

13.12.2018

Отчёт о работе,

выполненной на оборудовании информационно-вычислительного центра НГУ в 2018 г.

Наименование работы:

«Корреляционная функция Грина-Кубо на атомарном уровне и ориентационный порядок связей на больших расстояниях в модельной жидкости»,

Валентин Александрович Левашов,

Государственное Бюджетное Учреждение Науки Конструкторско-Технологический Институт Научного Приборостроения Сибирского Отделения Российской Академии Наук (КТИ НП СО РАН)

Состав коллектива

- Левашов Валентин Александрович, Ph.D., к.ф.-м. н.,
- Должность: Старший Научный Сотрудник
- E-mail: valentin.a.levashov@mail.ru
- Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Конструкторско-Технологический Институт Научного Приборостроения Сибирского Отделения Российской Академии Наук (КТИ НП СО РАН)

Аннотация

В работе была изучена связь между ориентационным упорядочением связей на больших расстояниях в модельной переохлажденной жидкости и корреляционной функцией Грина-Кубо для вязкости. Было продемонстрировано, что масштаб расстояний ориентационных корреляций релевантных к функции Грина-Кубо примерно соответствует десяти межатомным расстояниям. Также было продемонстрировано, что корреляции наблюдаемые в средних значениях корреляционных функций не соответствуют неким характерным структурам, как предполагалось ранее, а возникают в результате усреднения по очень большому количеству различных структурных мотивов.

Полученные результаты были опубликованы в

Phys. Rev. E 98, 042904 (2018)

в статье озаглавленной

Green-Kubo stress correlation function at the atomic scale and a long-range bond-orientational ordering in a model liquid.

Автор V. A. Levashov

В представленном отчёте мы не будем составлять список литературы, относящейся к проведённому исследованию, полагая, что заинтересованный читатель должен обратиться к оригинальной публикации.

Корреляционная функция Грина-Кубо на атомарном уровне и дальний ориентационный порядок связей в модельной двухкомпонентной жидкости

Аннотация

В работе была изучена связь между ориентационным упорядочением связей на больших расстояниях в модельной переохлажденной жидкости и корреляционной функцией Грина-Кубо для вязкости. Было продемонстрировано, что масштаб расстояний ориентационных корреляций релевантных к функции Грина-Кубо примерно соответствует десяти межатомным расстояниям. Также было продемонстрировано, что корреляции наблюдаемые в средних значениях корреляционных функций не соответствуют неким характерным структурам, как предполагалось ранее, а возникают в результате усреднения по очень большому количеству различных структурных мотивов.

Recently there have been several considerations by different authors of viscosity and the Green-Kubo stress correlation function from the microscopic perspective. In most of these and earlier works the atomic level stress is the minimal element of stress. It is also possible to consider, for pairwise interaction potentials, as the minimal elements of stress, the stress tensors associated with the pairs of interacting particles. From this perspective, the atomic level stress is not the minimal stress element, but a sum of all pair stress elements in which involved a selected particle. In this paper, we consider the Green-Kubo stress correlation function from a microscopic perspective using the stress tensors of interacting pairs as the basic stress elements. The obtained results show the presence of a long-range bond-orientational order in the studied model liquid and naturally elucidate the connection of the bond-orientational order with viscosity. It turns out that the long-range bond-orientational order is more clearly expressed in the pairs' stress correlation function than in the atomic-stress correlation function. On the other hand, previously observed stress waves are much better expressed in the atomic-stress correlation functions. We also address the close connection of our approach with the previous bond-orientational order considerations. Finally, we consider the probability distributions for the bond-stress and atomic-stress correlation products at selected distances. The character of the obtained probability distributions raises questions about the meaning of the average correlation functions at large distances.

Введение и описание методологии

Понимание физических свойств жидкостей на макроскопическом уровне, так же как и понимание физических свойств твёрдых материалов, естественно связывать с пониманием их структуры и динамики на уровне образующих их микроскопических частиц, т.е., электронов, атомных ядер, атомов, молекул, межатомных и межмолекулярных взаимодействий, молекулярных комплексов и.т.д.

Естественно, что пониманию физических свойств наиболее простых объектов, состоящих из атомов взаимодействие между которыми может, в некотором приближении, описываться с помощью сравнительно простых парных центрально--симметричных потенциалов, всегда уделялось особое внимание. Несмотря на особое внимание к таким системам на протяжении более чем столетия, понимание их свойств по-прежнему остаётся весьма ограниченным. Фундаментальной причиной этой ситуации является то, что системы состоящие из большого числа частиц, как правило, начинают проявлять «коллективные» свойства, чьё возникновение и характер, в настоящее время, практически невозможно заранее предсказать. В некоторых случаях, удалось постфактум, т.е., после наблюдения, описать возникающие коллективные свойства. Обычно для описания коллективных феноменов вводятся понятия основного состояния системы и возбуждения из основного состояния, т.е., понятие квазичастицы. Широко известным классическим (или полуклассическим) примером такого описания является фононная теория теплоёмкости Дебая. Для квантовых систем в качестве примеров можно привести теории сверхтекучести и сверхпроводимости, квантовый эффект Холла и другие примеры.

Очень ярким примером ограниченности понимания свойств систем, где роль коллективных процессов становится определяющей, является процесс стеклования. Процесс стеклования заключается в том, что многие жидкости и расплавы, при достаточно быстром охлаждении, избегая процесс кристаллизации, становятся, по сути, твёрдыми телами. При этом, процесс перехода из жидкого состояния в твёрдое происходит в сравнительно узком интервале температур. Наличие некоего (хоть и узкого) интервала температурного перехода говорит о том, что процесс стеклования не является фазовым переходом.

Заметим, в контексте приводившихся выше «квантовых примеров», что процесс стеклования может рассматриваться как «чисто классический», поскольку он также происходит в «чисто классических» модельных системах, т.е., системах без каких-либо квантовых эффектов.

При обсуждении процесса стеклования часто проводится его сравнение с процессом кристаллизации (или его противопоставление процессу кристаллизации). При кристаллизации, жидкость, не обладающая трансляционным упорядочением составляющих её частиц, переходит в кристалл, обладающий трансляционной упорядоченной симметрией. При этом переходе, жидкость, обладающая «текучестью», т.е., не обладающая выраженными упругими свойствами, превращается в твёрдое тело с чётко выраженными упругими свойствами. Таким образом, с точки зрения процесса кристаллизации, может показаться естественным связывать упругие свойства кристаллов с их упорядоченной трансляционной периодичностью, а также связывать текучесть жидкости с её неупорядоченной структурой. Этот взгляд подкрепляется тем, что принято считать, что структура частиц с наименьшей энергией должна обладать трансляционной симметрией. Хотя эта точка зрения часто является правильной, понимание того почему это так весьма ограничено. В этом контексте, естественно считать, что структурная неупорядоченность

жидкости является проявлением того, что жидкость является неким «возбуждённым» состоянием, по отношению к кристаллу.

Однако, открытие квази--кристаллов и их формирование в модельных системах со сравнительно простыми взаимодействиями между частицами указывают на то, что структуры не обладающие трансляционной симметрией также могут являться структурами с наименьшей потенциальной энергией. Более того, в последние 15-20 лет, намеренно были разработаны потенциалы парного центрального взаимодействия для которых основные состояния не обладают трансляционной симметрией и этот факт был математически доказан. Существование стёкол, т.е., материалов не обладающих трансляционной симметрией, но обладающих выраженными упругими свойствами также указывает на то, что

периодичность кристаллов не является необходимым условием для чётко выраженных упругих свойств.

В написанном выше тексте мы намеренно обошли тот факт, что упругие свойства жидкостей, стёкол и кристаллов, вообще говоря, зависят от частот возбуждений на которых эти упругие свойства измеряются.

Основной целью приведённого выше текста была демонстрация того очевидного факта, что развитие понимания связи между микроскопическими структурными свойствами и макроскопическими характеристиками материалов является важной и по-прежнему нерешённой задачей. При этом, задачу описания структурных свойств кристаллов можно, во многом, считать решённой именно в силу наличия у них трансляционной периодичности. Ситуация с описанием структур жидкостей и стёкол, напротив, является нерешённой.

Существует несколько подходов к описанию структур жидкостей и стёкол. Характерно, что существующие методы, в основном, касаются описания «ближнего» порядка, т.е., они ограничиваются описанием конфигураций формируемых частицами и их ближайшими соседями. Попытки описания структур формируемых вторыми и более дальними соседями практически отсутствуют, а существующие, обычно, направлены на понимание *происхождения* расщепления второго пика в функции радиального распределения в переохлаждённых жидкостях и стёклах.

Только что упомянутая функция радиального распределения (ФРР) является гистограммой распределения пар частиц по расстояниям. О ФРР также можно думать, как о средней радиальной плотности по отношению к выбранной центральной/(средней) частице. При этом, среднее значение определяется через рассмотрение всех частиц в системе в качестве центральных. ФРР является простейшей и наиболее часто используемой характеристикой используемой для характеристики жидкостей и стёкол.

Среди подходов описывающих ближний порядок в жидкостях можно выделить следующие. Подход основанный на рассмотрении различных геометрических параметров возникающих при построении Вороного. Другим подходом является рассмотрение числа ближайших соседей и геометрических конфигураций ими формируемых. При этом, ближайшие соседи наиболее часто определены через первый минимум в функции радиального распределения. Ещё одним подходом является рассмотрение ориентационного порядка «связей», определённых как вектора между ближайшими соседями. Поскольку все упомянутые подходы описывают одни и те же объекты, то результаты полученные в рамках этих подходов, очевидно, некоторым образом коррелируют друг с другом.

Ещё одним подходом к описанию структур неупорядоченных материалов на атомарном уровне является подход основанный на рассмотрении атомных напряжений. В этом подходе связь между микроскопическими структурными свойствами и макроскопическими упругими свойствами выражена явно. Легко показать, что изменение потенциальной энергии системы частиц, взаимодействующих через парный центрально--симметричный потенциал, при бесконечно малой однородной деформации может быть представлено в виде:

$$\Delta U = \sum_{i=1}^{i=N} \sum_{\alpha\beta} v_i \sigma_i^{\alpha\beta} \epsilon^{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=N} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} v_i C_i^{\alpha\beta\gamma\delta} \epsilon^{\alpha\beta} \epsilon^{\gamma\delta}. \quad (1)$$

В выражении (1) $\epsilon^{\alpha\beta}$ являются декартовыми компонентами инфинитезимального тензора деформации, а $\sigma_i^{\alpha\beta}$ и $C_i^{\alpha\beta\gamma\delta}$ являются декартовыми компонентами атомных тензоров напряжений и упругости соответственно. Обратим внимание на то, что $\sigma_i^{\alpha\beta}$ и $C_i^{\alpha\beta\gamma\delta}$ определяются для индивидуальных частиц, пронумерованных индексом i , т.е., наборы этих параметров характеризуют микроскопические состояния частиц/атомов и соответственно состояние системы на микроскопическом уровне. Компоненты тензора деформации, $\epsilon^{\alpha\beta}$, напротив, определены для всего деформируемого объёма, т.е., они определены макроскопическим образом. В выражении (1), v_i является атомным объёмом, который может быть ассоциирован с частицей i . Хотя, как следует из дальнейшего текста, его введение, по сути, искусственно и сделано (во многом) из соображений размерности, о роли атомного объёма можно спорить. Далее мы не будем останавливаться на этом вопросе, предполагая, что v_i является просто средним объёмом на одну частицу. Более того, в дальнейшем, для простоты записи, мы будем предполагать, что v_i тождественно равен единице. При таком подходе размерностями тензоров напряжений и упругости будет просто «энергия».

Из выражения (1) очевидно, что компоненты макроскопических тензоров напряжений и упругости связаны с компонентами атомных тензоров напряжений и упругости:

$$\Pi_{MAC}^{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^{i=N} \sigma_i^{\alpha\beta} \quad C_{MAC}^{\alpha\beta\gamma\delta} = \sum_{i=1}^{i=N} C_i^{\alpha\beta\gamma\delta} \quad (2)$$

Для дальнейших рассмотрений нам необходимо выписать явно следующие выражения для компонент тензора атомных напряжений и тензора упругости:

$$\sigma_i^{\alpha\beta} = \frac{1}{2v_i} \sum_{j \neq i} \left[\left(\frac{d\phi(r_{ij})}{dr_{ij}} \right) \left(\frac{r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta}{r_{ij}} \right) \right] = - \left(\frac{1}{2v_i} \right) \sum_{j \neq i} f_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta, \quad (3)$$

$$C_i^{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{1}{2v_i} \sum_{j \neq i} \left[\left(\frac{1}{r_{ij}^2} \frac{d^2\phi}{dr_{ij}^2} - \frac{1}{r_{ij}^3} \frac{d\phi}{dr_{ij}} \right) r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta r_{ij}^\gamma r_{ij}^\delta + \frac{1}{r_{ij}} \frac{d\phi}{dr_{ij}} r_{ij}^\beta r_{ij}^\delta \delta^{\alpha\gamma} \right]. \quad (4)$$

В выражениях (3,4) парный потенциал взаимодействия между частицами i и j обозначен как $\phi \equiv \phi(r_{ij})$. Сравнение выражения (1) с выражениями (3,4) объясняет наше предыдущее утверждение об искусственности введения «атомного объёма», v_i , в выражения(1,3,4).

Поведения тензоров атомных напряжений и атомных модулей упругости ранее достаточно детально обсуждались в литературе. В частности, также автором этого отчёта.

Основная идея работы описываемой в этом отчёте заключается в следующем. Заметим, что выражение (3) может быть переписано в несколько иной форме:

$$\sigma_i^{\alpha\beta} = \frac{1}{2v_i} \sum_{j \neq i} f_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\beta} = \sum_{j \neq i} b_{ij}^{\alpha\beta}, \quad \Pi_{MAC}^{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^{i=N} \sigma_i^{\alpha\beta} = \sum_{(ij)} b_{ij}^{\alpha\beta} \quad (5)$$

Последнее суммирование во втором выражении в (5) проводится по всем парам взаимодействующих частиц. Суть только что введённого обозначения, $b_{ij}^{\alpha\beta}$, заключается в том, что атомные напряжения, $\sigma_i^{\alpha\beta}$, не являются наименьшими структурными кирпичиками из которых складывается, согласно (2), макроскопический тензор напряжений. Как следует из (5), элементарными элементами макроскопического тензора напряжения являются тензора напряжений ассоциированные с парами взаимодействующих частиц, т.е., $b_{ij}^{\alpha\beta}$. Для понимания физической значимости величин $b_{ij}^{\alpha\beta}$ необходимо учесть следующее обстоятельство. Дело в том, что при классическом моделировании различных атомарных систем рассматриваемые потенциалы взаимодействия на малых расстояниях обладают очень сильным отталкиванием. При этом, формируемые частицами структуры таковы, что можно ввести достаточно чёткое разделение между первыми и вторыми соседями частиц. Из-за сильного отталкивания взаимодействием со вторыми соседями можно пренебречь. Поэтому для часто рассматриваемых потенциалов и формируемых в них структурах складывается ситуация когда параметры $b_{ij}^{\alpha\beta}$ отличны от нуля только для ближайших соседей ij .

По сути, такая ситуация позволяет предполагать, что ближайшие соседи связаны некими связями, а связи с более дальними соседями отсутствуют. В случае рассмотрения потенциалов с притяжением и отталкиванием между частицами, понятие связи приобретает более явный физический смысл. В случае потенциалов с одним отталкиванием понятие связей по-прежнему используется, хотя смысл такой терминологии в этом случае, с нашей точки зрения, достаточно условен.

Как мы уже написали выше, тензора атомных напряжений были использованы ранее для описания микроскопической структуры жидкостей и стёкол. Для этих целей также можно использовать и параметры $b_{ij}^{\alpha\beta}$. Как будет описано ниже, параметры $b_{ij}^{\alpha\beta}$ связаны параметрами ориентационного порядка также введёнными и широко используемыми для описания жидкостей и стёкол.

Вопрос заключается в том какую информацию можно получить об изучаемой системе используя те или иные параметры. В выполненной работе, мы рассматривали корреляционную функцию Грина-Кубо, часто используемую для расчётов вязкости, в терминах параметров $b_{ij}^{\alpha\beta}$. Заметим, что ранее корреляционная Грина-Кубо не рассматривалась в терминах ориентационных параметров порядка, соответствующих параметрам $b_{ij}^{\alpha\beta}$ (т.е., отдельным связям). Далее, мы напишем об этом более подробно.

Исходной точкой для нашего подхода является выражение Грина-Кубо, часто используемое для расчётов вязкости при компьютерном моделировании методами молекулярной динамики:

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^{\infty} \langle \Pi_{MAC}^{\alpha\beta}(t_0) \Pi_{MAC}^{\alpha\beta}(t_0+t) \rangle_{t_0} dt. \quad (6)$$

В выражении (1) k_B - постоянная Больцмана, T - температура, V - объём системы, $\Pi^{\alpha\beta}(t)$ - значение $\alpha\beta$ - недиагональные компоненты макроскопического тензора напряжений в момент времени t . . Угловые скобки в выражении (6) обозначают усреднение по каноническому ансамблю Гиббса. В предположении, что система рассматривается на временах на которых она может считаться эргодичной, вместо усреднения по ансамблю Гиббса обычно рассматривается усреднение по начальным моментам времени, t_0 , что и отражено в формуле (6). Выражение (6) является предельным случаем, который реализуется при флуктуациях в плотности частиц имеющих нулевую частоту (очень медленные) и нулевое значение волнового вектора (бесконечно протяжённые). Заметим, что вышеупомянутый предел на флуктуации в плотности частиц не означает автоматически отсутствие флуктуаций в тензоре напряжений.

Продолжение на следующей странице.

Используя выражение (2), выражение (6) может быть переписано следующим образом:

$$\eta = \eta_{auto} + \eta_{corr} \quad (7)$$

$$\eta_{auto} \equiv \left(\frac{V}{k_B T} \right) \int_0^\infty F_{auto}^{\alpha\beta}(t) dt \equiv \left(\frac{V}{k_B T} \right) \int_0^\infty \langle \sigma_i^{\alpha\beta}(t_o) \sigma_i^{\alpha\beta}(t_o+t) \rangle_{t_o,i} dt. \quad (8)$$

$$\eta_{cross} \equiv \left(\frac{V}{k_B T} \right) \int_0^\infty F_{cross}^{\alpha\beta}(t) dt \equiv \left(\frac{V}{k_B T} \right) \int_0^\infty \int_0^\infty f_{cross}^{\alpha\beta}(t,r) dt dr. \quad (9)$$

$$f_{cross}^{\alpha\beta}(t,r) \equiv \left\langle \sigma_i^{\alpha\beta}, (t_o, \vec{r}_i)(t_o) \sum_{j \neq i} \sigma_j^{\alpha\beta}(t_o+t, \vec{r}_j) \delta(r - |\vec{r}_j(t_o) - \vec{r}_i(t_o)|) \right\rangle_{t_o,i}. \quad (10)$$

В наших предыдущих работах мы изучали поведение микроскопических корреляций связанных с выражением (10). Суть подхода применённого в последней работе, заключается в рассмотрении выражения Грина-Кубо в терминах $b_{ij}^{\alpha\beta}$. Для этого, мы переписываем выражение Грина-Кубо следующим образом:

$$\eta = \tilde{\eta}_{auto} + \tilde{\eta}_{corr} \quad (11)$$

$$\tilde{\eta}_{auto} \equiv \left(\frac{V}{k_B T} \right) \int_0^\infty B_{auto}^{\alpha\beta}(t) dt \equiv \left(\frac{V}{k_B T} \right) \int_0^\infty \langle b_{ij}^{\alpha\beta}(t_o) b_{ij}^{\alpha\beta}(t_o+t) \rangle_{t_o,i} dt. \quad (12)$$

$$\tilde{\eta}_{cross} \equiv \left(\frac{V}{k_B T} \right) \int_0^\infty B_{cross}^{\alpha\beta}(t) dt \equiv \left(\frac{V}{k_B T} \right) \int_0^\infty \int_0^\infty \zeta_{cross}^{\alpha\beta}(t,r) dt dr. \quad (13)$$

$$\zeta_{cross}^{\alpha\beta}(t,r) \equiv \left\langle b_{ij}^{\alpha\beta}, (t_o, \vec{r}_{ij})(t_o) \sum_{(kl) \neq (ij)} b_{kl}^{\alpha\beta}(t_o+t, \vec{r}_{kl}) \delta(r - |\vec{r}_{kl}(t_o) - \vec{r}_{ij}(t_o)|) \right\rangle_{t_o,(ij)}. \quad (14)$$

При записи выражения (14) предполагается, что «связь» (ij) находится в точке $\vec{r}_{ij} \equiv (1/2)(\vec{r}_i + \vec{r}_j)$, т. е., посередине между частицами i и j .

Конечно, после того как суммирование по всем частицам в (8,9,10) или по всем связям в (12,13,14) выполнены, конечные значения вязкости должны быть одинаковыми в обоих подходах, т. е., и в подходе основанном на рассмотрении атомных тензоров напряжений и в подходе основанном на рассмотрении тензоров напряжений связей. Вопрос заключается в том позволит ли использование (14) вместо (10) получить новую информацию о структуре жидкости.

Связь с подходом основанном на рассмотрении ориентационных параметров порядка связей

Как мы уже упоминали выше, рассматриваемые нами параметры $\sigma_i^{\alpha\beta}$ и $b_{ij}^{\alpha\beta}$ имеют отношение к хорошо известным ориентационным параметрам порядка часто используемым для описание структур жидкостей и стёкол. Здесь мы кратко рассмотрим связь между двумя подходами.

Для подхода основанного на рассмотрении ориентационного порядка связей принципиальное значение играет возможность введения понятия «связи». Обычно, чёткое разделение между первым и вторым пиками, наблюдаемое в функции радиального распределения, рассматривается как достаточное основания для введения понятия ближайшего соседа и соответственно понятия связи между ближайшими соседями. Хотя вопрос о том насколько такое определение отражает все возможные тонкости связанные с организацией частиц в жидкостях и стёклах остаётся открытым, нет сомнения также и в том, что такое рассмотрение позволяет описывать некоторые организационные закономерности в рассматриваемых системах.

При условии того, что «связи» в системе определены, мы можем приписать каждой связи соответствующую ей сферическую гармонику:

$$Q_{lm}(ij) \equiv Y_{lm}(\theta_{ij}, \phi_{ij}) , \quad (15)$$

Где углы определяющие значение сферической гармоники определяются направлением связи. Параметры Q_{lm} можно определить также и для частиц:

$$Q_{lm}(i) \equiv \sum_j Y_{lm}(\theta_{ij}, \phi_{ij}) , \quad (16)$$

Где суммирование проводится по всем частицам j являющимися соседями частицы i .

В этом подходе корреляции в жидкости рассматриваются через составление различных вращательных инвариантов, которые, вообще говоря, должны зависеть и от направления от одной связи к другой.

С параметрами $b_{ij}^{\alpha\beta} \equiv f_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\beta} = -(d\phi/dr_{ij})(1/r_{ij})r_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\beta}$, рассматриваемыми в нашем подходе, могут быть ассоциированы линейные комбинации сферических гармоник второго порядка, т.е., $Y_{2m}(\theta_{ij}, \phi_{ij})$ для различных m . Таким образом, при рассмотрении корреляционных произведений входящих в выражения (10,14), т. е., при рассмотрении,

$$b_{ij}^{\alpha\beta} b_{kl}^{\alpha\beta} \quad \text{и} \quad \sigma_i^{\alpha\beta} \sigma_j^{\alpha\beta} , \quad (17)$$

мы эффективно также рассматриваем линейные комбинации произведений сферических гармоник второго порядка. При рассмотрении таких произведений мы можем предполагать, что при усреднениях в (10,14), по различным связям или атомным парам происходит также усреднение по всем ориентациям координатной системы, поскольку значение вязкости не должно зависеть от выбора системы координат. Или же, мы можем предполагать, что при

усреднении по ансамблю Гиббса две любые связи, ориентированные определённым образом по отношению друг к другу также повторяются и во всех других ориентациях по отношению к выбранной системе координат. Можно показать, что имеет место следующее равенство:

$$\langle b_{ij}^{\alpha\beta} b_{kl}^{\alpha\beta} \rangle_{\Omega} = \left(\frac{1}{10} \right) (f_{ij} r_{ij}) (f_{kl} r_{kl}) \left[\cos(\alpha_{ij,kl}) - \frac{1}{3} \right], \quad (18)$$

Где абсолютная величина натяжения связи ij обозначена как f_{ij} и $\alpha_{ij,kl}$ это угол между связями ij и kl .

Результаты

С целью изучить и сравнить поведение микроскопических корреляционных функций напряжений основанных на атомных напряжениях и на напряжениях связей мы рассмотрели модельную систему состоящую из частиц двух типов, взаимодействующих через потенциал отталкивания обратно пропорциональный 12-ой степени расстояния между частицами.

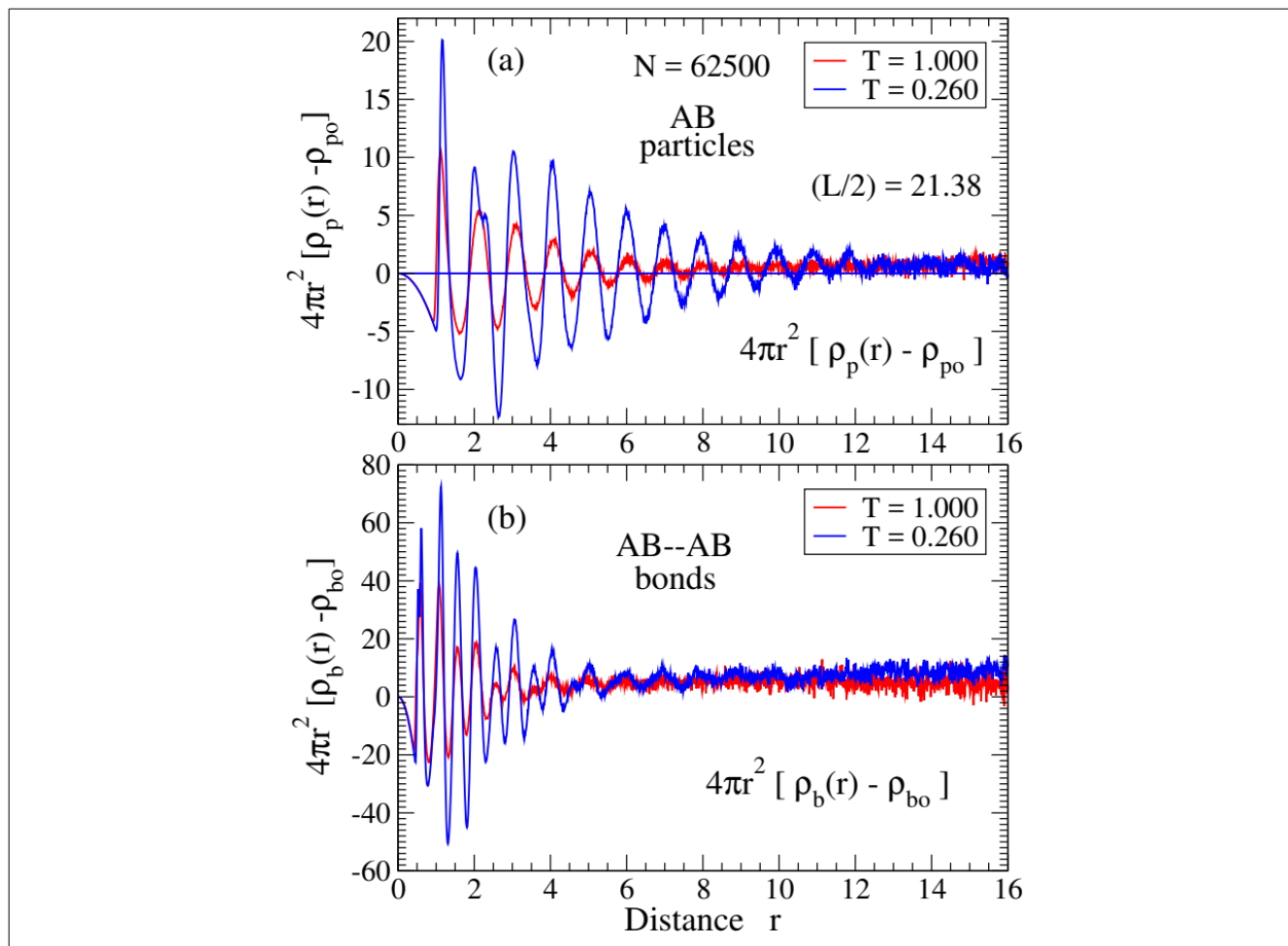


Рис. 1.

На верхнем рисунке показаны рассчитанные функции радиальной плотности между частицами разных типов для жидкости при высокой температуре и в переохлаждённом состоянии. Функции радиальной плотности были умножены на площадь поверхности сферы для каждого расстояния с целью проведения более ясной аналогии с корреляционными функциями напряжений в которых также эффективно присутствует площадь поверхности сферы.

На нижнем рисунке показаны функции радиального распределения для связей между частицами разных типов.

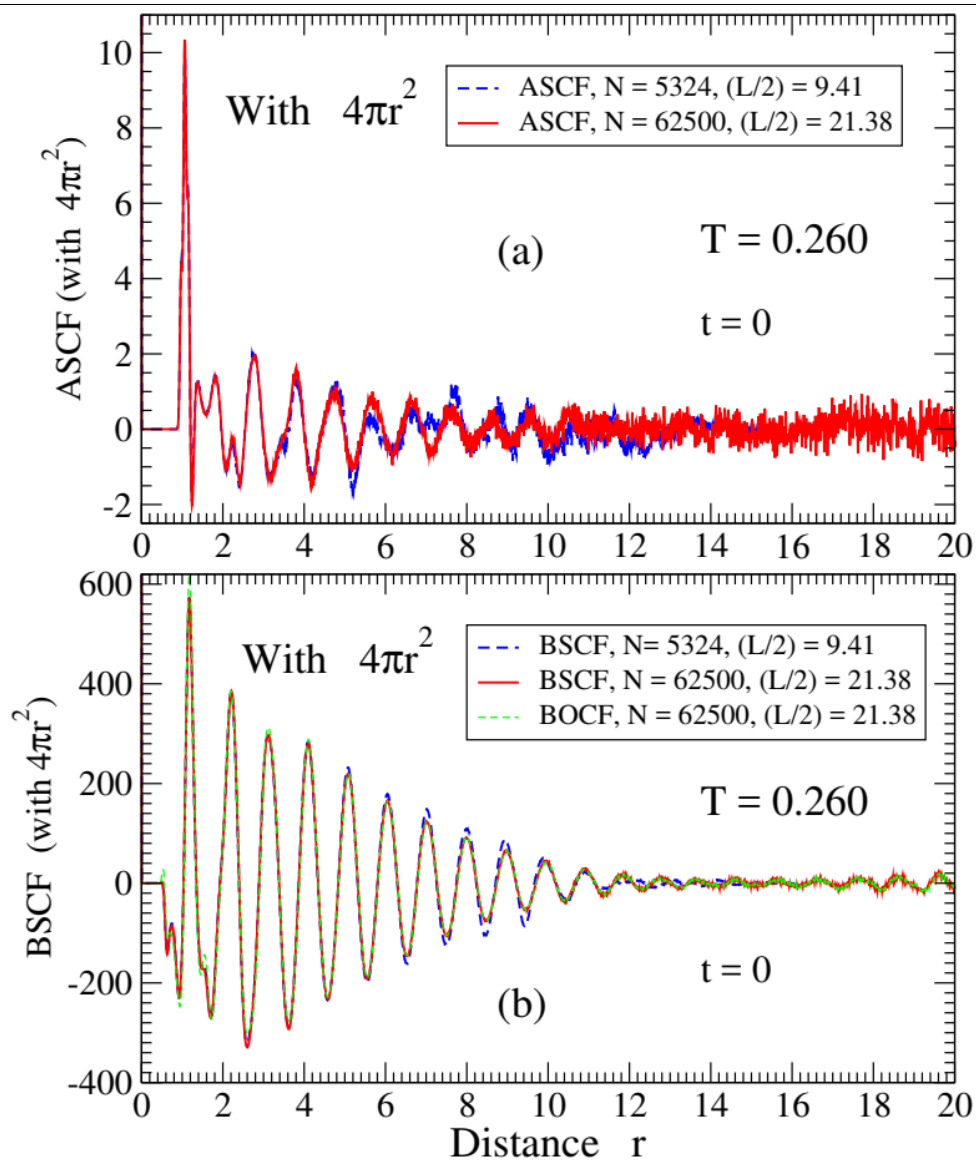


Рис. 2.

На верхнем рисунке показаны микроскопические корреляционные функции атомных напряжений в нулевой момент времени для переохлаждённой жидкости, рассчитанные на системах частиц двух различных размеров с целью убедиться, что эффекты связанные с конечными размерами частиц незначительны. На нижнем рисунке показаны корреляционные функции напряжений атомных связей также в нулевой момент времени.

Мы видим, что корреляции выражены в корреляционной функции связей намного более явно, чем в корреляционной функции атомных напряжений. Интегралы по расстоянию от этих микроскопических корреляционных функций определяют вклад в вязкость от макроскопических корреляционных функций в нулевой момент времени.

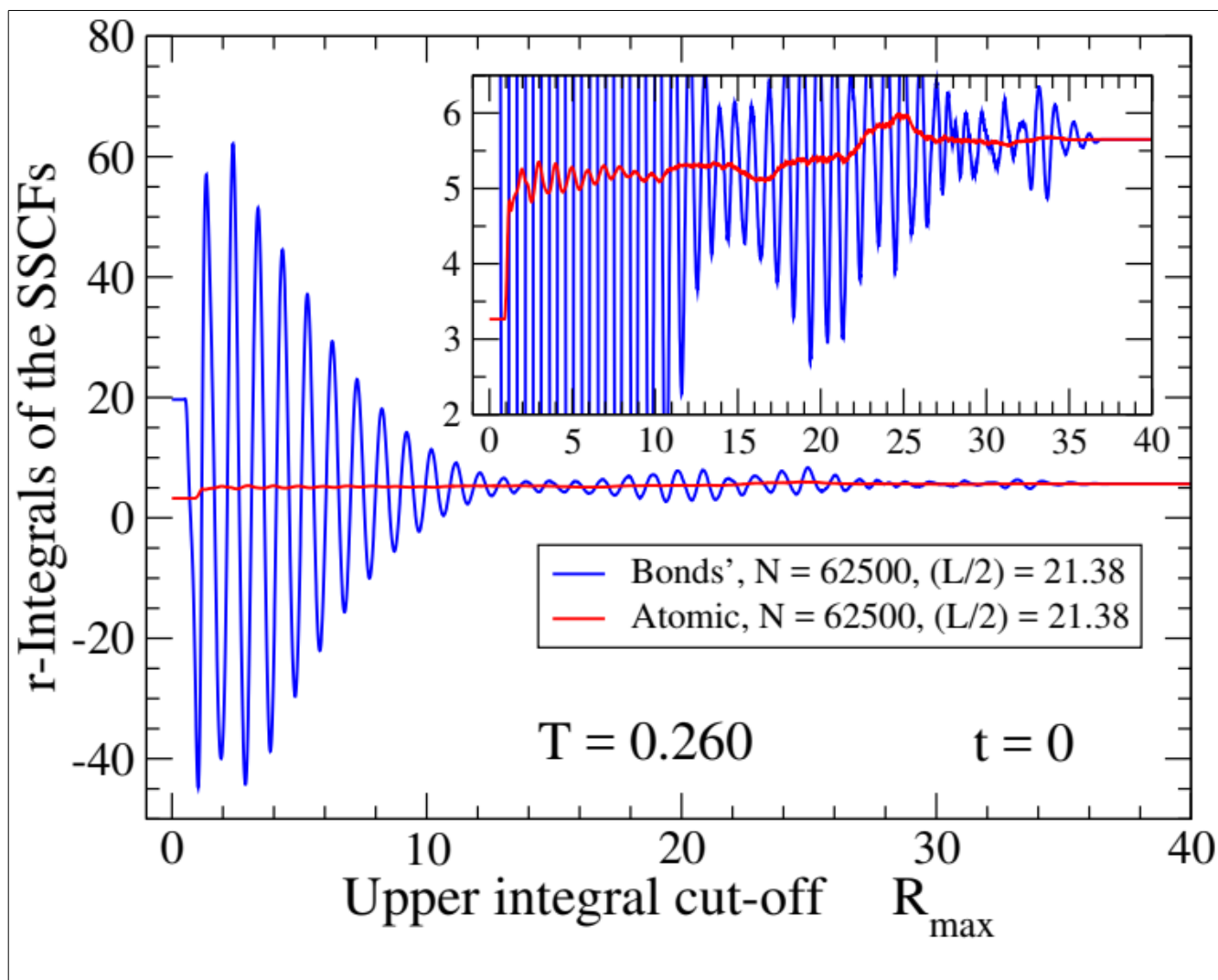


Рис. 3.

Синяя осциллирующая кривая показывает как интеграл от корреляционной функции напряжения связей зависит от верхнего предела интегрирования.

Красная кривая показывает как интеграл от корреляционной функции атомных напряжений зависит от верхнего предела интегрирования. На рисунке-вставке показаны те же данные, что и на основном рисунке, но на большем масштабе.

Из рисунка следует, что структурные корреляции выражены намного более явно в корреляционной функции напряжения связей. Это новый результат. Полученные данные, возможно, указывают на то, что в жидкости присутствует некая характерная длина структурных корреляций примерно соответствующая десяти межатомным расстояниям. Если это так, то этот результат весьма важен.

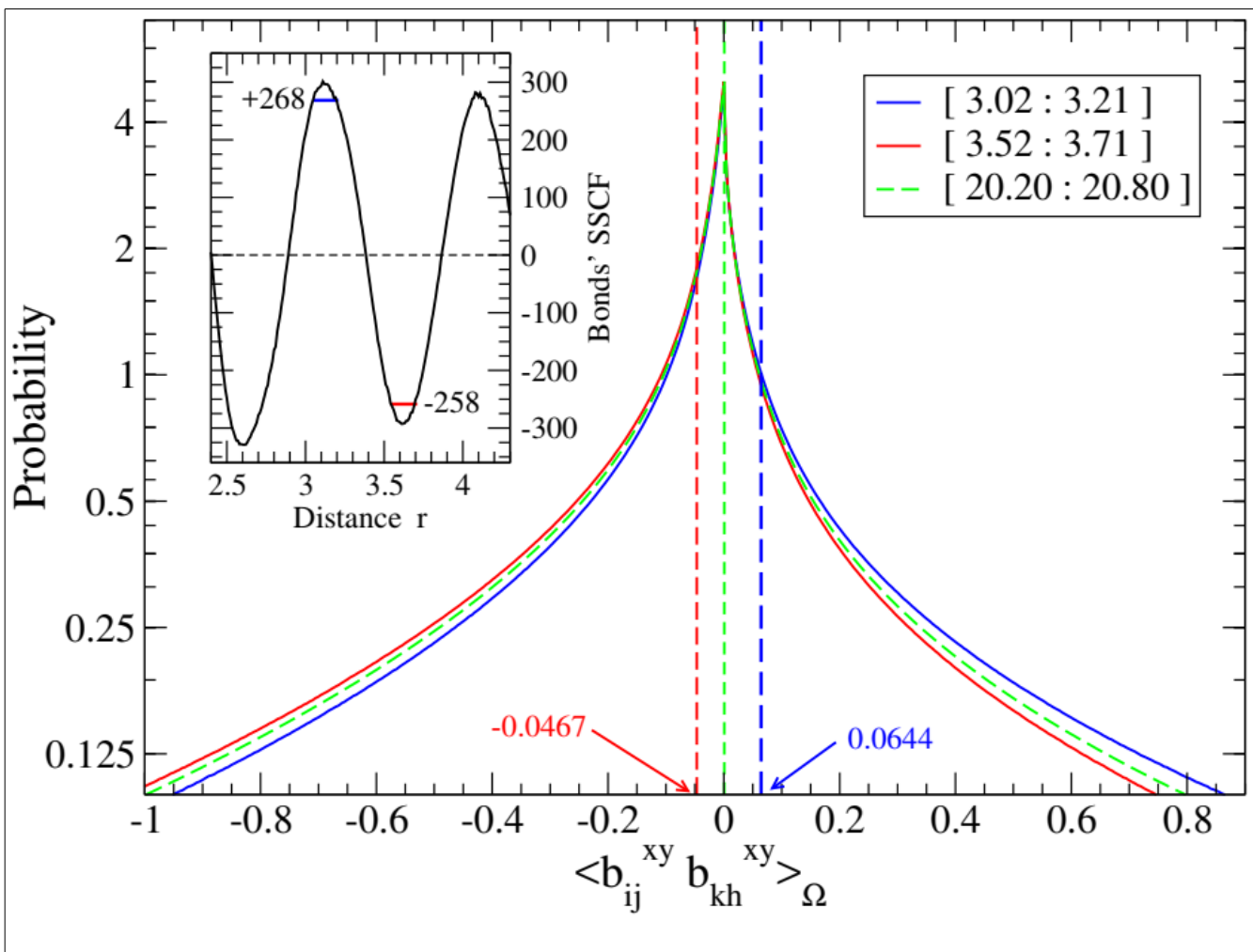


Рис. 4.

Распределение вероятностей для корреляционных произведений, $\langle b_{ij}^{\alpha\beta} b_{kl}^{\alpha\beta} \rangle_{\Omega}$, усреднённых по всем ориентациям системы координат. Распределения вероятностей показаны для связей разделённых расстояниями (интервалами расстояний) которые указаны при обозначении кривых. Первые два интервала показаны также на рисунке-вставке. Они соответствуют последовательным максимуму и минимуму в корреляционной функции напряжения связей. Рисунок-вставку имеет смысл сравнить с Рис. 2.

Из рисунка следует, что распределения вероятностей для корреляционных произведений, соответствующие максимуму и минимуму в корреляционной функции напряжений, весьма похожи. Таким образом, различные значения корреляционной функции напряжений в максимуму и минимуму происходят из небольших различий между показанными распределениями. Это означает, что средние значения корреляционной функции напряжений не отражают структурные корреляции, а отражают результат усреднения по большому числу различных конфигураций.

Результаты представленные на Рис. 4 мы считаем весьма важными. Дело в том, что ранее, при рассмотрении различных корреляционных функций ориентационных параметров порядка, всегда предполагалось, что средние значения корреляционных функций соответствуют некоторой средней структуре, которую можно «увидеть» при внимательном анализе структур жидкостей или стёкол. По сути, мы продемонстрировали, что это не так.

Мы продемонстрировали, как следует из Рис.4, что средние значения корреляционных функций возникают из усреднения по большому числу конфигураций, которые могут быть очень разными со структурной точки зрения.

Интерпретацию предложенную нами имеет смысл рассмотреть в контексте примера часто приводимого при обсуждении флуктуационно-диссипационной теоремы. Представим себе броуновскую частицу в жидкости. Её прерывистые движения обусловлены столкновениями с молекулами жидкости. Представим теперь небольшую (по размерам броуновскую), но очень тяжёлую частицу, которая движется в жидкости со скоростью малой по сравнению со скоростями молекул жидкости. Из-за того, что частица очень тяжёлая её скорость практически не меняется в следствии столкновений с частицами жидкости. Тем не менее, кумулятивный эффект очень большого числа столкновений присутствует и его можно выразить через силу вязкого трения. При этом важно осознавать, что маленькая, но тяжёлая частица не испытывает силу вязкого трения—она испытывает лишь столкновения с молекулами жидкости, которые «пихают» тяжёлую частицу во всевозможных направлениях. Тем не менее кумулятивный эффект очень большого числа столкновений можно учесть через введения понятия силы вязкого трения, которая направлена в сторону противоположную скорости тяжёлой частицы.

С нашей точки зрения, ненулевые средние значения микроскопических корреляционных функций напряжений отражают кумулятивный эффект усреднения по весьма структурам. С этой точки зрения, средние значения корреляционной функции напряжений, в некотором смысле, аналогичны значению вязкой силы, которая также является абстрактным понятием возникающим из усреднения по очень большому числу различных столкновений. Заметим, что наша интерпретация и приведённое сравнение, очевидно, имеют смысл в силу выражения Грина-Кубо для вязкости.

Заключение

Мы изучили поведение корреляционной функции Грина-Кубо используя микроскопический подход основанный на рассмотрении тензоров напряжений межатомных связей. Также мы сравнили поведение нововведённой корреляционной функции напряжения связей, с ранее рассмотренной корреляционной функцией атомных напряжений. Как следует из сравнения, корреляционная функция напряжения связей более информативна нежели ранее рассматриваемая корреляционная функция атомных напряжений. Мы исследовали связь между рассматриваемыми нами корреляционными функциями и корреляционными функциями исследованными в подходе основанном на ориентационных параметрах порядка. Заметим, что корреляционные функции аналогичные рассмотренным нами не рассматривались в подходе основанном на рассмотрении ориентационных параметров порядка.

Наконец, мы продемонстрировали, что наблюдаемые средние значения рассмотренных корреляционных функций не должны рассматриваться как структурные корреляции, т. е., как соответствующие некой наблюдаемой структуре. Вместо этого наблюдаемые средние значения корреляционных функций возникают вследствие усреднения по весьма разным структурам.