr$ между двумя последовательными столкновениями,

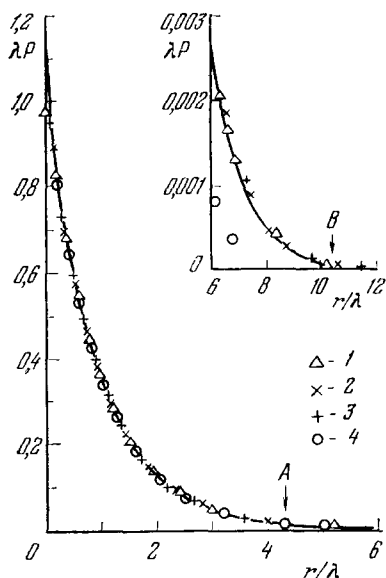


Рис. 2. Распределение длин свободного пробега в зависимости от приведенной длины при разных плотностях.

Плотности $V/V_0 = 3$ (1), 2 (2), 1,6 (3) и 1,42 (4). V_0 — объем плотной упаковки. Сплошная линия соответствует бесконечному разрежению. Стрелки А и В — диаметры твердой сферы при $V/V_0 = 3$ и 2.

дого тела, указывает на схожесть механизмов переноса, за исключением того, что для твердого тела распределение идет ниже, чем в случае жидкого состояния, особенно для больших r . Таким образом, даже в твердом теле прыжковый механизм диффузии не наблюдается. Несмотря на наличие вакансий, диффузия в твердом теле осуществляется большим числом малых прыжков с гораздо большей вероятностью, чем прыжком длиной в межмолекулярное расстояние¹³.

Одним из наиболее чувствительных индикаторов, дающих усредненные характеристики движения частиц, является временная корреляционная функция скорости (ВКФС). Исследование этой величины методом МД позволило ответить на целый ряд вопросов, необходимых для понимания основных закономерностей движения частиц жидкого и плотного вещества: 1) насколько важна роль пространственных и временных корреляций в движении частиц и к каким отклонениям от представлений, основанных на использовании кинетических уравнений стохастического типа, они приводят; 2) каким образом осуществляются коллективные движения в системе.

На рис. 3 приведена ВКФС системы твердых сфер для различных плотностей^{15, 16}. Там же для сравнения приведена экспоненциальная

то в случае прыжкового механизма следует ожидать распределения $\mathcal{P}(r)$ с двумя пиками. Однако вычисления, проведенные методом МД для системы твердых сфер, показали, что распределение $\mathcal{P}(r)$ является монотонно убывающим^{12, 13}. На рис. 2 отложена зависимость $\lambda \mathcal{P}(r)$ от r/λ , где $\lambda = [V 2 \ln \sigma^2 g(\sigma)]^{-1}$ — длина свободного пробега, определенная согласно Энскогу¹⁴, учитывает большую вероятность столкновения для более плотных систем, σ — диаметр твердой сферы, $g(\sigma)$ — радиальная функция распределения для двух сфер, находящихся в контакте. Из рис. 2 видно, что распределение свободных пробегов в жидкости твердых сфер с учетом введенного масштаба практически не зависит от плотности и с точностью до нескольких процентов совпадает с экспоненциальным распределением для идеального газа. Полученное распределение убедительно проиллюстрировало, что молекулярный поток в системе производится большим числом малых прыжков, а не несколькими большими. Сравнение результатов, полученных для плотностей, соответствующих плотности твер-

зависимость, которую можно было бы ожидать из теории Энскога¹⁴. ВКФС говорит о наличии коллективных движений двух типов. В области газа умеренной плотности у ВКФС имеется длинный положительный «хвост», простирающийся до времен порядка 20 времен столкновений¹⁶. Другой тип коллективного движения наблюдается вблизи линии затвердевания, например, вблизи тройной точки, где ВКФС становится отрицательной после одного или двух столкновений и остается отрицательной в течение нескольких времен релаксации^{2, 15}.

При умеренных плотностях движущаяся частица увлекает за собой частицы, окружающие ее, в направлении первоначального движения. Эти увлеченные частицы способствуют сохранению скорости частицы, за которой мы наблюдаем, подталкивая ее при больших временах в прежнем направлении. Впервые коллективное движение такого типа наблюдалось в работе¹⁶ для системы твердых сфер и затем было подтверждено более тщательными исследованиями¹⁷. В¹⁷ было показано, что распад ВКФС системы твердых сфер при больших временах подчиняется закону $t^{-3/2}$, в то время как в двумерной системе твердых дисков ВКФС спадает по закону t^{-1} . Движение частиц, определяющее столь медленный спад, имеет коллективную природу и включает столь много частиц, что для его описания могут быть привлечены законы гидродинамики. Именно гидродинамическим движением капли частиц, как целого, может быть объяснен спад $\sim t^{-3/2}$. Эта идея была подтверждена в¹⁷ — численным решением уравнения Навье — Стокса как в эйлеровых, так и в лагранжевых координатах для элемента объема, перемещающегося в жидкости. Размер объема принимался равным объему, приходящимся на одну молекулу, а начальная скорость — среднеквадратичной скорости молекул. Сравнение картины течения, полученного расчетами МД и путем исследования гидродинамического поля течения, показало хорошее совпадение рассчитанных ВКФС при больших временах.

Следует подчеркнуть, что рассмотренная гидродинамическая модель существенно отличается от модели Стокса — Эйнштейна, в которой сфера, представляющая молекулу, медленно адиабатически перемещается в вязкой жидкости и где предполагается, что замедляющая сила в каждый момент времени имеет квазистационарное значение, пропорциональное скорости.

В результате скорость спадает по экспоненциальному закону. В отличие от этого, в модели, использованной в работе¹⁷, отыскивалось точное временное решение уравнения Навье — Стокса. Гидродинамическая картина течения продемонстрировала наличие двойного вихря в двумерном случае и вихревого кольца в трехмерном случае. Из этой картины понятно, каким образом возникает положительная корреляция скорости за счет коллективного движения частиц, подталкивающих при больших временах наблюдения рассматриваемую частицу.

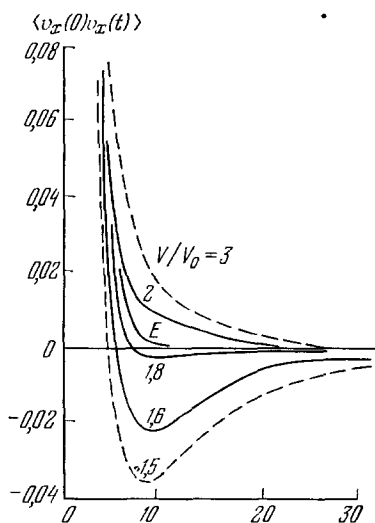


Рис. 3. Временные корреляционные функции скорости системы твердых сфер при различных плотностях V/V_0 .

Кривая E соответствует теории Энскога. Сплошные линии — расчет со 108 частицами, штриховые — с 500. Единица времени — среднее время между столкновениями.

Для достижения асимптотического режима на больших временах необходимо иметь большую ячейку. При этом исследователь ограничен двумя требованиями: во-первых, необходимо рассматривать такие времена, когда система вышла на гидродинамический режим. С другой стороны, это время t должно быть не столь большим, чтобы звуковая волна, возникающая из-за периодических граничных условий, пересекла систему, т. е. $t < L/v_{\text{зв}}$, где L — ребро ячейки. Если подходить строго с этой точки зрения, то трехмерная система, исследованная в работе ¹⁷ ($N = 500$), слишком мала, чтобы можно было точно установить наличие асимптотического закона $t^{-3/2}$. Что касается двумерного случая, для него ясна возможность использования гидродинамических уравнений ¹⁸. Однако исследования, проведенные в работе ¹⁹ для системы, содержащей 4000 частиц, взаимодействующих согласно отталкивательной части потенциала Леннарда — Джонса, подтвердили справедливость асимптотического спада $t^{-3/2}$, обнаруженную в работах ^{16, 17}. Ряд теоретических работ ^{18, 20-23}, посвященных исследованию асимптотики ВКФС, указывал, что

$$\langle v(0) v(t) \rangle \xrightarrow[t \rightarrow \infty]{} \frac{2kT}{\rho m} [4\pi(D + \nu)t]^{-3/2} \quad (1.1)$$

где ν — коэффициент кинематической вязкости, D — коэффициент диффузии, ρ — плотность.

На наш взгляд, наиболее последовательный подход к получению асимптотики ВКФС был предложен Фишером ²³. В ²³ было показано, что частица дрейфует вместе с окружающими ее соседями и, поскольку она перемещается вместе с окружающим ее элементом объема, то в качестве коэффициента диффузии в (1.1) необходимо использовать лагранжев коэффициент диффузии D , определяющий диффузию капли с характерным размером $R = (8/3) \sqrt{\tau \nu}$, где τ — время релаксации вязких напряжений. При этом лагранжев коэффициент диффузии значительно меньше коэффициента микроскопической диффузии.

Следует отметить, что идея о том, что выделенный диффундирующий атом сильно связан со своими соседями и поэтому его диффузия должна рассматриваться как коллективный процесс, ранее высказывалась Френкелем ¹³¹. Позднее Эгельстафф ¹³² основывал свои рассуждения на картине диффузии, как коллективном явлении, считая, что в броуновском движении участвуют определенные группы атомов, жестко связанные между собой (глобулы). Однако вопрос о связи затухания скорости дрейфа на больших временах со скоростью затухания гидродинамических флуктуаций был впервые корректно поставлен и решен в работе ²³. При этом оказалось, что выход частицы на гидродинамический режим реализуется ранее совершения ею в среднем даже одного скачка. Такая картина молекулярного движения говорит о том, что многочисленные ранние работы, в которых движение частицы в жидкости делилось на две части — колебательную коллективную часть, соответствующую малым временам, и диффузионную одностатичную, давали неправильную картину движения частиц жидкости. Фурье-анализ корреляционной функции скорости ¹⁰, полученной методом МД, а также результаты по неупругому некогерентному рассеянию нейтронов ¹³³ в свою очередь говорят о том, что колебательные моды сильно демпфированы, и переход от малых времен к временам, соответствующим диффузионному режиму, осуществляется очень плавно. При этом диффузионный процесс в жидкости при больших временах также носит коллективный характер.

При увеличении плотности по мере приближения к тройной точке все большую роль играет другой вид коллективного движения, приводящий к появлению отрицательной части ВКФС (см. рис. 3 кривая $V/V_0 =$

$= 1,5$). Как и в случае меньшей плотности, рассматриваемая частица увлекает свое окружение. В случае очень больших плотностей движение частицы в среднем превращается в обратное из-за барьера, образуемого окружающими ее твердыми сферами. Это приводит к появлению отрицательной части ВКФС. Через некоторое время обращается движение группы сопровождающих частиц, которое начинает поддерживать обращенное движение. В результате у ВКФС возникает протяженное отрицательное плато, распространяющееся до времен порядка времени релаксации. Очевидно, что роль отрицательных временных корреляций возрастает с увеличением плотности, что приводит к исчезновению коэффициента диффузии в кристаллической фазе.

Тщательное изучение модели твердых сфер значительно продвинуло вперед понимание структуры и кинетики плотного состояния. Однако эта модель не дает адекватного описания жидкого состояния, поскольку полностью пренебрегает силами притяжения. Можно ожидать, что в тех явлениях переноса, где кроме кинетических членов играют роль и потенциальные (например, вязкость и теплопроводность), пренебрежение силами притяжения при низких температурах приведет к значительному отклонению предсказаний модели от истинной картины.

Скорее всего, наиболее близка к природе простых жидкостей и плотных газов модель, в которой частицы взаимодействуют между собой согласно потенциалу Леннарда-Джонса

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1.2)$$

Если забыть на время об области высоких давлений, где можно ожидать сильного влияния неаддитивного взаимодействия на свойства вещества, то исследование такой модели методом МД позволяет описать многие закономерности поведения простых жидкостей и плотных газов, обнаруженные непосредственным экспериментом. Такая ситуация позволяет надеяться, что результаты метода МД, пока что не проверенные экспериментом, адекватно описывают явления, происходящие в жидком и плотном состояниях.

К каким эффектам приводит учет притяжения между частицами? Изучение двумерной системы частиц, взаимодействующих между собой согласно (1.2), показало ²⁴, что притяжение между частицами приводит к образованию в жидкой фазе вакансий и кластеров. При этом вакансии расположены совершенно нерегулярно и имеют размер порядка нескольких σ^2 . Притяжение между частицами вблизи от края вакансии создает микроскопическое поверхностное натяжение, которое эффективно препятствует частицам с края перемещаться в незанятые районы. Время жизни вакансий достигает при плотностях, соответствующих жидкостным, $3 \cdot 10^{-12}$ сек. На рис. 4 приведены мгновенные положения частиц, полученные при различных значениях плотности и температуры. Хорошо видны кластерообразные скопления даже при температуре, превосходящей критическую. Наличие ближнего порядка в расположении частиц кластера объясняет особенности спектра поглощения ртути, растворенной в жидком аргоне ^{24, 25}. Наблюдение за траекториями частиц, проведенное в работе ²⁴, еще раз отвергло «прыжковый» механизм диффузии в жидкости и показало, что мигрирующие частицы в основном ассоциированы с группой, все члены которой диффундируют приблизительно в одином же направлении. При этом для больших времен при повышении плотности характер диффузии меняется с кластерного на цепочечный. Рис. 5 из работы ²⁴ демонстрирует эти два вида коллективного перемещения. Вообще говоря, направление смещения частиц на малых временах

скоррелировано с мгновенным нарушением в симметрии их локального окружения ⁴¹. Таким образом, асимметрия в пространственном распре-

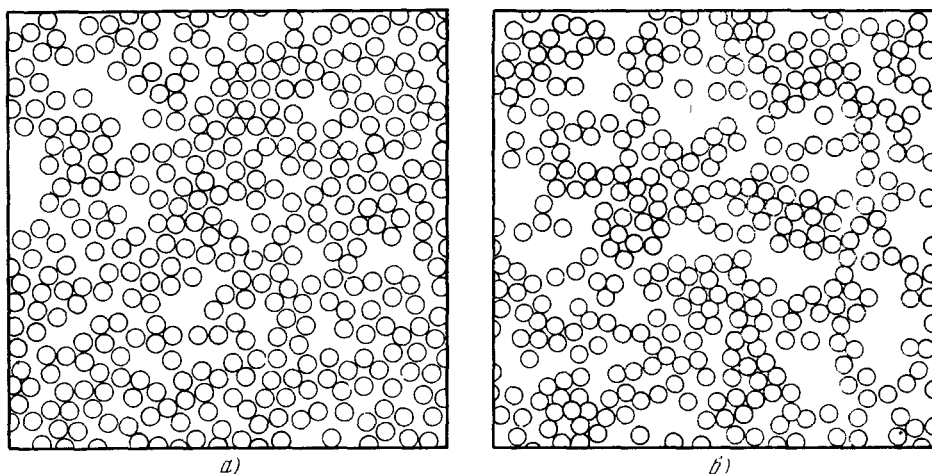


Рис. 4. Положение частиц в некоторый момент времени.

а) $T/\varepsilon = 0,927$, $\rho_R = S_0/S = 0,6781$ (S — площадь системы, S_0 — площадь плотноупакованной системы) б) $T/\varepsilon = 1,145$, $\rho_R = 0,4645$.

делении соседей определяет преимущественное направление их последующего термического движения. Корреляция такого вида распадается за время порядка $0,5 \cdot 10^{-12}$ сек. С первого взгляда этот механизм микро-

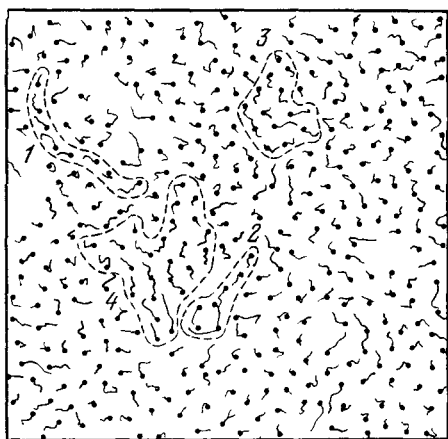


Рис. 5. Траектории частиц в течение интервала $2 \cdot 10^{-12}$ сек.

$T/\varepsilon = 0,927$, $\rho_R = 0,6781$. Малые темные кружки отмечают положение центров частиц. Линии, исходящие из центров, представляют траектории частиц. Штриховыми линиями обведены области с диффузионной миграцией разного типа. Области 1 и 2 — цепочечная диффузия. Область 2 — миграция вдоль края вакансии; область 3 — кластерная диффузия в направлении вакансии. Область 4 — оба типа диффузии.

диффузии не согласуется с рис. 5, на котором видна почти непрерывная диффузионная миграция для $t = 2 \cdot 10^{-12}$ сек. Однако дело в том, что термическое движение соседей вокруг диффундирующей частицы таково, чтобы поддержать непрерывное или приблизительно непрерывное нарушение симметрии в том же направлении, в котором частица мигрирует. Таким образом, частица осуществляет микродиффузионные смещения в локальном окружении, которое само вовлечено в диффузионную миграцию. Такая картина диффузии подтверждает основные предположения, принятые в уже упомянутой работе ²³. Понятно также, почему лагранжева формулировка диффузионных процессов ²³ оказалась наиболее удобной для описания асимптотических свойств ВКФС.

Притяжение между частицами приводит к тому, что длительность столкновения становится сравнимой со временем между столкновениями. Сравнение ВКФС для твердых сфер, полученное в работе ¹⁵, и для частиц, взаимодействующих согласно потенциалу Леннарда-Джонса ²⁷, приве-

денных на рис. 3 и 6, показывает, что эффект длительности столкновения сильно влияет на форму ВКФС при малых временах. В случае реальных жидкостей (а мы полагаем, что потенциал Леннарда-Джонса хорошо описывает свойства реальных жидкостей) ВКФС при малых t имеет гауссову форму, а в случае твердых сфер выглядит как экспонента. Можно убедиться, что площадь под кривой ВКФС для системы твердых шаров

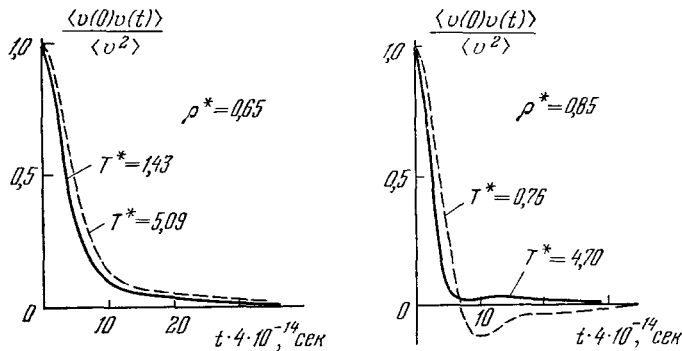


Рис. 6. Временные корреляционные функции скорости частицы в жидкости Леннарда-Джонса

Аг; $\rho^* = N\sigma^3/V$, $T^* = T/\epsilon$, $\epsilon = 119,8^\circ\text{K}$, $\sigma = 3,405 \text{ \AA}$.

приблизительно на 25% меньше, чем соответствующая площадь для жидкости с потенциалом Леннарда-Джонса. При этом сравнении диаметр твердой сферы выбирается так, чтобы при данных ρ и T высота первого структурного максимума, полученного из решения²⁸ уравнения Перкуса — Йефика для твердых сфер, совпадала с аналогичной величиной для реальной жидкости.

б) Автокорреляционная функция сил в жидкости и плотном газе

В некотором смысле альтернативной к модели твердых сфер, подробно описанной выше, является модель жидкого состояния, предложенная Райсом и Оллиэтом^{30, 31}. Модель Райса и Оллиэта (РО) является интересной как по полученным с ее помощью результатам, так и по простоте лежащих в ее основе предположений. В модели РО предлагается рассматривать жидкость как систему твердых шаров, которые в промежутках между столкновениями движутся по броуновским траекториям в результате столкновений с участием слабой притягивательной части потенциала. Столкновения за счет мягкой притягивательной части нарушают временную корреляцию в движении твердых сфер, которое, таким образом, можно рассматривать как полностью некоррелированное. Эти предположения позволяют написать кинетические уравнения для функций распределения. В серии работ³²⁻³⁴ показано, каким образом, решая эти уравнения, можно определить кинетические коэффициенты в жидкости.

Можно было бы ожидать, что модель РО должна хорошо работать при низких температурах в жидкостях. Однако результаты исследования¹³ вызвали определенные сомнения по поводу применимости модели РО. В работе¹³ с помощью метода МД исследовалась система с потенциалом взаимодействия «твердая сфера + квадратная яма». Все столкновения, кроме столкновения твердых сфер, считались «мягкими» и производился подсчет отношения числа «мягких» столкновений к числу столкновений

твердых сфер. Было получено, что это отношение близко к 0,5. Так как каждое мягкое столкновение слабо меняет импульс частицы, представляется сомнительным, что столь редкие «мягкие» столкновения могут привести к значительному ослаблению временных корреляций в движении твердых сфер.

Важнейшей составной частью теории РО является формализм константы трения, развитый Кирквудом¹³⁶. Справедливость использования этого формализма в теории РО можно проверить, непосредственно исследуя автокорреляционную функцию силы, действующую на частицу жидкости

Обратимся к формализму константы трения. В модели РО считается, что изменение импульса частицы между столкновениями твердых сфер описывается уравнением Ланжевена]

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{\xi}{m} p + X(t), \quad (1.3)$$

где ξ — константа трения, $X(t)$ — случайная сила, $\langle X(t) \rangle = 0$, $\langle X(t) \times X(t + \tau) \rangle = \zeta(\tau)$, $\zeta(\tau)$ — автокорреляционная функция случайных сил. При этом предполагается, что $\zeta(\tau) = 0$ при $\tau > \tau_1$, где τ_1 много меньше времени корреляции для скоростей. Выражение для ξ через $\zeta(\tau)$ может быть записано в виде^{36, 37}

$$\xi = \frac{1}{kT} \int_0^{\infty} d\tau \zeta(\tau). \quad (1.4)$$

При выводе (1.4) весьма существенным является предположение о виде функции $\zeta(\tau)$, которая должна иметь острый пик около $\tau = 0$ и, кроме этого, $\tau_1 \ll m/\xi$.

В этом случае константа трения может быть определена также из автокорреляционной функции полной силы F с помощью соотношения

$$\xi = \frac{1}{3kT} \int_0^{\tau_1} \langle F(t) F(t + \tau) \rangle d\tau, \quad (1.5)$$

где τ_1 определяется из условия

$$\langle F(t) F(t + \tau_1) \rangle = 0. \quad (1.6)$$

Однако значения ξ являются хорошо определенными только в том случае, если интеграл (1.5), рассматриваемый как функция верхнего предела, медленно меняется при изменении τ от τ_1 до m/ξ . (Следует помнить, что $\int_0^{\infty} \langle F(t) F(t + \tau) \rangle d\tau = 0$.) Выполнение этих условий является одним

из критериев применимости модели РО.

На рис. 7 приведены автокорреляционные функции сил, полученные методом МД³⁵. Глубокий отрицательный минимум автокорреляционной функции сил говорит о значительных временных корреляциях, имеющих в системе. Очевидно, что вид автокорреляционной функции сил исключает наличие плато в интеграле (1.5) как функции верхнего предела. Отметим также, что время корреляции, определенное на основании (1.6), всего в четыре раза меньше величины m/ξ , рассчитанной на основании (1.5). Следует обратить внимание еще на одно обстоятельство. Для того чтобы операторы столкновений могли быть разделены так, как это сделано в теории РО, необходимо, чтобы спектры их собственных

значений не перекрывались. Очевидно, что для этого необходимо, чтобы времена релаксации в системе твердых сфер и в системе частиц, взаимодействующих по Ван-дер-Ваальсу, были существенно различны. Непосредственная проверка методом МД показывает, что это условие не выполняется. Такая же ситуация имеет место при рассмотрении автокорреляционной функции сил, действующих на частицу расплава соли³⁸. Потенциал взаимодействия между частицами расплава может быть моделирован короткодействующим отталкиванием на малых расстояниях и кулоновским взаимодействием на больших. Казалось бы, в этих условиях применение модели РО является наиболее приемлемым^{39,40}. Однако исследование автокорреляционной функции сил для модели расплава соли методом МД³⁸ приводит к тем же возражениям против теории РО, как и в случае простых жидкостей. К аналогичному выводу пришли также на основании исследований методом МД авторы работы⁴². Недавно расчеты коэффициентов переноса⁴³ для жидкого аргона показали, что теория РО дает расхождение с экспериментом в полтора-два раза. Причина этого, как ясно из изложенного выше, состоит в нарушении основных предположений теории.

в) Распад корреляций плотности. Продольные и сдвиговые волны в жидкости

Для изучения микроскопических свойств жидкого состояния важную роль играет исследование равновесной корреляционной функции плотность — плотность

$$G(r, t) = V \left\langle \sum_{i,j}^N \rho_i(r, t) \rho_j(0, 0) \right\rangle \quad (1.7)$$

где $\rho_i(r, t) = \delta(r - r_i(t))$. Функция G может быть представлена в виде суммы двух функций

$$G(r, t) = G_s(r, t) + G_d(r, t), \quad (1.8)$$

где

$$G_s(r, t) = V \langle \rho_i(r, t) \rho_i(0, 0) \rangle. \quad (1.9)$$

Функции $G(r, t)$ и $G_s(r, t)$ впервые были введены Ван-Ховом^{44, 45} в теории рассеяния нейтронов. Функция $G_s(r, t)$ дает плотность вероятности нахождения частицы в точке r в момент t , если при $t = 0$ она находилась в начале координат. Величина $G_s(r, t)$ может быть получена методом МД с помощью

$$G_s(r, t) = \frac{1}{4\pi r^2 \Delta r} \langle \theta(r_i(t) - r_i(0) - r) \rangle, \quad (1.10)$$

где $\theta(x - r) = 1$, если x лежит между r и $r + \Delta r$, и нулю в любом другом случае.

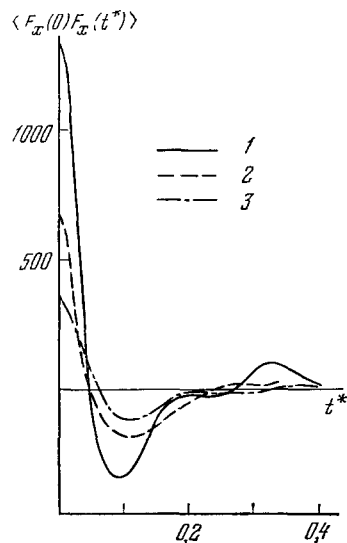


Рис. 7. Временные корреляционные функции сил, действующих на частицу в жидкости Леннарда-Джонса
Ar; $\varepsilon = 119,8$ °K, $\sigma = 3,405$ Å,
 $\rho^* = 0,88$, $T^* = 3,55(1)$, $2,14(2)$ и $1,31(3)$.

$G_d(r, t)$ — зависящая от времени парная корреляционная функция. Она определяется следующим образом: если в момент t $n(r, t)$ частиц расположено на расстоянии между r и $r + \Delta r$ от положения, которое было занято определенным атомом при $t = 0$, то

$$G_d(r, t) = \frac{iV}{N} \frac{n(r, t)}{4\pi r^2 \Delta r}. \quad (1.11)$$

При этом частица, находившаяся первоначально в нуле, из расчета исключается.

Как известно ^{44, 45}, фурье-образ функции $G_s(r, t)$, обозначаемый обычно через $S(k, \omega)$, определяет дифференциальное сечение некогерентного рассеяния нейтронов, Фурье-образ функции $G(r, t)$ — динамический структурный фактор $S(k, \omega)$ — дифференциальное сечение когерентного рассеяния. При этом $\hbar\omega$ соответствует величине энергии, переданной системе, $\hbar k$ — модулю переданного импульса. Таким образом, величины $G_s(r, t)$ и $G(r, t)$ являются непосредственно измеримыми. Однако эти измерения являются весьма дорогостоящими, и, кроме того, не позволяют получить зависимость во всей области k и ω . Поэтому метод МД является чрезвычайно эффективным как для интерпретации, так и для предсказания спектра рассеянных нейтронов. При этом удается установить, как далеко в области коротких волн коллективные движения частиц являются еще отчетливо наблюдаемыми, и каким образом коллективные движения переходят в индивидуальные в области очень малых длин волн. Следует отметить, что область очень больших длин волн, соответствующая гидродинамическому режиму, пока что, как будет ясно из дальнейшего, методом МД недостижима, однако в этом случае информацию о виде функции $S(k, \omega)$ дают эксперименты по рассеянию света в жидкости (рассеяние Мандельштама — Бриллюэна). Таким образом, в настоящее время имеется достаточно полная информация о виде функции $S(k, \omega)$ почти во всей плоскости k, ω .

Теоретическому исследованию функций $G_s(r, t)$ и $G_d(r, t)$ посвящено большое число работ. Наиболее естественно и часто используемое предположение о виде функции $G_s(r, t)$ — это предположение о ее гауссовости. Метод МД позволяет установить истинный вид этой величины и пределы применимости гауссова приближения. Если бы $G_s(r, t)$ имело гауссову форму, т. е.

$$G_s(r, t) = [4\pi A(t)]^{-3/2} e^{-r^2/4A(t)}, \quad (1.12)$$

где $A(t) = \frac{1}{6} \langle r^2 \rangle$, то

$$\langle r^{2n} \rangle = C_n \langle r^2 \rangle^n,$$

где $C_n = (2n + 1)!!/3^n$ для $n = 1, 2, 3, \dots$

Расчеты, проведенные методом МД, показывают, что $G_s(r, t)$ отклоняется от гауссовой формы ¹⁰. Величина отклонения, выраженная в зависимости от

$$\alpha_n(t) = \frac{\langle r^{2n} \rangle}{C_n \langle r^2 \rangle^n} - 1,$$

приведена на рис. 8.

Поскольку все значения α положительны, ясно, что истинное $G_s(r, t)$ с ростом r стремится к нулю медленнее, чем в случае гауссовой формы. При $t \rightarrow \infty$ негауссовость, как и следует ожидать, исчезает. Практически это происходит за время порядка 10^{-11} сек. При этом $\sqrt{\langle r^2 \rangle}$ приблизительно равно расстоянию до первой соседней частицы.

При любом фиксированном k функция $S_s(k, \omega)$ имеет максимум при $\omega = 0$ и плавно спадает при увеличении ω . Полуширина $\omega_{1/2}$ на половине высоты $S_s(k, \omega)$ и значение $S_s(k, 0)$ позволяют судить об отклонении $S_s(k, \omega)$ от дисперсионной кривой, характерной для длинноволнового и низкочастотного предела. Рис. 9 демонстрирует поведение величин

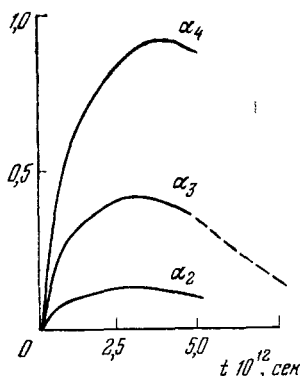


Рис. 8. Отклонение от «гауссовости» автокорреляционной функции Ван-Хова в аргоне при $\rho = 1,374 \text{ г/см}^3$, $T = 94,4^\circ \text{К}$.

$\Sigma(k) = \pi k^2 D S_s \leftrightarrow(k, 0)$ и $\Delta(k) = \omega_{1/2}/k^2 D$, в зависимости от k . В гидродинамическом пределе эти величины стремятся к единице. Полуширина имеет минимум около $k \sim 2 \text{ \AA}^{-1}$, значения, соответствующего первому

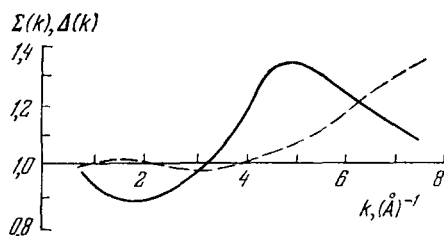


Рис. 9. Отклонение значений $\Sigma(k)$ и $\Delta(k)$ от гидродинамического предела согласно МД вычислениям⁵⁰. Аг; $\rho^* = 0,8442$, $T^* = 0,722$, $t_e = 119,8^\circ \text{К}$, $\sigma = 3,405 \text{ \AA}$.

максимуму структурного фактора $S(k)$. Это сужение говорит о том, что эффекты пространственной корреляции частиц существенно влияют на автокорреляционную функцию Ван-Хова. Отметим, что это сужение связано с отклонением $G_s(r, t)$ от гауссовой формы⁴⁶. Вид функции $\Delta(k)$, полученный методом МД⁴⁶ и подтвержденный позднее экспериментом по рассеянию нейтронов¹³³, противоречит предполагаемым зависимостям, указанным Скофилдом в¹. Это связано с тем, что вид функции

$$g(\omega) = \frac{m}{3\pi kT} \int_{-\infty}^{\infty} \langle v(0) v(t) \rangle e^{i\omega t} dt,$$

используемый в работе Скофилда, не соответствовал истинной картине $g(\omega)$, к тому времени уже полученной методом МД¹⁰.

Перейдем теперь к рассмотрению результатов, полученных методом МД при изучении динамического фактора $S(k, \omega)$ и связанного с ним фурье-образа корреляционной функции продольных токов $C_{||}(k, \omega)$. Корреляционная функция продольных токов определяется следующим образом¹:

$$C_{||}(k, t) = k^2 \langle J_{||}(k, 0) J_{||}^*(k, t) \rangle, \quad (1.13)$$

где

$$J_{||}(k, t) = \sum_{i=1}^N v_i^z(t) e^{i k Z_i(t)}. \quad (1.14)$$

Очевидно, что $\text{Re } C_{||}(k, \omega) = \omega^2 S(k, \omega)$. Вид функции $S(k, \omega)$, полученный методом МД вблизи тройной точки, в зависимости от ω приведен на рис. 10. Видно, что для волновых векторов, меньших $1/\sigma$, в исследуемой системе наблюдаются фоновые пики. Эти пики являются отголосками пиков Бриллюэна — Мандельштама; их максимумы соответствуют значениям ω/k , приблизительно равным макроскопической скорости звука.

Следует отметить, что использование гидродинамической теории с одним временем релаксации вязких напряжений не дает соответствующих максимумов. Максимумы исчезают в теории при значениях k , значительно

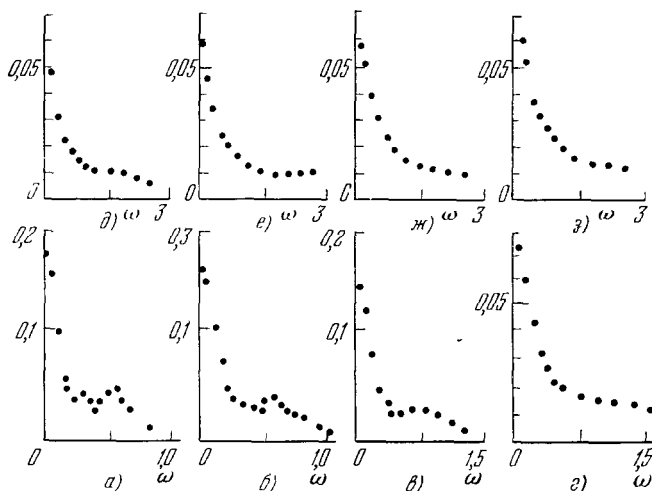


Рис. 10. Функция $2S(k\omega)/\pi$ для той же модели, что и на рис. 9.

Приведены данные МД для восьми значений $k = 0,623$ (а), $0,752$ (б), $0,881$ (в), $1,366$ (г), $2,534$ (е), $3,182$ (ж) и $3,812$ (з). Величина k дана в ед. σ^{-1} , ω — в ед. τ^{-1} ($\tau_0 = \sqrt{m\sigma^2/4be} = 3,112 \cdot 10^{-12}$ сек).

меньших тех, которые указывают расчеты МД. Однако вблизи тройной точки приближение одного времени релаксации, как будет видно из даль-

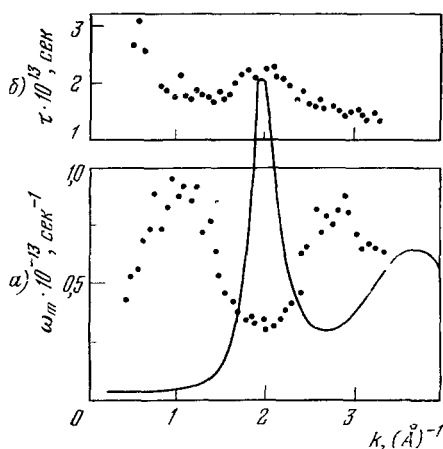


Рис. 11. Положение максимума ω_m функции $C_{||}(k, \omega)$ (а) и среднее время жизни продольных токов τ (б) в зависимости от k для Ag.

$\rho = 1,407$ г/см³, $T = 70$ °К, $\epsilon = 119,8$ °К, $\sigma = 3,405$ Å. Кружки — результаты МД⁵¹, сплошной кривой дана форма структурного фактора $S(k)$ в произв. ед.

симости от k изображено на рис. 11, демонстрирующем хорошо определенную дисперсионную кривую. На этом же рисунке изображено среднее

нейшего, является несправедливым. Гидродинамическая теория с двумя временами релаксации вязких напряжений хорошо описывает область малых k , достигнутую в расчетах МД, и дает соответствующие фоновые пики¹³⁴. Однако эти пики очень сильно уширены и колебания быстро затухают. В области $k > 1 \text{ Å}^{-1}$ осциллирующего поведения флуктуаций плотности не наблюдается. В этой области они сильно демпфированы и прекращают распространяться. Однако флуктуации токов продолжают распространяться с частотой и временем жизни, сильно зависящим от структурного фактора $S(k)$. Действительно, МД исследования $C_{||}(k, t)$ ^{49, 51} демонстрируют осциллирующее поведение этой функции в широкой области значений k . Соответственно у функции $C_{||}(k, \omega)$ наблюдается максимум при $\omega \neq 0$. Значение этого максимума в зави-

время жизни флуктуаций токов. Достаточно очевидно, что максимальное время жизни реализуется для наиболее крупномасштабных флуктуаций.

В дисперсионной кривой $\omega_{\max}(k)$, определенной методом МД, были обнаружены два максимума⁵¹. Положение второго максимума соответствует приблизительно положению первого минимума $S(k)$. Это обстоятельство говорит о тесной связи распространяющихся колебаний со структурой. Позднее эксперименты по рассеянию нейтронов¹³³ подтвердили наличие второго максимума, и в настоящее время имеется много теоретических работ, с разумной точностью воспроизводящих ход дисперсионной кривой в широкой области изменения параметра k (см. ¹³³ и содержащиеся там ссылки).

При больших значениях k , намного превышающих обратную величину межатомного расстояния, член $i \neq j$ в корреляционной функции токов становится малым, и последняя зависит только от одночастичных

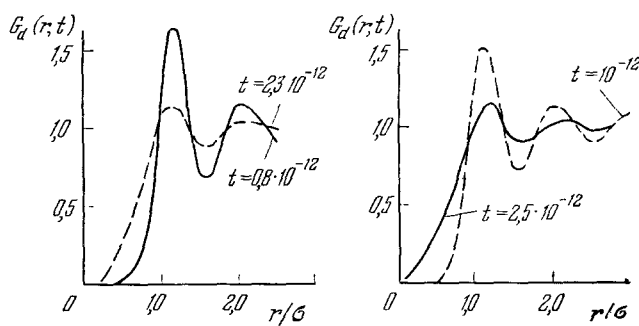


Рис. 12. Распад коллективной части корреляционной функции плотности в аргоне. $\rho = 1,374$ г/см³, $T = 94,4$ °К, $\varepsilon = 119,8$ °К, $\sigma = 3,405$ Å.

мод, не являясь уже коллективной координатой. Соответственно функция $S(k, \omega)$ становится равной корреляционной функции $S_s(k, \omega)$ и при больших k стремится к газокINETическому пределу, а дисперсионная кривая $\omega_{\max}(k)$ при больших k выходит на асимптотику $\omega_{\max}(k) = k \sqrt{2k_B T/m}$.

Следует отметить, что эксперименты по рассеянию нейтронов показывают сходство рассеяния в жидкостях, поликристаллических и твердых телах. Такое сходство становится вполне понятным, если обратиться к рис. 12, где приведено поведение функции $G_d(r, t)$, полученной методом МД¹⁰. Распад парной пространственной корреляционной функции $g(r)$ (напомним, что $G_d(r, 0) = g(r)$) свидетельствует о сохраняющихся в течение длительного времени пространственных корреляциях, напоминающих корреляцию в твердом теле. Даже при $t = 2,5 \cdot 10^{-12}$ сек хорошо видна ячейка ближнего порядка. Это обстоятельство в какой-то степени оправдывает как попытки рассмотрения жидкости с «квазикристаллических» позиций, так и введения понятия фононов в теории жидкости, поскольку для того, чтобы можно было говорить о фононах, необходимо, чтобы начальная структура $G_d(r, 0)$ не распадалась за время жизни фононов. Однако следует помнить, что для больших частот колебаний плотности период колебаний сравним с характерным временем жизни флуктуаций, и фононный спектр практически демпфирован.

Все результаты, полученные методом МД при изучении величин $S(k, \omega)$ и $S_s(k, \omega)$, были впоследствии подтверждены экспериментом по рассеянию нейтронов (см. ¹³³). Эти результаты послужили в свое время

основой построения различных приближенных моделей для расчета величин $S(k, \omega)$ и $S_s(k, \omega)$. Читателя, интересующегося этим вопросом, мы отсылаем к работам ^{47, 48}.

Перейдем теперь к рассмотрению результатов, полученных при изучении поперечных волн в жидкостях. Особенности распространения сдвиговых волн в жидкости могут быть поняты из рассмотрения корреляционной функции поперечных токов, определяемой как

$$C_t(k, t) = k^2 \left\langle \sum_{i=1}^N v_i^x(t) e^{-ikZ_i(t)} \sum_{j=1}^N v_j^x(0) e^{ikZ_j(0)} \right\rangle. \quad (1.15)$$

Как показывают МД исследования ^{50, 51}, функция $C_t(k, t)$ начинает осциллировать при значениях k , превосходящих некоторое критическое значение k_c . При этих значениях k у величины

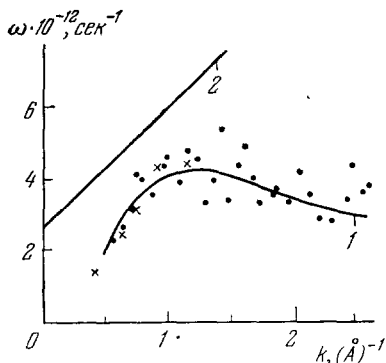


Рис. 13. Положение максимума функции $\text{Re } C_t(k, \omega)$ в зависимости от k .

Кружки — результаты МД расчетов ⁵¹ для той же модели, что и на рис. 11. Сплошная кривая 1 получена усреднением МД результатов. Крестики — результаты МД расчетов ⁵⁰ для той же модели, что и на рис. 10. Кривая 2 — коэффициент затухания $\text{Im } \omega$ поперечных токов для тех же условий, что и на рис. 11.

имеется максимум относительно ω при $\omega \neq 0$. На рис. 13 отложена зависимость этого максимума от k . Качественный вид этой кривой соответствует закону дисперсии, предсказанному Френкелем ¹⁸¹ на основании «вязко-упругой» теории. При этом в области, достаточно удаленной от линии затвердевания, там, где приближение одного времени релаксации вязко-упругих напряжений является справедливым, значение k_c , получаемое из «вязко-упругой» теории распространения сдвиговых волн в жидкости, приблизительно совпадает со значением, получаемым методом МД. Вблизи от тройной точки приближение одного времени релаксации несправедливо. В связи с этим критическое значение k_c несколько уменьшается по сравнению со значением, получаемым при использовании одного времени релаксации. Из рис. 13 видно, что наличие структуры [жидкости слабо сказывается

на виде дисперсионной кривой поперечных токов, по-видимому, по той причине, что их флуктуации относительно мало изменяют межчастичные расстояния, и поэтому возвращающие силы, действующие на частицы, также малы независимо от значения волнового вектора ⁵¹.

На рис. 13 нанесено также значение $\text{Im } \omega$, полученное обработкой данных МД в рамках приближения одного, зависящего от k , времени релаксации ⁴⁷. Сравнение $\omega_{\max}(k)$ и $\text{Im } \omega(k)$ показывает, что сдвиговые волны в жидкости являются сильно демпфированными, практически полностью затухая за период колебания.

В заключение этого раздела отметим, что специфика метода МД не позволяет получить значение функций $C_{\parallel}(k, \omega)$ и $C_t(k, \omega)$ при малых значениях k . Это ясно из рассмотрения метода расчета этих величин. Поскольку рассматривается система с периодическими граничными условиями, то для нее не равны нулю только такие фурье-компоненты, для которых $k = 2\pi/L(m_1, m_2, m_3)$, где m — положительные или отрицательные целые числа. Выбрав некоторое значение k , зная положение и скорости N частиц, можно рассчитать любую искомую динамическую величину. Зависимость от $|k|$ величин $C_{\parallel}(k, t)$ и $C_t(k, t)$ получается сложением результатов для всех k , лежащих в оболочке между k и $k + \Delta k$,

деленных на число векторов \mathbf{k} в оболочке (при выбранном Δk). Очевидно, что усреднение по углам \mathbf{k} для малых k статистически менее удовлетворительно, чем при больших значениях k . Исследовать же колебания с длиной волны, сравнимой с размерами МД ячейки, вообще некорректно. Поэтому до настоящего времени МД исследования ограничиваются значениями k , большими $0,2 \text{ \AA}^{-1}$. Таким образом, та область малых значений k и ω , где использование гидродинамического приближения еще вызывает сомнения, изучена плохо. Использование быстродействующих ЭВМ, позволяющих увеличить число частиц в исследуемой ячейке, позволит скорее всего в ближайшее время получить надежные МД-результаты и в этой промежуточной области.

2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЯХ И ПЛОТНЫХ ГАЗАХ

а) Ф а з о в ы е п е р е х о д ы

Исследования последних лет⁵² показали, что методы численного эксперимента и, в частности, метод МД могут внести значительный вклад в понимание качественных закономерностей теории фазовых переходов. Отметим, что даже для простейшей системы, состоящей из твердых сфер, существование линии плавления заранее не было очевидно и в ряде работ подвергалось сомнению. Интерес к этому вопросу еще более возрос, когда было обнаружено^{53, 54}, что для достаточно больших плотностей в системе твердых сфер не удается получить физически разумное решение уравнения Борна — Грина. Это интерпретировалось как указание на существование фазового перехода¹. Особенности в решении уравнения Борна — Грина появляются при приведенной плотности $\rho\sigma^3 = 0,95$ (плотной упаковке соответствует $\rho\sigma^3 = 1,414$). Однако исследование уравнения Перкуса — Йефика⁵⁴, которое дает значительно лучшие результаты для уравнения состояния, чем уравнение Борна — Грина, выявило отсутствие подобных особенностей. Таким образом, достаточно убедительное доказательство существования фазового перехода в системе твердых сфер отсутствовало, и вопрос оставался открытым. Исследование методом МД-системы 500 твердых сфер^{55, 56} показало, что при некоторой критической плотности характер движения частиц радикально меняется. Если вблизи плотноупакованного состояния частицы двигались вокруг неких положений равновесия, то при увеличении объема на 30% система начинала «течь». Вблизи критического объема наблюдалась неустойчивость движения во времени, система как бы переходила из жидкого состояния в твердое и обратно. Подобное поведение можно интерпретировать как фазовый переход. Эти результаты не были, однако, достаточно убедительными. Трехмерная система из 500 частиц недостаточно велика, чтобы продемонстрировать существование фазового перехода из-за сильного влияния граничных условий. Сосуществования фаз в такой системе заметить не удалось. Поэтому была предпринята попытка⁵⁷ продемонстрировать существование фазового перехода в системе твердых дисков. Двумерная система из 870 твердых дисков эффективно значительно «больше», чем система из 500 твердых сфер, так как влияние граничных условий в подобной системе оказывается меньше. Система исследовалась на протяжении времени, соответствующем нескольким миллионам соударений. Оказалось, что зависимость сжимаемости от плотности весьма напоминает ван-дер-ваальсово уравнение состояния (рис. 14). Для того чтобы исследовать флуктуации давления вблизи критической плотности, траектория системы разбивалась на отрезки по 50 тысяч столкновений, и усреднение про-

водилось по этим отрезкам. Вертикальные метки на рис. 14 показывают зависимость величины флуктуаций от плотности. Резкое увеличение флуктуаций в области критической плотности указывает на наличие фазового перехода. В системе 870 дисков удалось наблюдать сосуществование твердой и жидкой фаз. На рис. 15 ясно видно существование двух областей твердого тела и области жидкости между ними. Таким образом, метод МД дал весьма убедительное доказательство существования фазового перехода в системе твердых дисков. Так как притяжение в системе твердых сфер и дисков отсутствует, то ясно, что этот фазовый переход носит чисто геометрический характер. Скорее всего, его следует связывать с появлением сдвиговой неустойчивости в движении частиц твердого тела при увеличении его объема. Действительно, в плотноупакованном состоянии нельзя сдвинуть один слой частиц относительно другого, но при увеличении объема системы появляется возможность проскальзывания. Сравнение систем из 72⁵⁸ и 870⁵⁷ дисков, по-видимому, позволяет провести экстраполяцию результатов, полученных методом МД для 500 твердых сфер на систему с большим числом частиц.

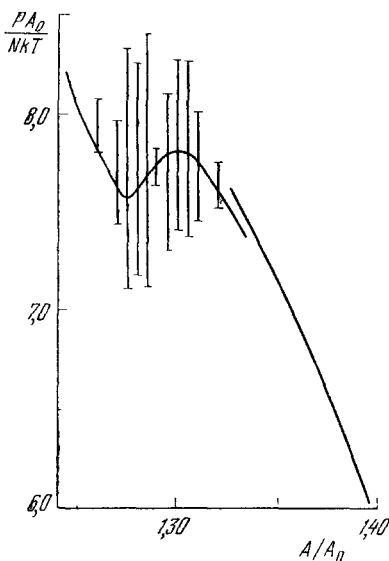


Рис. 14. Уравнение состояния твердых дисков в районе фазового перехода⁵⁷.

A/A_0 — отношение площади системы к площади плотной упаковки. Вертикальные метки указывают величину флуктуации фактора сжимаемости, полученную усреднением по $5 \cdot 10^4$ столкновений, сплошная кривая получена усреднением по 10^7 столкновений.

существование фаз также не наблюдалось, однако в области критической плотности система переходила поочередно то в состояние твердой, то в состояние жидкой фазы. Такая зависимость поведения системы от числа частиц объясняется тем, что поверхностная энергия на границе раздела фаз весьма значительна. В небольшой системе флуктуации недостаточно велики, чтобы создать возможность существования поверхности раздела. Иная ситуация в системе 370 дисков. Свободная поверхностная энергия на границе раздела, приходящаяся на одну частицу, составляет лишь величину $\sim kT/60$ ⁵⁸, т. е. мала по сравнению со средней кинетической энергией частицы, поэтому существование фаз возможно и действительно наблюдалось. (Следует помнить, что в системе твердых сфер вклад

в фазовый переход носит чисто геометрический характер. Скорее всего, его следует связывать с появлением сдвиговой неустойчивости в движении частиц твердого тела при увеличении его объема. Действительно, в плотноупакованном состоянии нельзя сдвинуть один слой частиц относительно другого, но при увеличении объема системы появляется возможность проскальзывания. Сравнение систем из 72⁵⁸ и 870⁵⁷ дисков, по-видимому, позволяет провести экстраполяцию результатов, полученных методом МД для 500 твердых сфер на систему с большим числом частиц. В системе из 72⁵⁸ твердых дисков сосу-

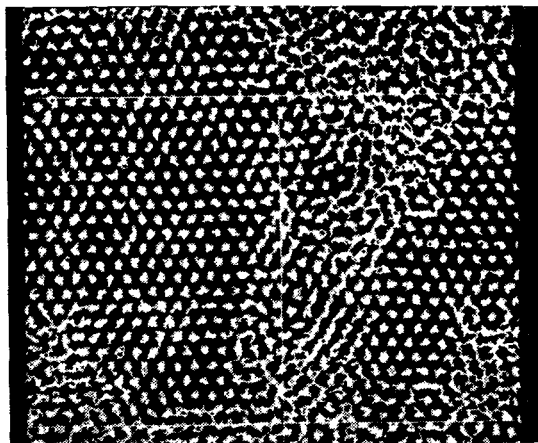


Рис. 15. Следы центров частиц в системе 870 твердых дисков в области фазового перехода.

в свободную энергию поверхности раздела дает только поверхностная энтропия.) Между тем отсутствие сосуществования фаз для системы из 72 дисков не мешает говорить о фазовом переходе. Фактически этот вывод следует из эргодической гипотезы, согласно которой усреднение по ансамблю эквивалентно усреднению по времени. Если наблюдать систему с малым числом частиц достаточно долго, то давление, полученное усреднением по всем таким состояниям, может дать «плато» в районе критических плотностей. Такая картина действительно наблюдалась для уравнения состояния 72 дисков (рис. 16). Необходимо, однако, отметить, что это «плато» лежит примерно на 10% ниже аналогичного плато для системы из 870 частиц.

В заключение этого параграфа отметим, что метод МД позволяет исследовать не только фазовые переходы, но и метастабильные состояния жидкости^{148, 149}.

б) Термодинамические свойства простых жидкостей

Метод молекулярной динамики позволяет не только выяснить общие закономерности поведения классической системы многих частиц, но и исследовать такие количественные характеристики систем с реалистическими потенциалами взаимодействия, как, например, уравнение состояния, внутренняя энергия, корреляционные функции и т. п. По-видимому, первой работой, в которой были продемонстрированы возможности подобных исследований, явилась работа⁵⁹, где результаты расчетов уравнения состояния системы с потенциалом Леннарда-Джонса сравнивались с экспериментом для аргона. Поскольку потенциал Леннарда — Джонса является двухпараметрическим, то все расчеты можно проводить в «приведенных» единицах, используя в качестве единицы длины параметр σ , в качестве единицы энергии — ϵ и единицы массы — массу молекулы. После этого любая термодинамическая переменная для конкретного вещества получается умножением значения в приведенных единицах на соответствующую комбинацию из ϵ , σ и m . Поэтому метод молекулярной динамики позволяет решить не только задачу нахождения свойств системы по заданному потенциалу, но и задачу определения параметров потенциала из сравнения с экспериментом.

Уравнение состояния может быть определено следующим образом:

$$\frac{pV}{Nk_B T} = 1 - \frac{1}{3Nk_B T} \left\langle \sum_{i>j} r_{ij} \frac{\partial u}{\partial r_{ij}} \right\rangle - \frac{N}{6Vk_B T} \int_{r_0}^{\infty} r \frac{\partial u}{\partial r} g(r) dr, \quad (2.1)$$

r_0 — радиус, равный половине ребра ячейки, $g(r)$ — парная корреляционная функция. Последнее слагаемое в формуле (2.1) необходимо добавлять, чтобы учесть вклад в давление на расстояниях, превышающих размер ячейки. Его можно оценить, считая $g(r) = 1$ при $r > r_0$. На рис. 17 приведено сравнение расчетов уравнения состояния⁵⁹ с экспериментом⁶⁰. Для констант потенциала ϵ и σ были взяты значения 119, 8°K и 3,405 Å соответственно⁶¹. Согласие расчетов с экспериментом весьма впечатляю-

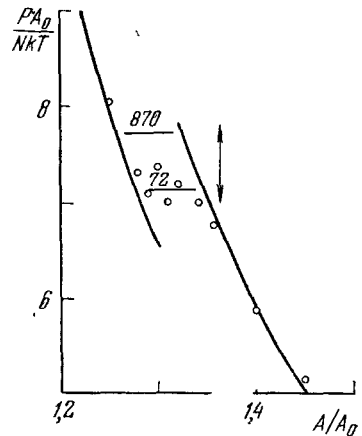


Рис. 16. Уравнение состояния 72 твердых дисков⁵⁸.

Верхняя горизонтальная черта указывает на значение фактора сжимаемости для 870 дисков⁶⁷.

щее. Таким образом, при правильном выборе потенциала расчеты методом МД обеспечивают точность, близкую к точности эксперимента. Результаты⁵⁹ показали, что потенциал Леннарда — Джонса пригоден для вычисления термодинамических свойств аргона практически для всех плотностей вплоть до тройной точки. Однако при этом следует помнить,

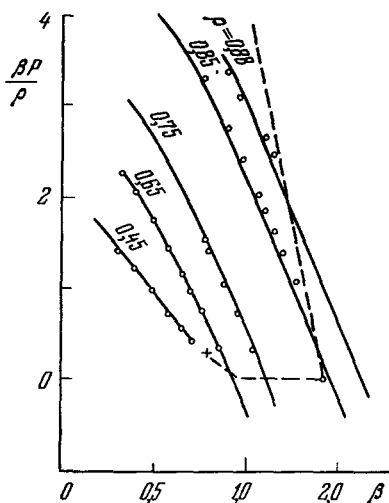


Рис. 17. Уравнение состояния аргона.

Обратная температура β и плотность ρ указаны в приведенных единицах, $\varepsilon = 119,8$ °К, $\sigma = 3,405$ Å. Сплошные линии — расчет методом МД⁵⁹, кружки — эксперимент⁶⁰.

что расчеты термодинамических свойств с помощью интегральных уравнений³, а также МД-расчеты свойств переноса (см. ниже) говорят об ухудшении согласия с экспериментом по мере увеличения плотности. Для улучшения согласия необходимо вводить зависимость параметров используемого потенциала от плотности. Это обстоятельство интерпретируется как указание на важность учета неаддитивного многочастичного взаимодействия³.

Вопрос о пригодности парного потенциала для вычисления термодинамических свойств обсуждается до настоящего времени⁶². В ряде работ^{62, 63} показано, что потенциал Леннарда-Джонса для аргона является не истинным парным потенциалом (истинный парный потенциал несколько глубже⁶⁴), а «эффективным», в какой-то мере учитывающим и многочастичные взаимодействия. Действительно, можно получить «эффективный» парный потенциал, добавив к «точному» парному потенциалу поправку на трехчастичные взаимодействия. Исправленный таким образом

потенциал приближается к потенциалу Леннарда-Джонса (см.⁶³). Пригодность потенциала Леннарда-Джонса для расчета термодинамических свойств аргона проверялась и непосредственно. Сравнение результатов, полученных с потенциалами Леннарда-Джонса, Бакингема и Клейна — Хенли⁶⁵, в котором учитывается притяжение $\sim 1/r^8$, показывает⁶⁶, что потенциал Леннарда-Джонса является наиболее пригодным для расчета термодинамических свойств.

Одно из наиболее интересных применений метода молекулярной динамики — проверка предположений, лежащих в основе интенсивно развивающейся в настоящее время теории интегральных уравнений для парной корреляционной функции. Это особенно важно, поскольку результаты расчета термодинамических величин, полученные с помощью теории интегральных уравнений, зависят от потенциала взаимодействия и сравнение их с экспериментом не может быть абсолютным критерием применимости. Рассмотрим возможность метода МД на примере исследования применимости двух наиболее известных интегральных уравнений для парной корреляционной функции — уравнений Перкуса — Йевики и Борна — Грина.

Метод МД позволяет получить парную корреляционную функцию $g(r)$ и связанную с ней прямую корреляционную функцию $C(r)$, определяемую из уравнения Орнштейна — Цернике

$$h(r) = C(r) + \rho \int h(r' - r) C(r') dr', \quad (2.2)$$

где $h(r) = g(r) - 1$.

Зная поведение этих функций в зависимости от объема и температуры, можно исследовать применимость уравнения Перкуса — Йевики

$$C(r) = g(r) (e^{-\beta u} - 1) \quad (2.3)$$

для описания структуры жидкости. Непосредственное сравнение парных корреляционных функций, вычисленных методом молекулярной динамики и с помощью уравнения Перкуса — Йевики, показывает ⁶⁷, что уравнение Перкуса — Йевики удовлетворительно работает лишь при плотностях ниже критической. Еще нагляднее это заметно из вычислений фактора сжимаемости $P/\rho kT$. Для $\rho^* = 0,4$ и $T^* = 1,46$ уравнение Перкуса — Йевики дает $P/\rho kT = 0,40$, в то время как метод МД — $0,41 \pm 0,01$. Для $\rho^* = 0,85$ и $T^* = 0,88$ — $3,18$ и $1,64$ соответственно. Другой способ проверки уравнения Перкуса — Йевики — это сравнение межмолекулярного потенциала, полученного из уравнения Перкуса — Йевики при условии, что $g(r)$ и $C(r)$ рассчитаны методом молекулярной динамики, с исходным потенциалом Леннарда-Джонса. Результаты этого сравнения ⁶⁷ для различных плотностей и температур приведены на рис. 18. Они позволяют сделать вывод о неоправданности использования уравнения Перкуса — Йевики для больших приведенных плотностей и температур, ниже критической.

Поскольку метод МД позволяет в принципе получить корреляционную функцию любого порядка (двухчастичную, трехчастичную и т. д.), не представляет труда исследовать применимость суперпозиционного приближения, используемого при выводе уравнения Борна — Грина. Суперпозиционное приближение состоит в предположении, что тройную корреляционную функцию можно представить в виде произведения парных корреляционных функций

$$g(r_{12}, r_{13}, r_{23}) = g(r_{12}) g(r_{23}) g(r_{13}). \quad (2.4)$$

В работе ⁶⁸ для проверки его справедливости сравнивается рассчитанная для системы твердых сфер функция $\sqrt[3]{g_3(r, r, r)}$ и парная корреляционная функция. Анализ применимости соотношения (2.4) показал, что это соотношение выполняется с удовлетворительной точностью, однако полученный в работе ⁶⁸ результат не может однозначно решить вопрос о справедливости суперпозиционного приближения, так как выбранные конфигурации недостаточно представительны. В работе Рамана ¹⁴⁶ для жидкости Леннарда — Джонса исследовалась трехчастичная корреляционная функция для конфигураций соответствующих равносторонним треугольникам (r, r, s) . Было обнаружено, что для s , меньших среднего расстояния между частицами, суперпозиционное приближение переоценивает вклад малых r . Кроме того $R_T(s) = g_3(r, r, s)/[g_2(r)]^2$ имеет максимум, положение которого в суперпозиционном приближении определяется неправильно.

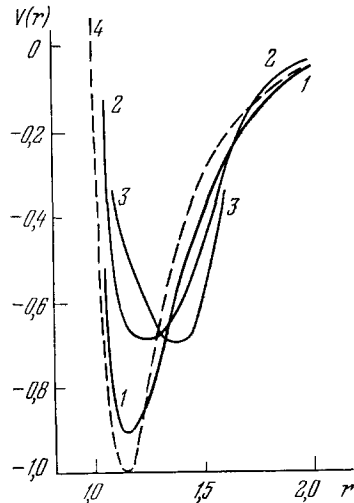


Рис. 18. Потенциал, полученный из парных корреляционных функций, рассчитанных методом МД ⁶⁷. 1 — $T^* = 1,328$, $\rho^* = 0,5426$; 2 — $T^* = 1,05$, $\rho^* = 0,75$; 3 — $T^* = 1,127$, $\rho^* = 0,85$; 4 — потенциал, извлекаемый из уравнения Перкуса — Йевики (штриховая кривая).

Следует отметить, что нарушение справедливости суперпозиционного приближения при малых расстояниях имеет место и для систем с иными потенциалами межчастичного взаимодействия. Так, в работе ¹⁴⁷, посвященной изучению жидкого натрия методом МД, рассматривались конфигурации, соответствующие как равнобедренным треугольникам (r, r, r) , так и равносторонним треугольникам (r, s, s) . Результаты исследования показывают, что суперпозиционное приближение для равносторонних треугольников дает 10%-ю точность при r больших, чем первый минимум корреляционной функции, однако значительно переоценивает вклад меньших расстояний.

в) Коэффициенты переноса

В случае малых отклонений системы от термодинамического равновесия теория линейного отклика определяет возникающие потоки, и соответствующие коэффициенты переноса даются следующими выражениями ¹: коэффициент диффузии

$$D = \int_0^{\infty} \langle v_i^x(0) v_i^x(t) \rangle dt; \quad (2.5)$$

коэффициент сдвиговой вязкости

$$1276 \quad \eta = \frac{1}{V k_B T} \int_0^{\infty} \langle \varphi_{xy}(0) \varphi_{xy}(t) \rangle dt; \quad (2.6)$$

коэффициент объемной вязкости

$$\eta_V = \frac{1}{V k_B T} \int_0^{\infty} \langle (\varphi_{xx}(0) - \langle \varphi_{xx} \rangle) (\varphi_{xx}(t) - \langle \varphi_{xx} \rangle) \rangle dt; \quad (2.7)$$

коэффициент теплопроводности

$$\lambda = \frac{1}{k_B T^2 V} \int_0^{\infty} \langle Q_x(0) Q_x(t) \rangle dt, \quad (2.8)$$

где

$$\varphi_{xy} = \sum_i \frac{p_i^x p_i^y}{m_i} - \sum_{i>j} (x_i - x_j) \frac{\partial u_{ij}}{\partial y_j},$$

$$\varphi_{xx} = \sum_i \frac{(p_i^x)^2}{m_i} - \sum_{i>j} (x_i - x_j) \frac{\partial u_{ij}}{\partial x_j},$$

φ_{xy} , φ_{xx} — компоненты тензора давления,

$$Q_x = \sum_i \frac{p_i^x p_i^2}{2m^2} + \sum_i \frac{p_i}{2m} \sum_{j \neq i} u_{ij} - \frac{1}{4} \sum_{i,j} \frac{1}{m} (p_i + p_j) \mathbf{r}_{ij} \frac{\partial u_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i},$$

Q_x — компонента потока тепла, u_{ij} — потенциал взаимодействия между частицами.

В последнее время вычисление коэффициентов переноса в методе МД проводится на основании формул (2.5)–(2.8). Однако существует и другой способ вычисления, основанный на формулах Гельфанда ^{69, 70}, являющихся аналогом соотношения Эйнштейна для коэффициента диффузии. Так, например, коэффициент вязкости может быть определен следующим

образом:

$$\eta t = \left\langle \left[\sum_i x_i(0) p_i^y(0) - \sum_i x_i(t) p_i^y(t) \right]^2 \right\rangle. \quad (2.9)$$

Нетрудно видеть, что как в теории линейного отклика, так и в методе Гельфанда для вычисления коэффициентов переноса необходимо усреднение некоторой зависящей от времени функции динамических переменных по равновесному ансамблю, что легко выполняется методом МД с использованием эргодической гипотезы. Недостатком метода Гельфанда по сравнению с теорией линейного отклика является невозможность получить с его помощью частотные зависимости коэффициентов переноса и вид корреляционных функций соответствующих потоков.

Впервые ВКФ вязких потоков импульса и потоков тепла для системы твердых сфер были найдены методом МД в ¹⁵, а для системы частиц, взаимодействующих согласно потенциалу Леннарда-Джонса в ⁴, ²⁶, ⁵⁰. До этого в качестве временных зависимостей ВКФ использовались экспоненциальные, в соответствии с релаксационной теорией. Естественно, что с помощью уравнений стохастического типа, например, уравнения Энскога ¹⁴, сформулированного для расчета кинетических свойств очень плотных газов, также невозможно получить иной временной зависимости ВКФ, кроме экспоненциальной. Однако при высоких плотностях, когда размеры частицы становятся сравнимыми с длиной свободного пробега, последовательные соударения уже не являются независимыми. Наличие временных корреляций должно привести к отклонению от экспоненциального закона спада не только для ВКФС, но, разумеется, и для других ВКФ. Поэтому анализ ВКФ, полученных методом МД, позволяет правильно определить область применимости кинетических уравнений стохастического типа, а в той области, где последние неприменимы, позволяет получить информацию, недоступную пока что для других методов исследования.

Исследование ВКФ микроскопического тензора напряжений системы твердых шаров показало ¹⁵, что при $V/V_0 > 2$ (V_0 — объем плотной упаковки), зависимость ВКФ от времени приблизительно экспоненциальна. Однако вблизи от линии затвердевания у ВКФ недиагональной компоненты микроскопического тензора напряжений обнаруживается протяженный положительный «хвост». Аналогичные исследования в плотных системах с реалистическими потенциалами взаимодействия ⁴, ²⁶, ⁵⁰ также показали, что положительный «хвост» ВКФ вязкого потока импульса быстро растет с ростом плотности (рис. 19). Особенно хорошо это видно для плотностей и температур, близких к тройной точке. Появление «хвоста» связано с коллективными эффектами. Эти коллективные эффекты, как показывает МД-эксперимент ⁵⁰, охватывают область порядка межчастич-

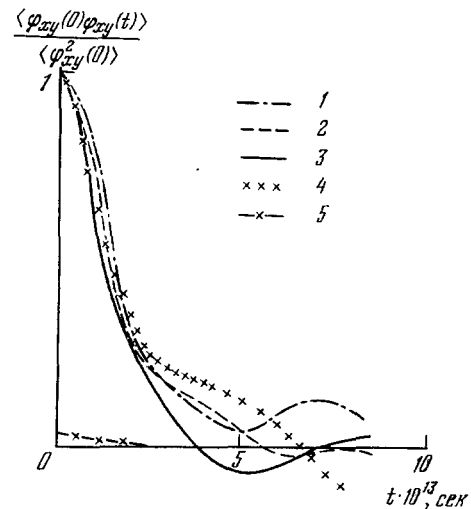


Рис. 19. Временная корреляционная функция вязкого потока импульса в аргоне.

1 — $\rho = 1,16 \text{ г/см}^3$, $T = 120 \text{ }^\circ\text{K}$; 2 — $\rho = 1,31 \text{ г/см}^3$, $T = 127 \text{ }^\circ\text{K}$; 3 — $\rho = 1,37 \text{ г/см}^3$, $T = 100,2 \text{ }^\circ\text{K}$; 4 — $\rho = 1,41 \text{ г/см}^3$, $T = 84,5 \text{ }^\circ\text{K}$; 5 — кинетическая часть ВКФ потока импульса, $\rho = 1,16 \text{ г/см}^3$, $T = 120 \text{ }^\circ\text{K}$.

ных расстояний. Их возникновение становится вполне понятным, если вспомнить, что вязкость твердой фазы стремится к бесконечности. В жидкой фазе вблизи от линии затвердевания видов отголосок этого эффекта. Такая же картина наблюдается при изучении расплава соли методом МД вблизи от линии затвердевания расплава ⁵¹.

Временная зависимость ВКФ недиагональной компоненты микроскопического тензора напряжений вблизи от линии затвердевания может быть хорошо описана с помощью вязко-упругой теории с двумя временами релаксации. Одно — обычное время релаксации порядка среднего времени столкновения, а второе — много большее, связано с коллективными эффектами. Напомним, что в связи с этим сдвиговые волны вблизи от линии затвердевания являются менее демпфированными и возникают при меньших k по сравнению с моделью, использующей одно время релаксации (см. гл. 1, п. в)).

Следует обратить внимание на глубокую связь между формой ВКФС и ВКФ недиагональной компоненты микроскопического тензора напряжений. Как уже говорилось ранее, ВКФС, в особенности ее временная асимптотика, могут быть получены на основании анализа гидродинамических уравнений. При этом частица рассматривается как макроскопический объект, и для расчета затухания ее скорости используется уравнение Навье — Стокса с зависящими от частоты транспортными коэффициентами. Впервые такой подход для расчета ВКФС был предложен в ⁷¹. Если для зависящего от частоты обобщенного коэффициента вязкости использовать релаксационную теорию с одним временем релаксации, то протяженного отрицательного плато ВКФС, наблюдаемого при расчетах методом МД вблизи тройной точки, не возникает. Учет длинного положительного «хвоста» ВКФ недиагональной компоненты тензора напряжений позволяет устранить возникающее противоречие, и ВКФС, получаемая на основании решения уравнения Навье — Стокса, совпадает для больших времен с данными МД. Очевидно, что в теории тепловых гидродинамических флуктуаций, развиваемой в ²³, использование вязко-упругой теории с двумя временами релаксации также способствовало бы лучшему совпадению полученной ВКФС с данными МД.

Вышеизложенное позволяет понять, почему соотношение Стокса $\eta Dd/T = \text{const}$ (где d — диаметр твердой сферы), примененное к микроскопической частице, сохраняется в широком интервале плотностей ¹⁵. Уменьшение коэффициента диффузии при большой плотности за счет глубокого отрицательного минимума ВКФС компенсируется увеличением коэффициента вязкости за счет протяженного положительного хвоста ВКФ вязкого потока импульса ¹⁵. Более подробное обсуждение этого вопроса для двумерного случая имеется в работе ⁷³.

Весьма важным для создания теории переноса в жидкости является вопрос об относительных вкладах кинетических и потенциальных частей потоков импульса и тепла в интеграл от ВКФ. Расчеты вклада кинетической части в коэффициент вязкости, проведенные для системы частиц с реалистическими потенциалами взаимодействия в широком интервале температур для закритических плотностей ^{26, 72}, показывают, что этот вклад очень мал — 2—5%. Вклад кинетической части потока тепла в коэффициент теплопроводности для той же области термодинамических параметров значительно больше — порядка 20—30% (рис. 20). Интересно отметить, что для системы твердых сфер согласие с расчетами по теории Энскога для кинетической части ВКФ микроскопического тензора напряжений и потока тепла и потенциальной части потока тепла остается хорошим (расхождение 10%) вплоть до плотностей, соответствующих $V/V_0 = 1,5$, в то время как согласие с теорией Энскога для потенциальной части

ВКФ микроскопического тензора напряжений значительно хуже (расхождение в полтора раза для $V/V_0 = 1,6$ и в два раза для $V/V_0 = 1,5$). Эти результаты свидетельствуют о том, что теория Энскога не годится для вычисления вязкости плотной системы с $V/V_0 \leq 1,5$.

Первым применением метода МД к исследованию коэффициентов переноса жидкостей было вычисление коэффициента диффузии системы твердых сфер². Расчет, проводившийся по формуле теории линейного отклика и по соотношению Эйнштейна $\langle \Delta r^2 \rangle = 6Dt$, показал, что теория Энскога хорошо работает вплоть до плотности $\rho^* = 0,6$. Отклонения теории Энскога от МД-расчетов не превышали 20%. Полученные результаты дали основание полагать, что для не слишком больших плотностей и достаточно высоких температур теория Энскога дает хорошие результаты и для других коэффициентов переноса, что действительно было впоследствии подтверждено¹⁵. Успех теории Энскога в описании свойств переноса системы твердых сфер, установленный методом МД, позволил предложить простой способ вычисления коэффициентов переноса жидкостей при температурах выше критической⁷⁴, а именно, реальная жидкость рассматривалась как система твердых шаров, диаметр которых определялся из данных термодинамики, а затем по теории Энскога определялись коэффициенты переноса. Такой метод расчета дал хорошую точность ($\sim 10\%$), но все же не является достаточно последовательным, так как требует знания зависимости диаметра сферы от температуры. Эта зависимость может быть получена только методами численного эксперимента.

Впервые вычисление коэффициентов сдвиговой и объемной вязкости и теплопроводности в системах с реалистическими потенциалами было выполнено по формулам Гельфанда в работе⁷⁶ и по формулам теории линейного отклика в работах^{4, 26, 27, 72}. Заметим, однако, что неудачно выбранная область термодинамических параметров не позволила провести в⁷⁶ достаточно убедительного сравнения с экспериментом.

Наиболее простым объектом для проверки применимости метода МД к вычислению коэффициентов переноса являются сжиженные благородные газы, поскольку для благородных газов потенциалы взаимодействия между частицами изучены лучше всего. Однако даже для такой хорошо изученной жидкости, как аргон, в литературе наблюдались значительные расхождения в оценках «качества» различных потенциалов. Выше указывалось на успехи применения потенциала Леннарда-Джонса для описания термодинамических свойств аргона. Тем не менее, заранее не очевидно, что потенциал Леннарда-Джонса будет хорошо описывать переносные свойства.

Сравнение результатов расчетов²⁶ с тремя потенциалами взаимодействия: потенциалом Леннарда-Джонса, потенциалом Бакингэма⁷⁷, потенциалом, полученным Парсоном, Сиска и Ли⁶⁴ из экспериментов по рассеянию атомов аргона, показали, что потенциал Леннарда-Джонса является наилучшим. Сравнение проводилось для коэффициентов самодиффузии, сдвиговой и объемной вязкости и теплопроводности в широком интервале

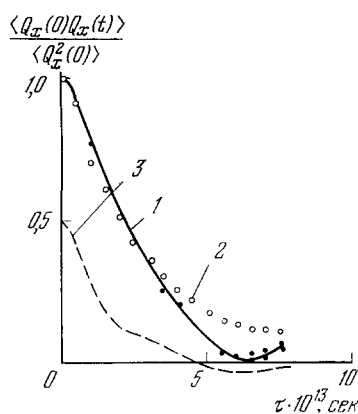


Рис. 20. Временные корреляционные функции потока тепла в аргоне⁷².

$\rho = 1,41$ г/см³, 1 — $T = 110$ К;
2 — $T = 195$ К; 3 — кинетическая
часть ВКФ потока тепла $T =$
 $= 110$ К.

температур при фиксированной плотности $\rho = 1,16 \text{ г/см}^3$. Сравнивались результаты для чисто парного потенциала и для «эффективного» потенциала Леннарда-Джонса, который, как указывалось в п. б), может рассматриваться как содержащий многочастичные эффекты. Из получаемых результатов следует, что взаимодействие в жидкости не тождественно взаимодействию в газовой фазе. Справедливость использования потенциала Леннарда-Джонса для вычисления коэффициентов переноса в жидком аргоне подтвердили сопоставления экспериментов ^{34, 79-83} и расчета коэффициентов сдвиговой и объемной вязкости и теплопроводности, проведенного методом МД в широком интервале температур и плотностей ^{72, 78}.

МД расчеты ⁷² показали, что сдвиговая вязкость при фиксированной плотности не зависит от температуры при температурах выше критической вплоть до $T \sim 400 \text{ °K}$ (рис. 21). Следует отметить, что эксперимент ⁸¹,

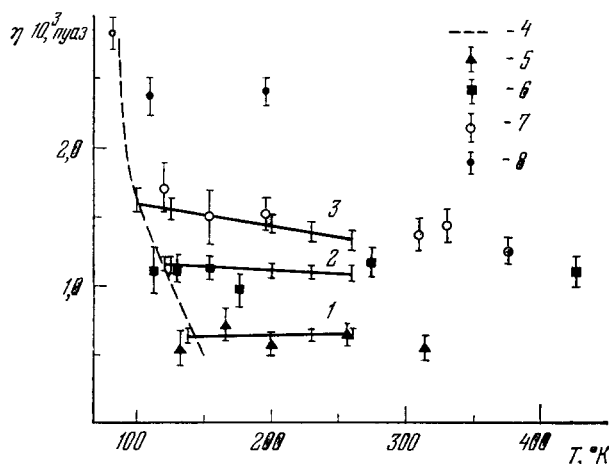


Рис. 21. Зависимость коэффициента сдвиговой вязкости аргона от плотности и температуры.

Эксперимент ⁸⁰: $\rho \text{ (г/см}^3\text{)} = 0,9 \text{ (1)}, 1,16 \text{ (2)}, 1,31 \text{ (3)}$ и вязкость на линии насыщения (4); расчет ⁷²: $\rho \text{ (г/см}^3\text{)} = 0,904 \text{ (5)}, 1,16 \text{ (6)}, 1,31 \text{ (7)}$ и $1,41 \text{ (8)}$.

проведенный одновременно и независимо с ⁷², также продемонстрировал независимость изохорической сдвиговой вязкости от температуры для плотностей, превышающих критическую. Таким образом, еще раз была подтверждена точка зрения Бачинского ¹³⁷, обратившего внимание на постоянство изохорической сдвиговой вязкости и предложившего для ее описания формулу $\eta = B/(\Omega - b)$, где Ω — удельный объем, а B и b — константы, определяемые свойствами жидкости. Разность $\Omega - b$ представляет собой свободный объем жидкости, и вязкость оказывается обратно пропорциональной этому свободному объему, практически не меняющемуся от температуры, если фиксирована плотность. Впоследствии Френкель ¹³¹ обосновывал формулу Бачинского с точки зрения дырочной теории жидкости. Отметим также, что развитые им представления о перемещении частиц жидкости как о движении, происходящем по законам макроскопической гидродинамики, также прекрасно объясняют постоянство изохорической сдвиговой вязкости. Рассматривая предложенное им соотношение $\eta = k_B T / 3\pi d D$ и воспользовавшись результатами молекулярной динамики по вычислению коэффициента самодиффузии D , согласно которым $D \sim \sim \text{const } T/\rho^2$ ⁷⁵, немедленно получаем независимость изохорической вязкости от температуры.

Полученная методом МД ⁷² зависимость коэффициента теплопроводности от температуры при фиксированной плотности несколько отличается от экспериментальной, что, по-видимому, объясняется тем, что в работе ⁷² расчеты проводились с малым числом частиц в ячейке, а коэффициент теплопроводности требует для точного расчета большего числа частиц, чем коэффициенты сдвиговой и объемной вязкости. Увеличение числа частиц до $108 \cdot 78$ приводит к лучшему согласию с экспериментом. В целом результаты ²⁶, ⁷², ⁷⁸ свидетельствуют о высокой эффективности применения формул теории линейного отклика для вычисления коэффициентов переноса методом МД. Попытки вычислить коэффициенты переноса аргона методом МД, сделанные в работах ⁵⁰, ⁸⁴, не привели к хорошему согласию с экспериментом. Это, по-видимому, объясняется тем, что в работе ⁵⁰ вычисления проводились для тройной точки, где из-за большой плотности необходимо учесть зависимость от плотности констант ϵ и σ в потенциале Леннарда-Джонса. В работе ⁸⁴ применялась неправильная методика вычисления ВКФ. После того как методика была изменена ⁷⁸, было получено хорошее согласие с экспериментом и с результатами работы ⁷².

Интересно отметить, что метод МД для коэффициентов вязкости позволяет получить хорошее согласие с экспериментом для небольшого числа частиц в ячейке $N = 32-36$ ²⁶, ⁷². При дальнейшем увеличении числа частиц до нескольких сотен ⁷⁸ результаты мало меняются. Для термодинамических величин положение совершенно иное. Для получения точности $\sim 10\%$ необходимо проводить вычисления по меньшей мере для 100 частиц в ячейке. Это объясняется, по-видимому, тем, что усредняемое выражение для потенциальной части давления спадает как $1/r^6$, т. е. достаточно медленно, а в выражениях для ВКФ потока импульса усредняемые величины, дающие основной вклад, спадают как $1/r^{12}$, и взаимодействия с далекими частицами не дают вклада в ВКФ потока импульса. Аналогичные соображения позволяют объяснить, почему расчет коэффициента теплопроводности для малого числа частиц хуже согласуется с экспериментом, чем расчет коэффициента вязкости. Дело в том, что в выражение для ВКФ потока энергии входит член, пропорциональный потенциалу взаимодействия, и, следовательно, спадающий как $1/r^6$. Он получается в результате перемножения кинетической и потенциальной части вектора потока энергии, входящих в корреляционную функцию $\langle Q_x(0) Q_x(t) \rangle$, и имеет вид $\sum_i p_i^x p_i^x |_0 \sum_{i \neq k} u_{ik} (p_i^x + p_k^x) |_t$. Для малых времен, т. е. в области, которая дает основной вклад в интеграл от ВКФ, этот член после усреднения по Гиббсу пропорционален $T^2 \bar{u}$, где \bar{u} — энергия взаимодействия на одну частицу; \bar{u} — термодинамическая величина и требует для правильного расчета большого числа частиц.

Весьма перспективным для исследования явлений переноса методом МД является создание искусственной неравновесности в ячейке. Главным преимуществом такого метода является возможность исследования нелинейных эффектов, возникающих в условиях сильной неоднородности ⁸⁵. Метод создания искусственной неравновесности был успешно применен для вычисления коэффициента сдвиговой вязкости в аргоне. Была получена зависимость сдвиговой вязкости от величины тензора напряжений. При малых градиентах скорости результаты хорошо совпадают с выводами работы ²⁶ и с экспериментом. Другая, наиболее простая иллюстрация возможности создания искусственной неравновесности — наложение постоянного поля на ячейку, заполненную частицами с разноименными зарядами, взаимодействующими согласно закону Кулона. В этом случае зависимость тока через стенку от поля дает непосредственно коэффициент электропроводности. В настоящее время такая схема еще не осуществлена.

г) Расчетные схемы
и точность метода молекулярной динамики

В связи с тем, что МД расчеты для систем, состоящих из нескольких сотен частиц, в настоящее время находятся на пределе возможностей современных ЭВМ, вопросы, связанные с эффективностью разностных схем приобретают принципиальное значение. Расчетные схемы для системы твердых сфер относительно просты² и сводятся к решению алгебраических уравнений. Сложнее обстоит дело в системах с реалистическими потенциалами. Дело в том, что на малых расстояниях потенциал взаимодействия между молекулами очень резко зависит от расстояния, а разностные схемы в подобных случаях обладают плохой сходимостью. Видимо, из-за этого в первых работах¹⁰ использовалась итерационная схема. Однако в дальнейшем^{59, 4} было показано, что весьма простая безитерационная схема (0.1) обеспечивает вполне удовлетворительную точность. Критерием для оценки качества схемы является выполнение закона сохранения энергии и зависимость координаты $r(t)$ от шага разностной схемы. Разностную схему удобнее всего проверять на одномерной задаче. Расчеты по схеме (В.1) для потенциала Леннарда — Джонса показали⁴, что за 10^3 шагов (что соответствует 2—3 колебаниям в потенциальной яме) энергия флуктуирует в пределах 2—3%, ошибка в координате при шаге (в приведенных единицах $t^* = ta \sqrt{\epsilon/m}$) $\Delta t = 0,005$ за то же число шагов составляет $\sim 3\%$.

Следует заметить, что возможности экономии времени счета не ограничиваются выбором хорошей разностной схемы. Возможны и другие усовершенствования. В случае системы с большим числом частиц ($N \sim 10^3$) нет необходимости на каждом шагу рассчитывать все расстояния между частицами и все силы взаимодействия. Для частиц, находящихся на больших расстояниях ($\geq 3,3 \sigma$), потенциал Леннарда — Джонса так мал, что его можно просто положить равным нулю. Для нескольких меньших расстояний $2,5 < r < 3,3$ силы взаимодействия медленно меняются в зависимости от времени и поэтому их следует вычислять не на каждом шагу разностной схемы, а пропуская несколько шагов. Реализация подобной схемы⁵⁹ привела к сокращению времени счета примерно на порядок (число частиц $N = 864$). Правильный выбор схемы счета позволяет свести возникающую за счет нее ошибку к величине, которая значительно меньше ошибки, появляющейся из-за использования периодических граничных условий.

Неоднократно делались попытки получить аналитические оценки ошибки, возникающей из-за периодических граничных условий. Такие оценки удалось выполнить только для вириальных коэффициентов⁶⁻⁹. Оказалось, что ошибка во втором и третьем вириальных коэффициентах, возникающая из-за периодических граничных условий, имеет порядок $O(1/N)$. Зависимость от числа частиц оценивалась и непосредственно из МД расчетов путем увеличения числа частиц до нескольких тысяч. Для коэффициента диффузии в системе твердых сфер¹⁶ такой подход дает следующий результат:

$$D_N = D_\infty \left(1 - \frac{2}{N}\right). \quad (2.10)$$

Зависимость оказалась довольно слабой и показывает, что система с 30—40 частицами в ячейке дает результаты, по точности сравнимые с экспериментом.

Для нахождения точных значений величин, определяемых методом МД, и исключения зависимости от граничных условий может быть применен метод экстраполяции. По оси x откладывается $1/N$, по оси y — значения исследуемой величины $P_N(1/N)$. Набор $P_N(1/N)$ аппроксимируется линейной функцией и искомое значение P находится как значение этой функции при $1/N = 0$. Этот метод позволяет получать надежные значения P даже по двум точкам P_{N_1} и P_{N_2} .

Специфические причины погрешностей появляются в расчетах коэффициентов переноса методом МД по теории линейного отклика. В выражениях для коэффициентов переноса (2.7) — (2.10) ВКФ интегрируются по времени от 0 до ∞ . Реально выполнить такое интегрирование не представляется возможным, поэтому необходимо оценить вклад в интеграл от больших времен. Это можно сделать, используя гидродинамические асимптотики ВКФ, обсуждавшиеся выше. Оценки показывают, что для $t > (3 \sim 5) \tau_0$, (где τ_0 — время релаксации) этот вклад невелик ($\sim 10\%$) и уменьшается с увеличением температуры и уменьшением плотности. Увеличение времени интегрирования, естественно, уменьшает ошибку. Делались также попытки⁸⁶ оценить ошибку в МД расчетах ВКФС $\langle v_i(0) v_i(t) \rangle$ за счет того, что при усреднении величины $\langle v_i(\tau) v_i(t + \tau) \rangle$, в соответствии с эргодической гипотезой, интегрирование по τ ведется не до ∞ , а до некоторого T . Если предположить, что $v(t)$ — гауссова случайная величина, и ввести

$$\Delta(t) = \frac{1}{T} \int_0^T dS [v_i(s) v_i(s+t) - \langle v(s) v(s+t) \rangle], \quad (2.11)$$

то $\langle \Delta t \rangle = 0$, и ошибку за счет конечности времени интегрирования можно определить, вычисляя второй момент $\langle \Delta^2(t) \rangle$. С помощью предположения о гауссовости $v(t)$ удается показать, что $\langle \Delta^2(t) \rangle \sim 2\tau_0/T$ и, следовательно,

$$\frac{\langle v(0)v(t) \rangle_\infty}{\langle v^2 \rangle_\infty} = \frac{\langle v(0)v(t) \rangle_T}{\langle v^2 \rangle_\infty} \pm \sqrt{\frac{2\tau_0}{T}}. \quad (2.12)$$

Поэтому для вычисления ВКФ с точностью 2–3% (что соответствует точности эксперимента) необходимо, чтобы $T \sim 10^3\tau_0$. При использовании дополнительного усреднения по частицам

$$\langle v_i(0)v_i(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle v_i(0)v_i(t) \rangle \quad (2.13)$$

ошибка в (2.12) уменьшается как $1/\sqrt{N}$, что физически легко объяснимо, так как усреднение по частицам эквивалентно увеличению времени усреднения в (2.12) в N раз. Следует, однако, отметить, что $v(t)$ не является гауссовой случайной величиной. Кроме того, при выводе использовалось предположение о том, что ВКФ экспоненциально спадает для больших t , что, как мы уже знаем, не верно. Все это заставляет относиться к оценке (2.12) с осторожностью. Непосредственные расчеты показывают, что оценка (2.12) несколько завышена.

В свете вышеизложенного можно прийти к выводу, что использование современных ЭВМ позволяет при вычислении коэффициентов переноса классических систем методом МД за разумное время достичь точности, сравнимой с точностью эксперимента.

3. ДИНАМИКА ЛЕГКОЙ КЛАССИЧЕСКОЙ ЧАСТИЦЫ В ПЛОТНОЙ СРЕДЕ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ТЯЖЕЛЫХ РАССЕИВАТЕЛЕЙ

а) Постановка задачи

Задача о движении легкой частицы среди неупорядоченно расположенных рассеивателей возникает при исследовании очень широкого круга физических объектов, и ее решение имеет непосредственное приложение как при изучении разреженного и плотного газа, так и в физике конденсированных сред. В предельном случае сильно разреженных рассеивателей соответствующая модель хорошо известна и называется моделью лоренцевского газа. Решение линеаризованного уравнения Больцмана, описывающего поведение лоренцевского газа, приводится в большинстве книг, посвященных физической кинетике. Однако вопрос необычайно усложняется, как только плотность рассеивателей N увеличивается. Даже для такого простого типа взаимодействия, как взаимодействие твердой сферы радиуса a с неподвижными точечными центрами, построение кинетической теории в случае $Na^3 \sim 1$ связано с принципиальными сложностями. Эти сложности возникают в связи с необходимостью учета пространственно-временных корреляций, имеющих место при движении частицы в плотной среде, и значительно увеличиваются в случае «мягких» потенциалов взаимодействия.

Как и ранее, в настоящей главе все вопросы будут рассматриваться с позиций неравновесной классической статистической механики, что, естественно, ограничивает область применимости полученных результатов. Однако следует помнить, что даже в случае классического описания результаты последовательной теории вплоть до настоящего времени необычайно скромны. В настоящее время теория⁸⁷ позволяет получить первые члены разложения по плотности обратного коэффициента диффузии и предсказывает наличие логарифмических по плотности членов. Исследование движения твердого диска¹²⁶ среди случайно распределенных точечных рассеивателей, проведенное методом МД, подтвердило наличие логарифмических по плотности слагаемых для двумерного лоренцевского газа.

Для трехмерной системы результаты МД расчетов⁸⁸ движения твердой сферы среди точечных рассеивателей показали разумное согласие с теорией, в которой для величины обратного коэффициента диффузии использовано разложение по степеням плотности. Однако выделить в трехмерном случае логарифмические члены методом МД и показать их существование в настоящее время вряд ли возможно, поскольку в трехмерном случае логарифмический член играет значительно меньшую роль, чем в двумерном.

По-видимому, наиболее эффективным является использование метода МД для исследования движения легкой частицы в неупорядоченной среде большой плотности. При больших плотностях рассеивателей возникают новые качественные явления, не имеющие места в разреженных системах. К их числу относятся, например, немонотонная зависимость подвижности от энергии, возникновение протекания при отрицательных энергиях частицы и т. д. (Уровень протекания — минимальное значение энергии E_p классической частицы, находящейся в произвольном рельефе потенциальной энергии U , при которой еще можно найти область пространства с $E > U$, уходящую на бесконечность во всех направлениях.) Даже для определения такой сравнительно простой характеристики движения частицы в плотной среде, как уровень протекания, используется метод Монте-Карло, специально разработанный для решения континуальных задач¹³⁸. Более сложные динамические характеристики достаточно последовательно можно получить только с помощью метода МД. Отметим, что исследование явления протекания, как такового, отнюдь не является целью этой главы, тем более, что по данному вопросу недавно появился обзор¹³⁹, посвященный проблеме протекания и ее связи с проводимостью сильно неоднородных сред. Мы хотим рассмотреть вопрос о поведении частицы в неупорядоченной среде с несколько иной стороны, которая до сих пор не была достаточно освещена, а именно продемонстрировать тесную связь между поведением ВКФС частицы и пространственной корреляционной функцией, характеризующей ее положение относительно рассеивателей, плотностью состояний, уровнем протекания и подвижностью; эта связь обнаружена в расчетах, проведенных на основании точного микроскопического подхода. Реализация такого подхода стала возможной после привлечения метода МД, несколько видоизмененного⁹¹ в связи со спецификой рассматриваемой задачи. Значение уровня протекания находят при таком подходе одновременно со многими другими макроскопическими средними и для его нахождения метод МД является важным дополнением к методу Монте-Карло.

Пусть легкая частица, которую мы, имея в виду дальнейшие приложения, будем условно называть электроном, движется в образованном рассеивателями поле

$$U(r) = \sum_{j=1}^N u(\mathbf{R}_j - \mathbf{r}), \quad (3.1)$$

где $u(\mathbf{R}_j - \mathbf{r})$ — потенциал взаимодействия электрон-рассеиватель, \mathbf{r} — координата электрона, \mathbf{R}_j — координата рассеивателя.

Если в качестве асимптотики потенциала взаимодействия $u(r)$ на больших расстояниях выбрать поляризационный потенциал $\sim \alpha e^2 / 2r^4$, где α — поляризационная константа, а при малых расстояниях предположить некоторое эффективное отталкивание, то движение частицы в поле (3.1) будет моделировать ситуацию, имеющую место в плотной слабоионизованной плазме паров металлов при докритических плотностях. В такой плазме при условиях $\beta N_0 \int u dr \gg 1$, $n^{1/3} e^2 \beta < 1$, где $\beta = 1/k_B T$, n —

концентрация электронов, N_0 — концентрация нейтральных атомов, взаимодействие между электроном и нейтральными атомами является доминирующим, и взаимодействием электронов с ионами и между собой можно пренебречь. При такой плотности тяжелых нейтральных частиц электрон все время находится в поле действия их сил и, естественно, уже не является свободным. Такие условия, кроме плотной плазмы паров металлов, о которой уже говорилось, реализуются также в плотных газах при инжекции в них заряженных частиц, например, при воздействии ионизирующего излучения, а также в целом ряде других физических систем¹⁴⁰. Все дальнейшие результаты будут получены для потенциала взаимодействия электрон-атом, имеющего форму, изображенную на рис. 22 и моделирующего взаимодействие электрон-атом ртути. Выбор потенциала, описывающего взаимодействие электрон-атом, подробно обсуждается в⁹². Отметим при этом, что основные качественные закономерности, которые в дальнейшем будут продемонстрированы, останутся справедливыми для любого потенциала, характеризующегося притяжением на больших расстояниях и отталкиванием на малых; так, например, изложенные в этой главе представления и метод можно применить для рассмотрения движения легкого иона или атома (например He^+ , He), движущегося в очень плотном и тяжелом газе (например, Xe).

В этой главе мы рассмотрим, как меняются плотность состояний, электрон — атомная парная корреляционная функция и ВКФС электрона, движущегося в поле (3.1), в зависимости от энергии электрона и плотности рассеивающих атомов. Мы убедимся, что исследование этих величин методом МД позволяет изучить явление резкого возрастания проводимости от газового значения до почти металлического^{89, 95} при незначительном увеличении плотности в районе докритических плотностей. Таким образом, с помощью метода МД будет описан начальный участок фазового перехода металл-диэлектрик. Продвижение в область сверхкритических плотностей ограничено использованием классических представлений, используемых для описания движения электрона в плотной слабоионизованной плазме. Соответствующие критерии квазиклассичности приведены в работе³⁰.

Поскольку взаимодействием электронов между собой в данной задаче можно пренебречь, проводимость системы электронов, находящихся в поле (3.1), определяется хорошо известным выражением¹⁴¹

$$\sigma_{xx}(\omega, \beta) = ne^2\beta Z^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta E} \rho(E) D(E, \omega) dE, \quad (3.2)$$

где n — плотность электронов, $\rho(E)$ — плотность состояний,

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta E} \rho(E) dE, \quad (3.3)$$

$$D(E, \omega) = \int_0^\infty \cos \omega t \varphi_E(t) dt, \quad (3.4)$$

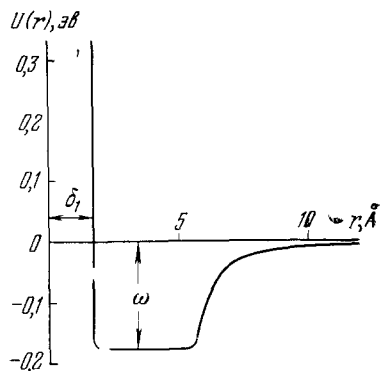


Рис. 22. Эффективный потенциал взаимодействия электрон — атом для Hg.

$\varphi_E(t)$ — ВКФС электрона

$$\varphi_E(t) = \langle v_x(0)v_x(t) \rangle_E, \quad (3.5)$$

v_x — x -компонента скорости электрона, $\langle \rangle_E$ — микроканоническое среднее при фиксированной энергии электрона (масса рассеивателя считается бесконечной) по его начальным импульсам и координатам, усредненное по возможным конфигурациям рассеивателей.

Проанализируем теперь поведение величин, определяющих $\sigma_{xx}(\omega, \beta)$

б) Плотность состояний и пространственная корреляционная функция электрон — атом

В квазиклассическом приближении плотность состояний определяется следующим образом:

$$\rho(E) = \frac{(2m)^{3/2}}{V\pi^2\hbar^3} \left\langle \int \sqrt{E - U(\mathbf{r}, \mathcal{R}_j)} d\mathbf{r} \right\rangle = \frac{m^2}{\pi^2\hbar^3} v_{\text{ср}}, \quad (3.6)$$

где $v_{\text{ср}} = \frac{1}{V} \left\langle \int v(\mathbf{r}, \mathcal{R}_j) d\mathbf{r} \right\rangle$, m — масса электрона, $v(\mathbf{r}, \mathcal{R}_j)$ — скорость электрона, находящегося в точке \mathbf{r} и соответствующая конфигурации рассеивателей \mathcal{R}_j , $\langle \rangle$ — усреднение по положениям рассеивателей, которые могут быть коррелированы между собой.

Можно показать⁹², что величину $v_{\text{ср}}$ можно вычислить методом МД из соотношения

$$\left\langle \int v(\mathbf{r}, \mathcal{R}_j) d\mathbf{r} \right\rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\left\langle \int_0^T v^4(t, \mathcal{R}_j) dt \right\rangle}{\left\langle \int_0^T v^3(t, \mathcal{R}_j) dt \right\rangle} V_g, \quad (3.7)$$

где V_g — объем, доступный для классического движения.

Выражение (3.7) может быть истолковано на основании следующих качественных рассуждений.

Разобьем всю область пространства, по которому идет интегрирование, на кубики со стороной $L_i = v_i \Delta t$, где $v_i = \sqrt{2(E - U(r_i))}$, Δt — шаг, с которым идет интегрирование в численной схеме решения уравнений движения методом МД, v_i — скорость частицы в точке r_i . Такое разбиение возможно, поскольку при $\Delta t \rightarrow 0$ объем перекрытия двух кубиков стремится к нулю быстрее самих объемов. Тогда интеграл, входящий в (3.7),

можно переписать в виде интегральной суммы $\int v d\mathbf{r} = \sum_{i=1}^M v_i v_i^3 (\Delta t)^3$.

Вычисляя теперь $\int_0^T v_i^4 dt$ вдоль траектории, мы можем пройти по всему объему. Однако вклад в интеграл каждой из точек r_i , равный $v_i^4 \Delta t$, при $T \rightarrow \infty$ учитывается при этом многократно. Кратность повторения может быть учтена введением нормирующего множителя $V_g / \Delta t^2 \int_0^T v^3 dt$, равного

отношению доступного объема V_g к полному объему, покрываемому траекторией во время движения. Доля доступного объема по отношению к полному также находится численными методами⁹².

На рис. 23 приведена рассчитанная методом МД плотность электронных состояний в системе коррелированных и не коррелированных рассеивателей, в зависимости от энергии. При учете корреляции между рассеивателями полагалось, что последние взаимодействуют между собой как твердые сферы радиуса δ_1 . На рис. 23 и ряде других будут использованы безразмерные единицы. Энергия при этом измеряется в единицах глубины потенциала ϵ , длина в единицах δ_1 (см. рис. 22). Масса электрона принята за единицу. Тогда встречающееся далее безразмерное время

$$t^* = t\epsilon^{1/2}m^{-1/2}\delta_1.$$

На рис. 23 нанесена также плотность состояний в гауссовом приближении, широко используемом в теории неупорядоченных систем. Видно, что гауссово приближение, начиная с $E < u_{\text{ср}} - \gamma$, где

$$u_{\text{ср}} = 4\pi N_0 \int_{\delta_1}^{\infty} u(r) r^2 dr,$$

$$\gamma^2 = 2N_0 4\pi \int_{\delta_1}^{\infty} u^2 r^2 dr,$$

дает завышенное значение плотности состояний. Это связано с тем, что состояния с энергиями $E < u_{\text{ср}} - \gamma$ принадлежат электронам, локализованным на скоплениях рассеивателей — кластерах. Эти скопления создаются электроном, который, притягивая атомы, создает вокруг себя облако с повышенной плотностью и сам захватывается потенциальной ямой этого облака. Плотность рассеивателей в кластерах много больше средней плотности нейтральных атомов и, естественно, что для таких больших флуктуаций плотности гауссова статистика неприменима. Возникающий кластер близок по своей природе к кластерам, введенным в ¹⁴², а само явление аналогично локализации электронов флуктуациями плотности ионов примеси в сильно легированных полупроводниках. На важную роль кластеров в поведении плотной плазмы впервые было указано в ¹⁴³. Структура кластера видна из рассмотрения пространственной корреляционной функции электрон-атом:

$$g(r, E) = \frac{1}{N 2\pi r^2 \Delta} \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M \sum_j \frac{1}{T} \int_0^T \chi_{\Delta}(r - |\mathbf{r}(t, \mathcal{R}_k, E) - \mathbf{R}_j|) dt, \quad (3.8)$$

$\chi_{\Delta}(x) = 1$ при $|x| \leq \Delta$, $\chi(x) = 0$ при $|x| > \Delta$, $\mathbf{r}(t, \mathcal{R}_k, E)$ — траектория электрона в \mathcal{R}_k конфигурации рассеивателей.

Величина $g(r, E)$ изображена на рис. 24 для нескольких значений плотности при энергии, соответствующей переходу электрона в нелокализованное состояние, т. е. для значений энергии, соответствующей энергии «протекания». Очевидно, что при увеличении плотности значение энергии протекания уменьшается. С уменьшением энергии у функции $g(r, E)$, вычисленной для случая коррелированных рассеивателей, возникает максимум, сначала первый, а затем, с уменьшением энергии, второй.

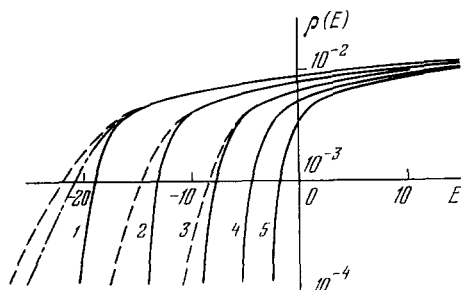


Рис. 23. Плотность электронных состояний в зависимости от энергии.

Сплошные линии — коррелированные рассеиватели, штриховой — некоррелированные. 1 — $N = 1,32 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ($N\delta_1^3 = 0,069$); 2 — $N = 8,3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($N\delta_1^3 = 0,043$); 3 — $N = 4,8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($N\delta_1^3 = 0,025$); 4 — $N = 2,4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($N\delta_1^3 = 0,013$); 5 — $N = 1,04 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($N\delta_1^3 = 0,0054$). Штрих-пунктирная кривая — гауссово приближение для случая 1.

Наличие двух максимумов вызвано тем, что рассеиватели взаимодействуют друг с другом как твердые шарики радиуса δ_1 . Если бы рассеиватели, которые притягивает к себе электрон, были бы плотно упакованы, то радиус второго максимума был бы равен радиусу второй координационной сферы. Очевидно, что в случае некоррелированных рассеивателей у вели-

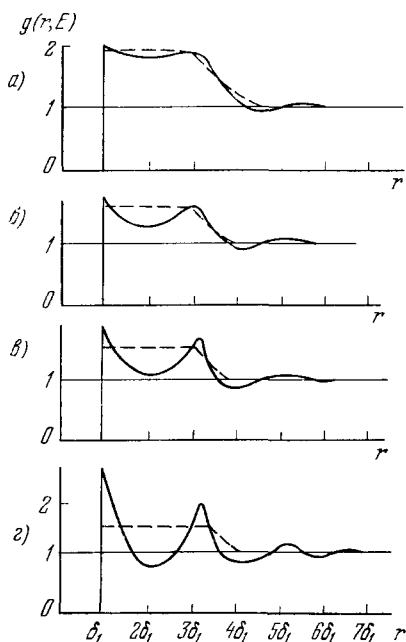


Рис. 24. Пространственная электрон-атомная корреляционная функция при энергиях, равных энергии протекания.

Сплошные линии — коррелированные рассеиватели, штриховые — некоррелированные. N (см $^{-3}$) = $1,32 \cdot 10^{22}$ (а), $8,3 \cdot 10^{21}$ (б), $2,4 \cdot 10^{21}$ (в) и $4,8 \cdot 10^{21}$ (г).

чины $g(r, E)$ должен быть один максимум, возрастающий с уменьшением энергии, что и подтверждается рис. 24. Зная функцию $g(r, E)$, можно оценить среднее число частиц в кластере N_{cl} . При $T \sim 1500$ °K, $N = 6 \cdot 10^{21}$ см $^{-3}$, $N_{cl} \sim 20$, т. е. электрон локализуется на большом скоплении рассеивателей, для которого в случае коррелированных рассеивателей характерно наличие ближнего порядка. Теперь понятна разница в плотности состояний для коррелированных и некоррелированных рассеивателей, продемонстрированная на рис. 23. Энтропия образования кластера выше у полностью неупорядоченных рассеивателей. Если рассеиватели не отталкиваются, то им легче собраться в кластер и тем самым реализовать глубокую яму, в которой электрон может обладать большой отрицательной энергией.

в) Временная автокорреляционная функция скорости и изоэнергетическая проводимость

Так же как и в гл. 1, ВКФС электрона, движущегося в поле окружающих его тяжелых рассеивателей, может быть получена на основании эргодической гипотезы

$$\varphi_E(t) = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_{h=1}^M \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T v_x(t', \mathcal{R}_h) v_x(t' + t, \mathcal{R}_h) dt'. \quad (3.9)$$

Результаты расчетов $\varphi_E(t)$ для различных энергий и двух плотностей представлены на рис. 25 и 26. При высоких положительных энергиях (электрон движется среди плотного газа твердых сфер и притягивательная часть является слабым возмущением) ВКФС имеет монотонно затухающий характер. Однако при высокой плотности поведение ВКФС даже при больших энергиях существенно отличается от экспоненциального. По мере уменьшения энергии у функции $\varphi_E(t)$ возникает отрицательный минимум, являющийся отголоском колебательного движения электрона, т. е. электрон некоторое время является локализованным, пока не найдет

прохода в потенциальном барьере. При этом интеграл $D(E, 0) = \int_0^\infty \varphi_E(t) dt$, характеризующий проводимость электронов с данной энергией E , существ-

венно отличен от нуля — электрон по каналам проводимости может уйти на бесконечность. Наконец, при таком значении E , когда величина $D(E, 0) = 0$, электрон становится локализованным и не вносит вклада в проводимость. Такое определение локализованного электрона совпадает

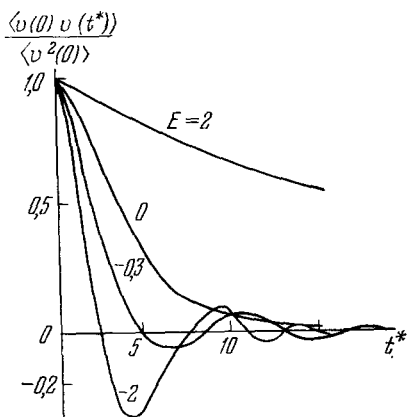


Рис. 25. ВКФС при движении в поле коррелированных рассеивателей.
 $N = 1,04 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, при разных значениях энергии. Время в отн. ед.

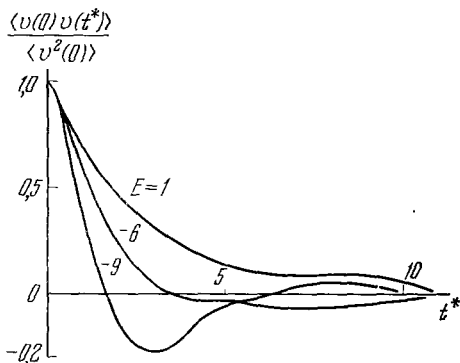


Рис. 26. ВКФС при движении в поле коррелированных рассеивателей.
 $N = 4,8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

с определением, предложенным Моттом¹⁴⁰. Поскольку число частиц в кластере достаточно велико, $\varphi_E(t)$ быстро затухает и в случае локализации, поскольку электрон забывает о своей начальной скорости, запутываясь в кластере. На рис. 27 приведена величина $D(E, 0)$ для различных значений плотности. Для всех исследованных плотностей величина $D(E, 0)$ возрастает в узком интервале энергий на несколько порядков величины. Для меньших плотностей каналы проводимости открываются при больших энергиях. Максимальное значение E , при котором $D(E, 0)$ еще равно нулю, определяет уровень протекания. Таким образом, анализ ВКФС позволяет исследовать явление протекания для континуальной модели с реальным потенциалом межчастичного взаимодействия.

Поскольку доля $C(E)$, доступного для классического движения объема, в зависимости от энергии частицы рассчитывается при нахождении плотности состояний, а уровень протекания может быть найден из графиков $D(E, 0)$, легко получить зависимость $C(E_p)$. Для межчастичного потенциала, изображенного на рис. 22, зависимость $C(E_p)$ приведена на рис. 28. Прежде всего обратим внимание на то, что значение $C(E_p)$ существенным образом зависит от плотности системы. В случае малых плотностей, когда радиус корреляции поля мал, $C(E_p)$ стремится к значению 0,32, полученному ранее в^{93, 138}. К такому же значению $C(E_p)$ можно прийти при помощи подхода, основанного на использовании ренормализованной группы⁹⁴. Однако при высоких плотностях коррелированных между собой рассеивателей значение $C(E_p)$ при увеличении

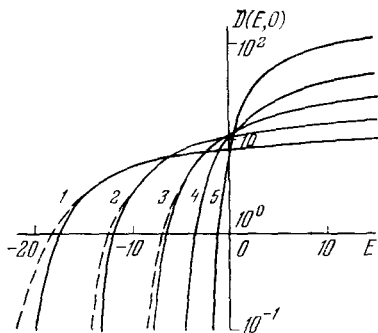


Рис. 27. Изоэнергетическая проводимость $D(E, 0)$ в зависимости от энергии для различных значений плотности.
Обозначения как на рис. 23.

плотности уменьшается и уже не является универсальным. В ¹³⁸ для негауссовых потенциалов также было обнаружено изменение $C(E_p)$ в широких пределах. Этот результат, на наш взгляд, представляется очень важным, поскольку оказывается, что в случае реальных потенциалов взаимодействия и высокой плотности коррелированных рассеивателей трудно рассчитывать на получение универсальных соотношений, позволяющих определить долю разрешенного объема.

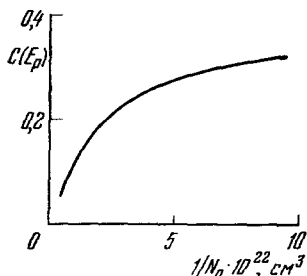


Рис. 28. Доля критического объема в зависимости от плотности атомов.

и температуры. Очевидно, что это можно сделать, найдя свободную энергию системы и затем минимизировав ее. Качественно зависимость концентрации электронов от плотности нейтральных атомов можно понять на основании простой модели, в которой электроны и ионы взаимодействуют с атомами одинаково, а атомы между собой не взаимодействуют (при точных расчетах методом МД взаимодействие атомов учитывается ⁹²). Тогда выражение для свободной энергии принимает вид ¹⁴³

$$F = F_0 - 2TVnN_0 \int dr e^{-\beta u(r)} - 1, \quad (3.10)$$

F_0 — свободная энергия идеальной плазмы, откуда сразу же следует уравнение ионизационного равновесия

$$n^2 = \lambda_T^3 N_0 \exp \left[-E_1 \beta + 2N_0 \int_1 dr (e^{-\beta u} - 1) \right], \quad (3.11)$$

где λ_T — тепловая длина волны электрона, E_1 — энергия ионизации нейтрального атома.

Уравнение (3.11) отличается от уравнения Саха появлением в показателе экспоненты большого положительного слагаемого, которое возрастает с увеличением степени неидеальности системы. Следовательно, концентрация электронов при достижении достаточно высоких плотностей начинает резко возрастать, объясняя отчасти резкий рост проводимости $\sigma(\beta, 0)$ в узком интервале плотностей. Располагая вычисленными методом МД величинами $\rho(E)$, $D(E, \omega)$ и n , можно рассчитать проводимость $\sigma(\omega, \beta)$ и объяснить наблюдаемый рост статической электропроводности $\sigma(0, \beta)$ на первом этапе металлизации плазмы. Полученные методом МД данные ⁹², ¹⁴⁴ хорошо согласуются с экспериментом в докритической обла-

г) Расчет проводимости

Для того чтобы вычислить проводимость системы $\sigma(\beta, \omega)$, осталось определить зависимость полной концентрации электронов (т. е. как связанных в кластере, так и свободных) от плотности рассеивающих атомов

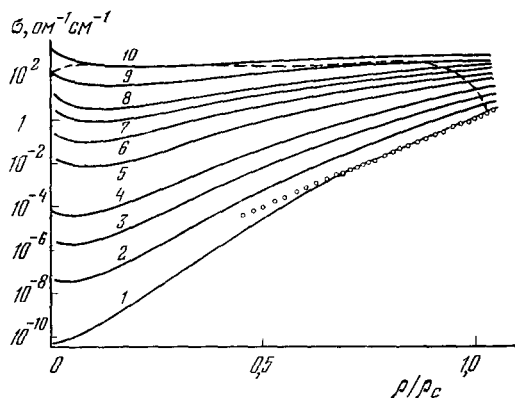


Рис. 29. Проводимость ртутной плазмы в зависимости от относительной плотности.

ρ_c — критическая плотность Hg, кружки — эксперимент ¹⁴⁴ при $T = 1850^\circ \text{K}$. Сплошные линии — расчет, $T (^\circ \text{K}) = 1823^\circ (1)$, $2200^\circ (2)$, $2600^\circ (3)$, $3000^\circ (4)$, $4000^\circ (5)$, $5000^\circ (6)$, $6000^\circ (7)$, $7000^\circ (8)$, $10000^\circ (9)$ и $15000^\circ (10)$. Штриховая линия ограничивает значения плотности электронов меньше $0.1N$.

сти для всех температур, где последний имеется (рис. 29). Использование метода МД для расчета $\sigma(\omega, \beta)$ позволяет предсказать качественное изменение свободно-свободного поглощения электронами видимого и инфракрасного излучения при высоких плотностях плазмы. Эти ожидаемые нами аномалии связаны с изменением формы ВКФС при локализации электрона скоплением атомов.

В заключение главы отметим, что применение метода МД для расчета термоэдс плотной ртутной плазмы также продемонстрировало его исключительную эффективность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последнее время число работ, использующих метод МД, лавинообразно нарастает. При этом области физики, в которых метод МД с успехом используется, зачастую настолько далеки друг от друга, что по многим из соответствующих направлений можно было бы написать самостоятельный обзор. Кроме этого, имеется определенное число работ, которые хотя и начинают новое направление и являются интересными сами по себе, однако еще не дают законченного физического представления о природе движения плотных систем, обладающих достаточно сложным законом взаимодействия. По этой причине в настоящем обзоре мы ограничились подробным рассмотрением систем с относительно простыми потенциалами взаимодействия, тем более, что только такие системы дают основания надеяться на построение в ближайшее время физических представлений, опирающихся на метод МД как на эксперимент.

Читатели, интересующиеся результатами МД в исследованиях двухатомных жидкостей со сферически несимметричными потенциалами взаимодействия, могут ознакомиться с ними по обзору⁹⁶, а также по работам^{97, 98}. МД исследование смесей простых жидкостей имеется в работах^{99-105, 115}, расплавы солей изучаются в работах^{38, 42, 106, 107}, жидкие металлы — в работах^{108, 109, 150, 151}, рассеяние света в жидкостях и расплавах — в¹¹⁰⁻¹¹⁴, релаксация дипольной поляризации — в работе¹¹³, термодинамические и переносные свойства воды — в¹¹⁶⁻¹¹⁹, плотная сильноионизованная плазма — в^{120, 152, 153}, структура и свойства микрокластеров изучались — в^{127, 128, 154-158}, образование димеров — в работах^{129, 130}.

Применение метода МД для изучения неэргодических систем имеется в работах¹²¹⁻¹²⁴, и наконец, образование кластерных волн в твердом теле изучалось в работе¹²⁵. Таким образом, мы видим, что возможности метода МД необычайно широки и область его применения постоянно расширяется. В частности, есть основания полагать, что в ближайшее время будут приняты попытки изучения квантовых систем.

Институт высоких температур
АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Физика простых жидкостей: Сб. статей.— М.: Мир, 1971.
2. Alder B. J., Wainwright T. E.— In: Transport Processes in Statistical Mechanics/Ed. I. Prigogine.— N.Y.: 1958.
3. Коваленко Н. П., Фишер И. З.— УФН, 1972, т. 102, с. 209.
4. Лагарьков А. Н., Сергеев В. М.— ТВТ, 1970, т. 8, с. 1309.
5. Фишер И. З. Статистическая теория жидкости.— М.: Физматгиз, 1961.
6. Oppenheim J., Mazur P.— Physica, 1957, v. 23, p. 197.
7. Leibowitz I. L., Percus J. K.— Phys. Rev., 1961, v. 122, p. 1675.
8. Фишер И. З.— ДАН БССР, 1960, т. 4, с. 148.
9. Mayer J. E.— J. Phys. Chem., 1962, v. 66, p. 591.
10. Rahman A.— Phys. Rev. Ser. A, 1964, v. 136, p. 405.

11. Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B. *Molecular Theory of Gases and Liquids*.— N.Y.; London: J. Wiley, 1964, p. 624.
12. Alder B. J., Einwohner T.— *J. Chem. Phys.*, 1965, v. 43, p. 3399.
13. Einwohner T., Alder B. J.— *Ibid.*, 1968, v. 49, p. 1458.
14. Enskog D.— *Kgl. Svenska Vetenskapsakad. Handl.*, 1922, Bd. 64, Nr 4.
15. Alder B. J., Wainwright T. E., Gass D. M.— *J. Chem. Phys.*, 1970, 53, p. 3813.
16. Alder B. J., Wainwright T. E.— *Phys. Rev. Lett.*, 1967, v. 18, p. 989.
17. Alder B. J., Wainwright T. E.— *Phys. Rev. Ser. A*, 1970, v. 1, p. 18.
18. Pomeau J.— *J. Chem. Phys.*, 1972, v. 57, p. 2800.
19. Levesque D., Ashurts W. T.— *Phys. Rev. Lett.*, 1974, v. 33, p. 277.
20. Ernst M. H., Hauge E. H., Van Leeuwen J. M. J.— *Phys. Lett. Ser. A*, 1971, v. 34, p. 419.
21. Ernst M. H., Hauge E. H., Van Leeuwen J. M. J.— *Phys. Rev. Ser. A*, 1971, v. 4, p. 2055.
22. Zwanzig R. Z., Bixon M.— *Ibid. Ser. A*, 1970, v. 2, p. 2005.
23. Фиммер И. З.— *ЖЭТФ*, 1971, т. 61, p. 1647.
24. Fehder P.— *Chem. Phys.*, 1969, v. 50, p. 2617.
25. Robison G. W.— *Mol. Phys.*, 1960, v. 3, p. 301.
26. Лагaрьков А. Н., Сергеев В. М.— *ТБТ*, 1973, т. 11, с. 513.
27. Levesque D., Verlet L.— *Phys. Rev. Ser. A*, 1970, v. 2, p. 2514.
28. Wertheim M. S.— *Phys. Rev. Lett.*, 1963, v. 10, p. 321.
29. Thiele E. J.— *Chem. J. Phys.*, 1963, v. 38, p. 1959.
Hiwatari Y., Matsuda H., Ogawa T., Ogita N., Ueda A.— *Progr. Theor. Phys.*, 1974, v. 52, p. 931.
30. Rice S. A., Allnett A. K.— *J. Chem. Phys.*, 1961, v. 34, p. 2144.
31. Rice S. A., Allnett A. K.— *Ibid.*, p. 2156.
32. Gray P., Rice S. A.— *Ibid.*, 1964, v. 41, p. 3689.
33. Lowry B. A., Rice S. A.— *Ibid.*, v. 40, p. 3673.
34. Ikenberry L., Rice S.— *Ibid.*, 1963, v. 39, p. 1561.
35. Лагaрьков А. Н., Сергеев В. М.— *ТБТ*, 1975, т. 13, с. 438.
36. Helfand E.— *Phys. Rev.*, 1960, v. 119, p. 1.
37. Ross J.— *J. Chem. Phys.*, 1956, v. 24, p. 375.
38. Сергеев В. М. Автореферат канд. диссертации.— М.: ИВТАН СССР, 1973.
39. Rice S. A.— *Trans. Faraday Soc.*, 1962, v. 58, p. 499.
40. Berne B., Rice S. A.— *J. Chem. Phys.*, 1964, v. 40, p. 1347.
41. Rahman A.— *Ibid.*, 1966, v. 45, p. 2585.
42. Smedley S. I., Woodcock L.— *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, pt. 2, 1974, v. 70, p. 955.
43. Collings A. F., Woolf L. A.— *Austr. J. Chem.*, 1971, v. 24, p. 2325.
44. Van Hove L.— *Phys. Rev.*, 1954, v. 95, p. 249.
45. Van Hove L.— *Physica*, 1958, v. 24, p. 404.
46. Nijboer B. R. A., Rahman A.— *Ibid.*, 1966, v. 32, p. 415.
47. Chung C. H., Yip S.— *Phys. Rev.*, 1969, v. 182, p. 323.
48. Desai R. C., Nelkin M.— *Phys. Rev. Lett.*, 1966, v. 16, p. 839.
49. Rahman A.— *Ibid.*, 1967, v. 19, p. 420.
50. Levesque D., Verlet L., Kurkijarvi J.— *Phys. Rev. Ser. A*, 1973, v. 7, p. 1690.
51. Rahman A.— In: *Neutron Inelastic Scattering*.— Intern. Atomic Energy Agency, 1968.— V. 1, p. 561.
52. Hoover W. G., Alder B. J.— *J. Chem. Phys.*, 1967, v. 46, p. 686.
53. Kirkwood J. G., Maun E. K., Alder B. J.— *Ibid.*, 1950, v. 18, p. 1040.
54. Levesque D.— *Physica*, 1966, v. 32, p. 1985.
55. Alder B. J., Wainwright T. E.— *J. Chem. Phys.*, 1959, v. 31, p. 459.
56. Alder B. J., Wainwright T. E.— *Ibid.*, 1960, v. 33, p. 1439.
57. Alder B. J., Wainwright T. E.— *Phys. Rev.*, 1962, v. 127, p. 359.
58. Hoover W. G., Alder B. J.— *J. Chem. Phys.*, 1967, v. 46, p. 686.
59. Verlet L.— *Phys. Rev.*, 1967, v. 159, p. 98.
60. Van Itterbek A., Verbeke O., Staes K.— *Physica*, 1963, v. 29, p. 742.
61. Michels A., Wijker H.— *Ibid.*, 1947, v. 15, p. 627.
62. Present P. D.— *Contemp. Phys.*, 1972, v. 12, p. 595.
63. Dymond H. H., Alder B. J.— *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 54, p. 3472.
64. Parson J. M., Siska P. E., Lee Y. T.— *Ibid.*, 56, 1972, p. 1511.
65. Klein M., Henly H. S. H.— *Ibid.*, 1970, v. 53, p. 4722.
66. Jansoon V. M., Verbeke O. B.— *Ber. Bunsen Ges. phys. Chem.*, 1972, Bd. 72, S. 157.
67. Verlet L.— *Phys. Rev.*, 1968, v. 165, p. 201.
68. Alder B. J.— *Phys. Rev. Lett.*, 1964, v. 12, p. 317.

69. Helfand E.—Phys. Rev., 1960, v. 119, p. 1.
70. Zwanzig R.—Ann. Rev. Phys. Chem., 1965, v. 16, p. 67.
71. Zwanzig R., Bixon M.—Phys. Rev. Ser. A, 1970, v. 2, p. 2906.
72. Лагарьков А. Н., Сергеев В. М.—ТБТ, 1973, т. 11, с. 1162.
73. Wainwright T. E., Alder B. J., Gass D. M.—Phys. Rev. Ser. A, 1971, v. 4, p. 233.
74. Dymond V. H., Alder B. J.—J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 2061.
75. Van Loef J. J.—Phys. Lett. Ser. A, 1971, v. 35, p. 169.
76. Bruin C.—Ibid., 1969, v. 28, p. 777.
77. Alder B. J., Ross M. J.—J. Chem. Phys., 1967, v. 50, p. 2308.
78. Ашуров А. К., Евсеев А. М., Адхамов А. А.—ДАН СССР, 1975, т. 220, с. 396.
79. Lowry B. A., Rice S. A., Gray P.—J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 3673.
80. Жданова И. Ф.—ЖЭТФ, 1956, т. 31, с. 724.
81. Слюсарь В. П., Руденко Н. С., Третьяков В. М.—Теплофизические свойства веществ и материалов: Вып. 7.—М.: Изд-во стандартов, 1973.
82. Naugle D. G., Lansford S. H., Singer J. K.—J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 4469.
83. Madigosky W. M.—Ibid., 1967, v. 46, p. 4441.
84. Евсеев А. М., Шинкарев А. Н.—ЖФХ, 1272, т. 46, с. 1452.
85. Ashurst W. T., Hoover W. G., Phys. Rev. Lett., 1973, v. 31, p. 206.
86. Zwanzig R., Ailawadi N. K.—Phys. Rev., 1969, v. 182, p. 280.
87. Weijland A., Van Leeuwen J. M. J.—Physica, 1968, v. 38, p. 35.
88. Bruin C.—Ibid., 1974, v. 72, p. 261.
89. Алексеев В. А., Веденов А. А.—УФН, 1970, т. 102, с. 665.
90. Храпак А. Г., Якубов И. Т.—ТБТ, 1971, т. 9, с. 1139.
91. Лагарьков А. Н., Сарычев А. К.—ЖЭТФ, 1975, т. 68, с. 641.
92. Лагарьков А. Н., Сарычев А. К.—ТБТ, 1977, т. 15, с. 645.
93. Kirkpatrick S.—Phys. Rev. Lett., 1976, v. 36, p. 69.
94. Сарычев А. К.—ЖЭТФ, 1977, т. 72, с. 1001.
95. Кикоин И. К., Сенченков А. П.—ФММ, 1967, т. 24, с. 843.
96. Berne B. J., Harp G. D.—Adv. Chem. Phys., 1970, v. 17, p. 63.
97. Barojas J., Levesque D., Quentec B.—Phys. Rev. Ser. A, 1973, v. 7, p. 1092.
98. Cheung P. S., Powles J. G.—Mol. Phys., 1975, v. 30, p. 921.
99. Borstnik B., Azman A.—Chem. Phys. Lett., 1971, v. 11, p. 374.
100. Borstnik B., Azman A.—Ber. Bunsen Ges. phys. Chem., 1971, Bd. 75, S. 392.
101. Alder B. J.—J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 2725.
102. Mo K. C., Gubbins K. E., Jucucci G., McDonald I. R.—Mol. Phys., 1974, v. 27, p. 1173.
103. Alder B. J., Alley W. E., Dymond J. H.—J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 1415.
104. Сергеев В. М.—ЖФХ, 1976, т. 50, с. 2624.
105. Евсеев А. М., Человский А. В.—Вестн. МГУ. Сер. «Химия», 1971, 12, с. 279.
106. Lantelme F., Turq P., Quentrec B., Liewis J. W. E.—Mol. Phys., 1974, v. 28, p. 1537.
107. Woodcock L.—Chem. Phys. Lett., 1971, v. 10, с. 257.
108. Paskin A., Rahman A.—Phys. Rev. Lett., 1966, v. 16, p. 300.
109. Paskin A.—Adv. Phys., 1967, v. 16, p. 223.
110. Clarke J. H. R., Miller S., Woodcock L.—In: Molecular Motions in Liquids: Proc. of 24th Ann. Meeting of Society of Chemical Physics.—Dodrecht; Boston: 1974.—P. 495.
111. Clarke J. H. R., Woodcock L. W.—J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 1006.
112. Woodcock L.—Chem. Phys. Lett., 1971, v. 10, p. 257.
113. Alder B. J., Weiss J. J., Strauss H. L.—Phys. Rev. Ser. A, 1973, v. 7, p. 282.
114. Alder B. J., Strauss H. L., Weiss J. J.—J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 1002.
115. Евсеев А. М., Шахпаронов М. П., Мисюрина Г. П.—ЖФХ, 1970, т. 44, с. 2999.
116. Rahman A., Stillinger F. A.—J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 3336.
117. Rahman A., Stillinger F. A.—Цитир. в ¹¹⁰ сб.—P. 469.
118. Stillinger F. A., Rahman A.—J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 4973.
119. Stillinger F. A., Rahman A.—Ibid., 1974, v. 60, p. 1545.
120. Norman G. E., Valuev A. A.—In: Proc. of 12th Intern. Conference on Phenomena in Ionized Gases.—Eindhoven: 1975.—P. 257.
121. Rudd W. G., Firsch H. L.—J. Comp. Phys., 1971, v. 7, p. 394.

122. Carlier C., Frisch H. L.— Phys. Rev. Ser. A, 1973, v. 7, p. 348.
123. Hwaling H. S., Bdzil J., Carlier C., Frisch H. L.— Ibid., 1974, v. 9, p. 1359.
124. Saito N., Ooyama N., Aizawa Y., Hirooka H.— Progr. Theor. Phys., 1970, Suppl. No. 450, p. 209.
125. Schneider T., Stoll E.— Phys. Rev. Lett., 1975, v. 35, p. 296.
126. Bruin C.— Ibid., 1972, v. 29, p. 1670.
127. Briant C. L., Barton J. J.— J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 2045.
128. Briant C. L., Barton J. J.— Ibid., p. 3327.
129. Harrison H., Schieve W. C.— Ibid., 1973, v. 58, p. 3634.
130. Schieve W., Harrison H.— Ibid., 1974, v. 61, p. 700.
131. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей.— М.: Изд-во АН СССР, 1945.
132. Egellstaff P. A.— Adv. Phys., 1962, v. 11, p. 203.
133. Skold K., Rowe J. M., Ostowski G., Randolph P. D. Neutron Inelastic Scattering Study of Liquid Argon.— Strudsvik, Sweden: 1972.
134. Verlet L.— Цитир. в ¹¹⁰ сб.— P. 462.
135. Займан Дж. Принципы теории твердого тела.— М.: Мир, 1966.
136. Kirkwood G.— J. Chem. Phys., 1946, v. 14, p. 180.
137. Batchinski A.— Zs. phys. Chem., 1913, Bd. 84, S. 643.
138. Скал А. С., Шкловский Б. И., Эфрос А. Л.— Письма ЖЭТФ, 1973, т. 17, с. 522.
139. Шкловский В. И., Эфрос А. Л.— УФН, 1975, т. 117, с. 401.
140. Мотт Н. Электроны в неупорядоченных структурах.— М.: Мир, 1969.
141. Kubo R., Nachitsume H.— J. Phys. Soc. Japan, 1959, v. 14, p. 56.
142. Лифшиц И. М., Гредескул С. А.— ЖЭТФ, 1969, т. 57, с. 2209.
143. Храпак А. Г., Якубов И. Т.— Ibid., 1970, т. 59, с. 945.
144. Лагарьков А. Н., Сарычев А. Р.— ТВТ, 1977, т. 15, с. 645.
145. Hensel F., Franck E. U.— Rev. Mod. Phys., 1968, v. 40, p. 697.
146. Rahman A.— Phys. Rev. Lett., 1964, v. 12, p. 575.
147. Tanaka M., Fukui Y.— Progr. Theor. Phys., 1975, v. 53, p. 1547.
148. Borstnik B., Azman A.— Chem. Phys. Lett., 1972, v. 12, p. 620.
149. Байдаков В. Г., Галашев А. Е., Скрипов В. П.— Физ. низк. темп., 1976, т. 2, с. 957.
150. Полухин В. А., Дзугутов М. М., Евсеев А. М., Гельчин, ский Б. Р., Ухов В. Н., Ватолин Н. А., Есин О. А.— ДАН СССР, 1975, т. 223, с. 650.
151. Ватолин Н. А., Срывагин И. Т., Евсеев А. М., Полухин В. А., Гельчинский Б. Р., Ухов В. Н., Есин О. А.— Ibid., 1974, т. 219, с. 1394.
152. Валуев А. А., Норман Г. Э.— ТВТ, 1977, т. 15, с. 689.
153. Валуев А. А., Норман Г. Э.— Ibid., с. 191.
154. Инсенов З. А., Норман Г. Э.— ЖЭТФ, 1977, т. 73, с. 1517.
155. McGinty D. J.— J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 58.
156. McGinty D. J.— Ibid., 1973, v. 58, p. 4733.
157. Kristensen W. D., Jensen E. J., Cotteril R. M.— J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 4161.
158. Проценко С. П., Скрипов В. П.— Физ. низк. темп., 1977, т. 3, с. 5.