

КОЛЛЕКТИВНАЯ ДИНАМИКА ЖИДКОГО АЛЮМИНИЯ ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ: ТЕОРИЯ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

А. В. Можшин^{a,b*}, *Р. М. Юльметьев*^{a,b}, *Р. М. Хуснутдинов*^{a,b}, *П. Хангги*^{c**}

^a *Казанский государственный университет
420008, Казань, Россия*

^b *Казанский государственный педагогический университет
420021, Казань, Россия*

^c *Аугсбургский университет
D-86135, Аугсбург, Германия*

Поступила в редакцию 16 мая 2006 г.

Микроскопическая коллективная динамика жидкого алюминия вблизи температуры плавления исследована двумя независимыми способами: во-первых, с помощью теоретического подхода, развитого в рамках формализма Цванцига–Мори и основанного на идее Боголюбова о сокращенном описании релаксационных процессов в жидкостях, и, во-вторых, через компьютерное моделирование молекулярной динамики. Теоретические и вычисленные с помощью компьютерного моделирования спектры интенсивности неупругого рассеяния рентгеновских лучей сравниваются с экспериментальными данными. Установлено, что высокочастотные звуковые возбуждения, возникающие на микроскопических пространственных масштабах в жидком алюминии, определяются, главным образом, двух-, трех- и четырехчастичными взаимодействиями.

PACS: 61.20.-p, 61.12.-q, 67.40.Fd

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование динамических процессов и транспортных явлений в неупорядоченных средах представляет собой одну из наиболее важных задач современной физики конденсированного состояния [1, 2]. Так, например, особый интерес в последнее время вызывает изучение коллективной динамики частиц на пространственных масштабах порядка нескольких межатомарных расстояний в жидкостях [3]. Отчасти это связано с усовершенствованием экспериментальной техники по неупругому рассеянию нейтронов, а также с появлением источников синхротронного излучения третьего поколения и развитием техники неупругого рассеяния рентгеновских лучей, где отклик является строго когерент-

ным и непосредственно измеряется динамический структурный фактор $S(k, \omega)$ [3, 4].

На данный момент в ходе многочисленных экспериментов установлено, что частотные спектры динамического структурного фактора жидких металлов даже вне гидродинамической (микроскопической) пространственной области имеют трехпиковую форму, где так же, как и у гидродинамического триплета Рэля–Мандельштама–Бриллюэна имеется один упругий ($\omega = 0$) и два неупругих ($\omega_c \neq 0$) пики, свидетельствующие о появлении коллективных возбуждений. Причем с ростом волнового числа k частота распространения высокочастотных коллективных возбуждений $\omega_c(k)$ увеличивается, достигает максимального значения при $k_m/2$ (k_m — положение главного максимума в статическом структурном факторе $S(k)$), далее затухает, а при приближении к так называемой «зоне сужения по Де Жену» высокочастотные пики исчезают.

Существование высокочастотных коллективных

*E-mail: mav@theory.kazan-spu.ru

**P. Hänggi, University of Augsburg D-86135, Augsburg, Germany

возбуждений в жидком алюминии при конечных значениях волнового числа было экспериментально обнаружено совсем недавно (см. работы [3, 5]). Причем данный результат поддерживается (скорее качественно) некоторыми данными по компьютерному моделированию молекулярной динамики с различными моделями потенциалов межчастичного взаимодействия. Так, первые исследования микроскопической структуры и динамики жидкого алюминия вблизи точки плавления методами моделирования молекулярной динамики были выполнены в работе [6], где использовались локальный псевдопотенциал Эшкрофта [7] и два нелокальных псевдопотенциала. Хотя статические характеристики, вычисленные для всех трех потенциалов, находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, моделированные спектры динамического структурного фактора сильно расходятся с экспериментальными данными. Недавно *ab initio* моделированием молекулярной динамики свободно-орбитальным методом (OF-AIMD) [8] и методом Кона–Шэма (KS-AIMD) [9] также были исследованы статические характеристики и микроскопическая динамика жидкого алюминия. В частности, был вычислен динамический структурный фактор $S(k, \omega)$, который сравнивался с экспериментальными данными по неупругому рентгеновскому рассеянию [5]. Хотя результаты этих вычислений также обнаруживают трехпиковую форму $S(k, \omega)$, полученные значения высот и положений боковых пиков значительно расходятся с экспериментальными.

С другой стороны, для объяснения триплетной структуры $S(k, \omega)$ в жидком алюминии при конечных волновых числах предлагалось несколько теоретических подходов. Среди них можно выделить полумпирическую модифицированную гидродинамическую модель [6, 10], а также подход, основанный на обобщенном уравнении Ланжевена и вязкоупругой модели [5]. Упомянутые выше теории воспроизводят некоторые особенности экспериментальных спектров $S(k, \omega)$. Однако в этих теориях имеются свои «слабые места»: аппроксимации временных зависимостей тех или иных релаксационных процессов выполняются посредством упрощенных модельных функций, а также вводятся различные подгоночные параметры.

В настоящей работе для описания микроскопической динамики в жидком алюминии нами применяется другой теоретический подход, основанный на формализме Цванцига–Мори и идеях о сокращенном описании релаксационных процессов [11]. Следует отметить, что подобный подход ранее успеш-

но применялся для описания микроскопической динамики частиц жидких щелочных металлов [12–15]. В работе также представлены полученные нами результаты компьютерного моделирования молекулярной динамики с «клеевым» потенциалом межчастичного взаимодействия [16, 17]. Вычисленные двумя способами частотные спектры интенсивности рассеяния в жидком алюминии сравниваются с экспериментальными данными.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ФОРМАЛИЗМ

Интенсивность неупругого рассеяния рентгеновских лучей $I(k, \omega)$ в исследуемой среде связана с динамическим структурным фактором $S(k, \omega)$ следующим соотношением [3, 4, 18]:

$$I(k, \omega) = \int \frac{\hbar\beta\omega'}{1 - e^{-\hbar\beta\omega'}} R(k, \omega - \omega') S(k, \omega') d\omega, \quad (1)$$

где $\beta = 1/k_B T$, k_B и T — постоянная Больцмана и температура системы, $R(k, \omega)$ — функция экспериментального разрешения, а динамический структурный фактор $S(k, \omega)$ содержит детальную информацию о коллективных свойствах системы. Как было показано в знаменитой работе Ван Хове [19], спектр $S(k, \omega)$ связан с автокорреляционной функцией флуктуаций локальной плотности

$$\phi(k, t) = \frac{\langle \rho^*(k, 0) \rho(k, t) \rangle}{\langle |\rho(k, 0)|^2 \rangle} \quad (2)$$

через ее лаплас-образ

$$\tilde{\phi}(k, z) = \int_0^\infty e^{-zt} \phi(k, t) dt$$

следующим соотношением:

$$S(k, \omega) = \frac{S(k)}{\pi} \text{Re}[\tilde{\phi}(k, z = i\omega)]. \quad (3)$$

Здесь

$$S(k) = \langle |\rho(k, t)|^2 \rangle$$

— статический структурный фактор жидкости,

$$S(k) = 1 + \frac{Nm}{V} \int \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) [g(r) - 1] dr, \quad (4)$$

V — объем системы, $g(r)$ — функция радиального распределения двух частиц, угловыми скобками $\langle \dots \rangle$ обозначено усреднение по ансамблю. Таким образом, для определения динамического структурного фактора и интенсивности рассеяния необходимо

знать временное поведение автокоррелятора флуктуаций локальной плотности $\phi(k, t)$ или его частотный спектр.

Рассмотрим изотропную систему, состоящую из N частиц массы m . В качестве исходной динамической переменной выберем флуктуации локальной плотности числа частиц

$$\rho(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j(t)), \quad (5)$$

временная эволюция которой будет определяться соответствующим уравнением движения

$$\frac{d\rho(\mathbf{k}, t)}{dt} = i\hat{\mathcal{L}}\rho(\mathbf{k}, t), \quad (6)$$

где $\hat{\mathcal{L}}$ — оператор Лиувилля,

$$\hat{\mathcal{L}} = -i \sum_j \frac{\mathbf{p}_j}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} - i \sum_j \mathbf{F}_j \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j}, \quad (7)$$

\mathbf{F}_j — полная сила, действующая на j -ю частицу.

Далее с помощью процедуры ортогонализации Грама–Шмидта получим бесконечный набор ортогональных динамических переменных:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(k) &= \{A_0(k), A_1(k), A_2(k), \dots, A_j(k), \dots\}, \\ k &= |\mathbf{k}|, \\ \langle A_j^* A_l \rangle &= \delta_{j,l} \langle |A_j|^2 \rangle, \\ A_0(k) &\equiv \rho(k), \end{aligned} \quad (8)$$

связанных друг с другом следующими рекуррентными соотношениями:

$$\begin{aligned} A_{j+1}(k) &= i\hat{\mathcal{L}}A_j(k) + \Omega_j^2(k)A_{j-1}(k), \\ j &= 0, 1, 2, \dots, \quad A_{-1} \equiv 0, \end{aligned} \quad (9)$$

где $\delta_{j,l}$ — символ Кронекера и

$$\Omega_j^2(k) = \frac{\langle |A_{j+1}(k)|^2 \rangle}{\langle |A_j(k)|^2 \rangle} \quad (10)$$

— частотный релаксационный параметр j -го порядка, имеющий размерность квадрата частоты.

По аналогии с выражением (2) определим временные автокорреляционные функции динамических переменных $A_j(k)$ следующим образом:

$$\begin{aligned} M_j(k, t) &= \frac{\langle A_j^*(k, 0)A_j(k, t) \rangle}{\langle |A_j(k, 0)|^2 \rangle}, \\ M_0(k, t) &\equiv \phi(k, t), \end{aligned} \quad (11)$$

которые обладают свойствами

$$\lim_{t \rightarrow 0} M_j(k, t) = 1, \quad (12)$$

$$0 \leq |M_j(t)| \leq 1, \quad (13)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} M_j(k, t) = 0. \quad (14)$$

Свойство (12) непосредственно следует из определения (11), предел в (14) справедлив для эргодичных процессов и является результатом принципа дальновременного ослабления корреляций, а соотношение (13) можно легко получить из известного неравенства Шварца [20]. Следует отметить, что если $M_0(k, t) = \phi(k, t)$ определяет автокорреляции локальной плотности, то функция $M_1(k, t)$ соответствует временной автокорреляционной функции флуктуаций продольной компоненты импульса, $M_2(k, t)$ непосредственно связана с временной автокорреляционной функцией флуктуаций энергии и т. д. Другими словами, при $k \rightarrow 0$ величины $M_0(k, t)$, $M_1(k, t)$ и $M_2(k, t)$ могут быть сопоставлены с временными автокорреляционными функциями, соответствующими трем сохраняющимся гидродинамическим переменным.

Определим нормированные частотные моменты динамического структурного фактора:

$$\begin{aligned} \omega^{(2p)}(k) &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \omega^{2p} S(k, \omega) d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} S(k, \omega) d\omega} = (-i)^p \frac{d^p \phi(k, t)}{dt^p} \Big|_{t=0}, \\ p &= 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (15)$$

Следует отметить, что конечные значения будут принимать лишь четные моменты ($p = 2, 4, \dots$), в то время как нечетные моменты обращаются в нуль. Учитывая второе равенство в последнем уравнении, коротковременное поведение функции $\phi(k, t)$ можно представить в виде ряда Тэйлора:

$$\begin{aligned} \phi(k, t) &= 1 - \frac{1}{2!} \omega^{(2)}(k)t^2 + \frac{1}{4!} \omega^{(4)}(k)t^4 - \\ &\quad - \frac{1}{6!} \omega^{(6)}(k)t^6 + \dots \end{aligned} \quad (16)$$

Принимая во внимание, что при фиксированном k имеет место соотношение

$$i^{(2j)} \frac{d^{2j} \phi(t)}{dt^{2j}} \Big|_{t=0} = \frac{\langle [(i\hat{\mathcal{L}}A_0)^j]^* (i\hat{\mathcal{L}}A_0)^j \rangle}{\langle |A_0|^2 \rangle}, \quad (17)$$

из уравнений (10) и (9) можно получить полезные выражения, которые связывают частотные моменты $\omega^{(2j)}(k)$ с частотными параметрами $\Omega_j^2(k)$:

$$\begin{aligned} \Omega_1^2(k) &= \omega^{(2)}(k), \\ \Omega_2^2(k) &= \frac{\omega^{(4)}(k)}{\omega^{(2)}(k)} - \omega^{(2)}(k), \\ \Omega_3^2(k) &= \frac{\omega^{(6)}(k)\omega^{(2)}(k) - (\omega^{(4)}(k))^2}{\omega^{(4)}(k)\omega^{(2)}(k) - (\omega^{(2)}(k))^3}, \\ \Omega_4^2(k) &= \frac{1}{\Omega_1^2(k)\Omega_2^2(k)\Omega_3^2(k)} \left\{ \omega^{(8)}(k) - \Omega_1^2(k) \times \right. \\ &\quad \times \left[(\Omega_1^2(k) + \Omega_2^2(k))^3 + \right. \\ &\quad \left. + 2\Omega_2^2(k)\Omega_3^2(k) (\Omega_1^2(k) + \Omega_2^2(k)) + \right. \\ &\quad \left. \left. + \Omega_2^2(k)\Omega_3^4(k) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (18)$$

Далее из определения (10) непосредственно следуют выражения для частотных параметров $\Omega_j^2(k)$. Так, например, для первых трех параметров $\Omega_1^2(k)$, $\Omega_2^2(k)$ и $\Omega_3^2(k)$ имеем

$$\Omega_1^2(k) = \frac{k_B T}{m} \frac{k^2}{S(k)}, \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \Omega_2^2(k) &= 3 \frac{k_B T}{m} k^2 + \\ &+ \frac{\rho}{m} \int \nabla_i^2 u(r) [1 - \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})] g(r) d^3 r - \Omega_1^2(k), \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \Omega_3^2(k) &= \frac{15}{\Delta_2(k)} \left(\frac{k_B T}{m} k^2 \right)^2 - \\ &- \frac{[\Omega_1^2(k) + \Omega_2^2(k)]^2}{\Omega_2^2(k)} + \frac{U(k)}{\Omega_1^2(k)\Omega_2^2(k)}, \end{aligned} \quad (21)$$

где через $U(k)$ обозначена комбинация интегральных выражений, содержащих потенциал межчастичного взаимодействия $u(r)$ и функцию распределения трех частиц $g_3(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Полное выражение для $U(k)$ приведено в работе [21, стр. 870]. Отметим, что помимо значительного усложнения выражений для частотных релаксационных параметров $\Omega_j^2(k)$ с ростом порядка j в них также появляются функции равновесного распределения группы j -частиц.

В известных работах Цванцига и Мори [22, 23] с помощью техники проекционных операторов было показано, что функции $\phi(k, t)$, $M_1(k, t)$, $M_2(k, t)$, ... связаны цепочкой интегро-дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} \frac{d\phi(k, t)}{dt} &= -\Omega_1^2(k) \int_0^t d\tau M_1(k, t - \tau) \phi(k, \tau), \\ \frac{dM_1(k, t)}{dt} &= -\Omega_2^2(k) \int_0^t d\tau M_2(k, t - \tau) M_1(k, \tau), \\ &\dots \\ \frac{dM_j(k, t)}{dt} &= \\ &= -\Omega_{j+1}^2(k) \int_0^t d\tau M_{j+1}(k, t - \tau) M_j(k, \tau), \\ &j = 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (22)$$

Используя преобразование Лапласа, цепочку (22) можно представить в виде рекуррентного соотношения

$$\begin{aligned} \widetilde{M}_j(k, z) &= \frac{1}{z + \Omega_{j+1}^2(k) \widetilde{M}_{j+1}(k, z)}, \\ &j = 1, 2, 3, \dots, \end{aligned} \quad (23)$$

или непрерывной дроби следующего вида:

$$\begin{aligned} \widetilde{\phi}(k, z) &= \frac{1}{z + \Omega_1^2(k) \widetilde{M}_1(k, z)} = \\ &= \frac{1}{z + \frac{\Omega_1^2(k)}{z + \frac{\Omega_2^2(k)}{z + \frac{\Omega_3^2(k)}{z + \dots}}}} \end{aligned} \quad (24)$$

Такой же результат был получен методом рекуррентных соотношений [18], отличным от техники проекционных операторов. Заметим, что уравнения (22) (и, соответственно, дробь (24)) в обоих методах получаются точно из уравнения движения (6).

Таким образом, задача о нахождении $\phi(k, t)$ (или $\widetilde{\phi}(k, z)$) может быть сведена к вычислению некоторой временной корреляционной функции j -го порядка $M_j(k, t)$, что в итоге будет соответствовать размыканию бесконечной цепочки кинетических интегро-дифференциальных уравнений (22) (обрыву дроби (24)). Другой возможный путь состоит в вычислении частотных параметров $\Omega_j^2(k)$, появляющихся в дроби (24). Отметим, что размыкание цепочки уравнений (22) можно осуществить различными методами:

1) переходом к марковскому пределу Ван Хове на том или ином релаксационном уровне j , что осуществляется путем введения так называемого медленного времени $\tau = \lambda^2 t$ ($\lambda \rightarrow 0$) [24];

Таблица 1. Частотные релаксационные параметры $\Omega_j^2 (\times 10^{26} \text{ с}^{-2})$, полученные из экспериментальных данных по неупругому рентгеновому рассеянию [5]

$k, \text{ нм}^{-1}$	$\Omega_1^2(k)$	$\Omega_2^2(k)$	$\Omega_3^2(k)$	$\Omega_4^2(k)$	$\Omega_5^2(k)$	$\Omega_6^2(k)$
4.2	5.432	7.808	26.061	127.08	106.38	102.74
5.4	6.904	11.108	35.045	125.02	106.22	102.69
7.8	11.692	19.621	40.493	124.17	105.98	102.61
9.0	12.445	22.407	43.009	123.86	105.85	102.58

2) методом модельных функций памяти, когда функция j -го порядка $M_j(k, t)$ аппроксимируется некоторой упрощенной модельной функцией, например, такой как экспоненциальная, гауссова функция, гиперболический секанс или их линейная комбинация [25–29];

3) методом взаимодействующих мод [30], где функция памяти второго порядка $M_2(k, t)$ аппроксимируется полиномом от исходной временной корреляционной функции $\phi(k, t)$.

Однако все эти методы являются весьма приближенными. Более того, они содержат большое количество подгоночных параметров с неясным физическим смыслом. Определить же частотные параметры $\Omega_j^2(k)$, например, непосредственно из уравнений (19)–(21) также затруднительно, потому что здесь приходится вычислять интегральные выражения, содержащие функции распределения многих частиц.

В настоящей работе мы предлагаем другой способ определения функции $\tilde{\phi}(k, z)$. Как видно из уравнений (18), частотные параметры $\Omega_j^2(k)$ могут быть получены через частотные моменты $\omega^{(j)}(k)$, которые, в свою очередь, можно извлечь из экспериментальных данных по рассеянию. Так, на основе данных интенсивности рассеяния рентгеновских лучей $I(k, \omega)$ в жидком алюминии при температуре $T = 973 \text{ К}$ после выполнения деконволюции выражения (1) были найдены частотные спектры динамического структурного фактора $S(k, \omega)$ исследуемой системы при различных значениях волнового числа k , для которых были определены частотные моменты $\omega^{(j)}(k)$ (см. уравнения (15)), а затем — частотные параметры $\Omega_j^2(k)$. Полученные значения первых шести частотных параметров представлены в табл. 1. Очевидно, что частотные параметры (так же, как и частотные моменты) весьма чувствительны к виду динамического структурного фактора $S(k, \omega)$, экспериментальные значения которого содержат некоторые погрешности. Более того, с ростом порядка

Таблица 2. Отношение соседних частотных релаксационных параметров $\xi_{j+1,j}(k) = \Omega_{j+1}^2(k)/\Omega_j^2(k)$, где $j = 1, 2, 3, 4$ и 5

$k, \text{ нм}^{-1}$	$\xi_{2,1}$	$\xi_{3,2}$	$\xi_{4,3}$	$\xi_{5,4}$	$\xi_{6,5}$
4.2	1.4373	3.3377	4.8763	0.8371	0.9658
5.4	1.6087	3.1549	3.5674	0.8496	0.9668
7.8	1.6782	2.0638	3.0665	0.8535	0.9682
9.0	1.8005	1.9194	2.8799	0.8546	0.9691

j ошибки в значениях частотных параметров $\Omega_j^2(k)$ увеличиваются. Однако в ходе вычислений нами было установлено, что величина, определяющая отношение соседних частотных параметров,

$$\xi_{j+1,j}(k) = \Omega_{j+1}^2(k)/\Omega_j^2(k),$$

менее чувствительна к виду функции $S(k, \omega)$. Значения величины $\xi_{j+1,j}(k)$ для тех же волновых чисел представлены в табл. 2.

Как видно из таблиц, значения первых четырех частотных параметров $\Omega_j^2(k)$, ($j = 1, 2, 3, 4$) возрастают с ростом индекса j для всех представленных значений волнового числа, т.е. $\xi_{j+1,j}(k) > 1$ при $j = 1, 2, 3, 4$, в то время как значения частотных параметров пятого и шестого порядков, $\Omega_5^2(k)$ и $\Omega_6^2(k)$, несколько занижены по сравнению с $\Omega_4^2(k)$. Однако величины, характеризующие их отношения, $\xi_{5,4}(k)$ и $\xi_{6,5}(k)$, имеют значения, близкие к единице. На основе этого можно сделать простое предположение, что

$$\Omega_4^2(k) = \Omega_5^2(k) = \Omega_6^2(k) = \dots = \Omega_j^2(k), \quad j \geq 4. \quad (25)$$

То есть значения частотных параметров высоких порядков, начиная с $\Omega_4^2(k)$, практически совпадают.

С физической точки зрения это предположение может означать следующее. Так как величины, обратные частотным параметрам, $1/\Omega_j^2(k)$, характеризуют квадратичные временные масштабы релак-

сационных процессов, связываемых с потоками переменных $A_{j-1}(k)$ [2, 31], условие (25) позволяет перейти от бесконечного набора динамических переменных (9) к конечному:

$$\mathbf{A}(k) = \{A_0(k), A_1(k), A_2(k), A_3(k), A_4(k)\}, \quad (26)$$

т. е. выполнить сокращение числа переменных, требуемых для описания коллективной динамики частиц [11]. Причем автокорреляционные функции переменных из набора (26), как было показано выше, связаны с автокорреляторами продольных компонент от гидродинамических переменных и их потоков.

Условие (25) также позволяет получить размыкание цепочки (22). Для этого перепишем дробь (24) с учетом (25) в следующем виде:

$$\widetilde{M}_3(k, z) = \frac{1}{z + \frac{\Omega_4^2(k)}{z + \frac{\Omega_4^2(k)}{z + \frac{\Omega_4^2(k)}{z + \dots}}}}. \quad (27)$$

Как известно из теории непрерывных дробей [32], дробь вида (27) соответствует следующей функции (по переменной z):

$$\widetilde{M}_3(k, z) = \frac{-z + [z^2 + 4\Omega_4^2(k)]^{1/2}}{2\Omega_4^2(k)}. \quad (28)$$

Применяя обратное преобразование Лапласа к выражению (28), получаем

$$M_3(k, t) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_4^2(k)}t} J_1 \left(2\sqrt{\Omega_4^2(k)} t \right), \quad (29)$$

где J_1 — функция Бесселя первого порядка. Подставляя выражение (28) в дробь (24), получаем $\widetilde{\phi}(k, z)$ и с учетом уравнения (3) находим следующее выражение для динамического структурного фактора:

$$S(k, \omega) = \frac{S(k)}{2\pi} \Omega_1^2(k) \Omega_2^2(k) \Omega_3^2(k) [4\Omega_4^2(k) - \omega^2]^{1/2} \times \\ \times \{ \Omega_1^4(k) \Omega_3^4(k) + \omega^2 [\Omega_1^4(k) \Omega_4^2(k) - 2\Omega_1^2(k) \Omega_3^4(k) - \\ - \Omega_1^4(k) \Omega_3^2(k) + 2\Omega_1^2(k) \Omega_2^2(k) \Omega_4^2(k) + \\ + \Omega_2^4(k) \Omega_4^2(k) - \Omega_1^2(k) \Omega_2^2(k) \Omega_3^2(k)] + \\ + \omega^4 [\Omega_3^4(k) - 2\Omega_1^2(k) \Omega_4^2(k) + 2\Omega_1^2(k) \Omega_3^2(k) - \\ - 2\Omega_2^2(k) \Omega_4^2(k) + \Omega_2^2(k) \Omega_3^2(k) + \\ + \omega^6 [\Omega_4^2(k) - \Omega_3^2(k)] \}^{-1}. \quad (30)$$

3. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ И ЕГО ДЕТАЛИ

Исследование атомарной динамики может быть также выполнено с помощью компьютерного моделирования. В рамках данной работы оно было проведено для термодинамического состояния жидкого алюминия, характеризующегося численной плотностью $n = 0.052763 \text{ \AA}^{-3}$ (массовая плотность $\rho_\mu = 2.36 \text{ г/см}^3$) и температурой $T = 1000 \text{ К}$ (температура плавления $T_m = 933.47 \text{ К}$). Рассмотрена система из $N = 4000$ частиц в кубической ячейке ($L = 42.32 \text{ \AA}$) с периодическими граничными условиями. Взаимодействие частиц осуществлялось через так называемый «клеевый» потенциал [16, 17]:

$$E = E_{pair} + E_{glue} = \sum_{i < j} \psi(r_{ij}) + \sum_i U(\bar{\rho}_i), \quad (31)$$

в который входят короткодействующий парный потенциал $\psi(r)$, многочастичная «клеевая» функция $U(\bar{\rho})$ и функция $\bar{\rho}_i$, определяемая как

$$\bar{\rho}_i = \sum_j \rho(r_{ij}). \quad (32)$$

Здесь $\rho(r)$ представляет собой «атомарную плотность». Функции $\psi(r)$, $\rho(r)$ и $U(\bar{\rho})$ представлены на рис. 1. Для уменьшения времени расчета мы пренебрегли взаимодействиями частиц на расстоянии $r \geq r_c$, где $r_c = 5.558 \text{ \AA}$ — радиус усечения потенциала.

В качестве начальных условий была использована конфигурация частиц, соответствующая границированной решетке кристаллического алюминия с постоянной решетки $a = 4.23 \text{ \AA}$. Для интегрирования уравнения движения с временным шагом $\Delta t = 10^{-14}$ с использовался алгоритм Верлета [33]. Программой было выполнено 15000 временных шагов для установления системы в равновесное состояние и 100000 временных шагов для усреднения временных корреляционных функций. Равновесные характеристики и временные корреляционные функции получены усреднением по числу частиц и по времени.

4. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 представлены радиальная функция распределения $g(r)$ жидкого алюминия при $T = 1000 \text{ К}$, полученная с помощью моделирования, и статический структурный фактор $S(k)$, найденный затем из

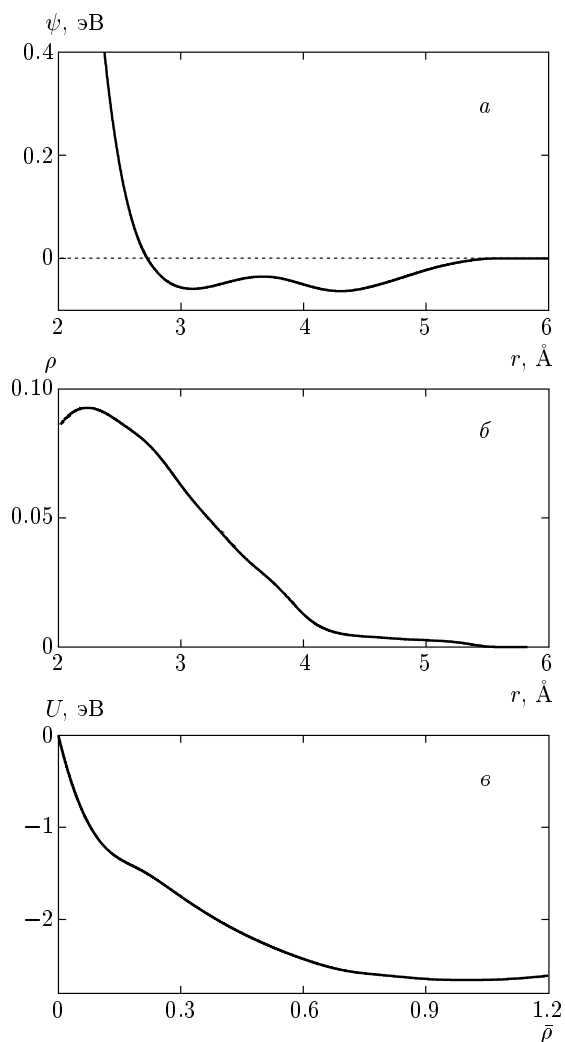


Рис. 1. Функции $\psi(r)$ (а), $\rho(r)$ (б) и $U(\bar{\rho})$ (в), определяющие потенциал межчастичного взаимодействия [16, 17] для жидкого алюминия

уравнения (4). Обе функции сравниваются с экспериментальными данными по рассеянию рентгеновских лучей [34, 35]. Как видно из рисунка, результаты компьютерного моделирования достоверно характеризуют тонкую структуру исследуемой системы и точно воспроизводят экспериментальные данные. Поэтому интересно было проверить пригодность выбранной модели потенциала для описания неравновесных характеристик системы. Для этого на основе данных по моделированию был вычислен динамический структурный фактор непосредственно из определения (3) с автокоррелятором (2) и локальной плотностью, определяемой уравнением (5). Далее, чтобы выполнить сравнение с экспериментальными данными, были учтены условие деталь-

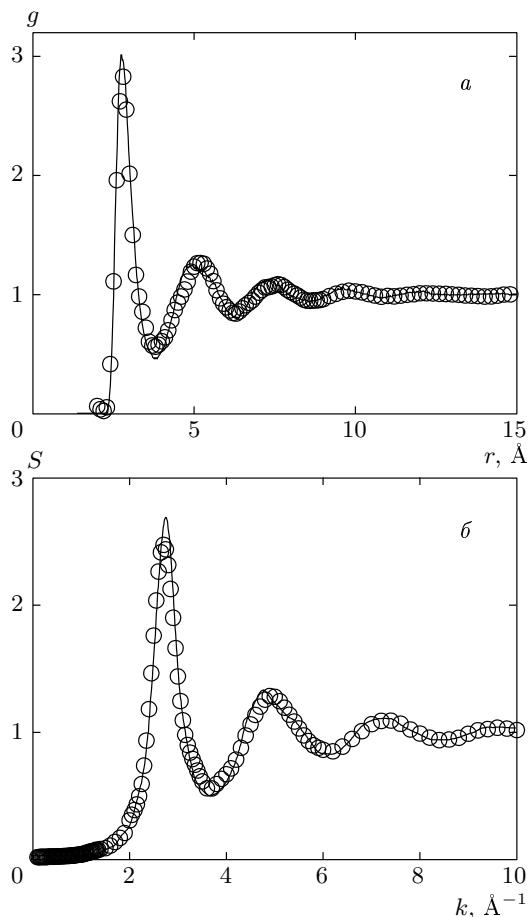


Рис. 2. Радиальная функция распределения $g(r)$ (а) и статический структурный фактор $S(k)$ (б) для жидкого алюминия: сплошная линия — результаты компьютерного моделирования молекулярной динамики при температуре $T = 1000$ К и с массовой плотностью $\rho_\mu = 2.36$ г/см³; точки — экспериментальные данные по рентгеновскому рассеянию при температуре $T = 943$ К (см. [34, 35])

ного баланса и экспериментальное разрешение согласно уравнению (1). Полученные результаты для $I(k, \omega)$ представлены на рис. 3а-г. Как видно из рисунка, результаты моделирования с «клеевым» потенциалом правильно воспроизводят высокочастотные части экспериментальных спектров по рассеянию рентгеновских лучей для всех значений волнового числа k : верно предсказывают как положение, так высоту и затухание боковых пиков. Однако высота центрального пика (при $\omega = 0$) в предсказаниях моделирования несколько завышена. Данное расхождение может быть обусловлено ограниченностью (конечностью) временного интервала в «компьютерном эксперименте».

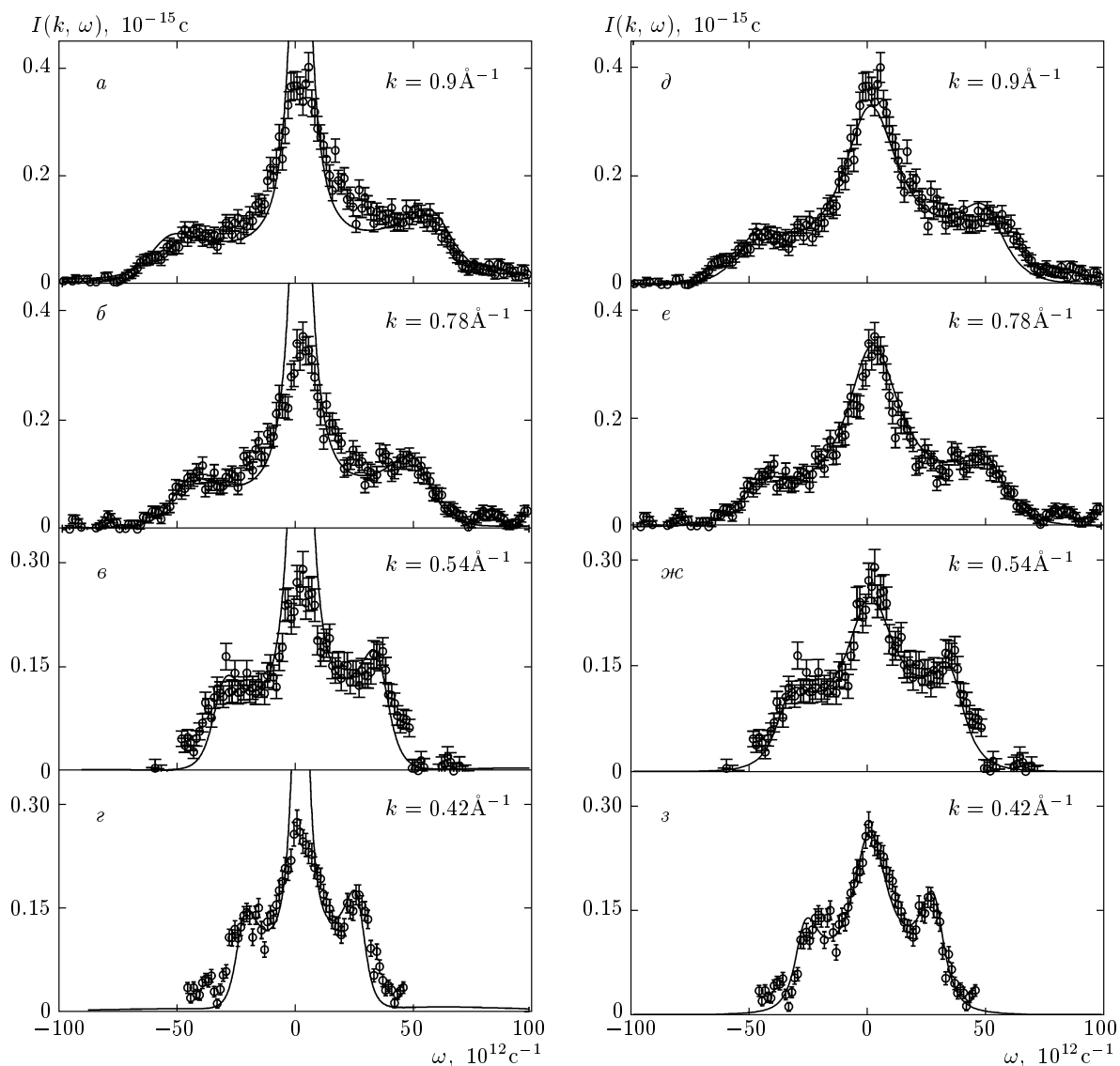


Рис. 3. Частотные спектры интенсивности рассеяния $I(k, \omega)$ в жидком алюминии при температуре $T = 1000$ К для различных значений волнового числа k : в левом столбце (рис. *a-в*) сплошной линией обозначены результаты компьютерного моделирования молекулярной динамики, а в правом столбце (рис. *д-з*) сплошная линия отображает результаты теоретической модели (30) для соответствующих значений волнового числа k . Экспериментальные данные по неупругому рассеянию рентгеновских лучей [5] во всех рисунках обозначены точками

Интенсивность $I(k, \omega)$ рассеяния рентгеновских лучей в жидком алюминии была также рассчитана в соответствии с развитой теоретической моделью для динамического структурного фактора (30). Используемые в расчетах значения частотных параметров $\Omega_1^2(k)$, $\Omega_2^2(k)$, $\Omega_3^2(k)$ и $\Omega_4^2(k)$ представлены в табл. 1, а значения статического структурного фактора $S(k)$ были взяты из работ [34, 35]. Сравнение полученных теоретических результатов с экспериментальными данными показано на рис. 3*д-з*. Как видно

из рисунков, теоретические спектры интенсивности рассеяния $I(k, \omega)$ полностью соответствуют экспериментальным данным [5].

На рис. 4 представлена дисперсия высокочастотного пика в интенсивности $I(k, \omega)$, определенная из экспериментальных данных, с помощью моделирования с «клеевым» потенциалом и на основе развитой теоретической модели. Из рисунка видно, что теоретические значения $\omega_c(k)$ точно воспроизводят экспериментальные результаты, в то время как данные

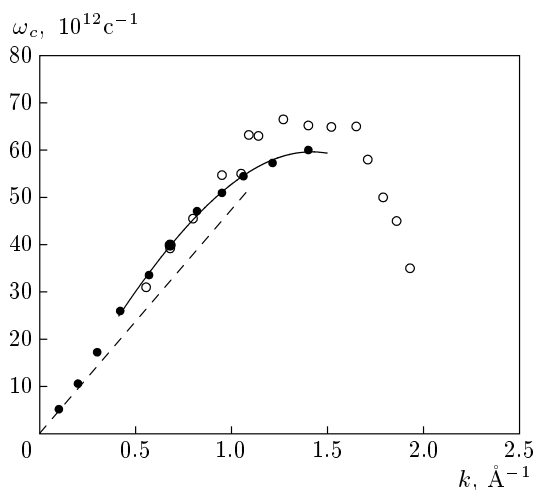


Рис. 4. Дисперсия бокового пика $\omega_c(k)$: темные точки — экспериментальные данные по неупругому рентгеновскому рассеянию [5]; светлые точки — результаты компьютерного моделирования молекулярной динамики, штриховая линия отображает экстраполированный гидродинамический результат $\omega_c(k) = c_s k$, где c_s — скорость распространения звука

моделирования при увеличении волнового числа k (при $k \geq 9 \text{ нм}^{-1}$) показывают завышенные значения по сравнению с экспериментальными. Кроме того, все результаты (как экспериментальные, так численные и теоретические) свидетельствуют о наличии в изучаемой микроскопической области так называемого эффекта «положительной дисперсии» [2] (полученные значения $\omega_c(k)$ превышают величину, предписываемую обычной гидродинамической теорией с линейной дисперсией [36] и скоростью распространения звука $c_s = 4750 \text{ м/с}$ (см. [37], а также табл. 1 в работе [3]).

Далее из анализа уравнения (30) следует, что положения $\omega_c(k)$ и ширины боковых пиков в спектрах динамического структурного фактора $S(k, \omega)$ (и, соответственно, интенсивности $I(k, \omega)$) определяются решениями бикубического полинома по частоте ω , находящегося в знаменателе уравнения (30). Коэффициенты этого полинома определяются первыми четырьмя частотными параметрами $\Omega_j^2(k)$, ($j = 1, 2, 3$ и 4), величины которых зависят от соответствующих j -частичных равновесных распределений. Отсюда следует важный вывод о том, что высокочастотные коллективные возбуждения, наблюдаемые на микроскопических пространственных масштабах в жидком алюминии в качестве боковых пиков в $I(k, \omega)$, главным образом обусловлены двух-, трех- и четырехчастичными взаимодействиями.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе выполнено теоретическое описание коллективной динамики частиц, протекающей на микроскопических пространственных масштабах в жидком алюминии вблизи температуры плавления. Нами показано, что для реализации идеи о сокращенном описании может быть использовано экспериментально наблюдаемое выравнивание временных масштабов релаксационных процессов. В случае жидкого алюминия такое выравнивание временных масштабов динамических переменных высоких порядков обнаружено с помощью выполненного анализа новейших экспериментальных данных по неупругому рассеянию рентгеновских лучей. Объяснение этому можно найти в том факте, что на пространственных масштабах, сопоставимых с межатомными расстояниями, роль быстрых релаксационных процессов ($\sim 10^{-14} \text{ с}$) становится существенной, а гидродинамические переменные перестают носить медленный характер по сравнению с другими [2].

Заметное влияние на движение ионов в жидком алюминии оказывают также эффекты экранирования. Поэтому, в отличие от жидких щелочных металлов, где движение ионов достаточно аккуратно определяется попарно экранируемыми ион-ионными взаимодействиями, в случае жидкого алюминия выбор подходящей модели потенциала межчастичного взаимодействия довольно затруднителен. В данной работе мы показали, что «клеевый» потенциал [16, 17], использованный ранее для изучения явлений кластеризации, вполне подходит для описания как структурных свойств, так и коллективной динамики частиц жидкого алюминия.

И, наконец, в работе установлено, что высокочастотная коллективная динамика в данной системе непосредственно связана, помимо двухчастичных, с трех- и четырехчастичными взаимодействиями. Как видно из выполненного анализа, корреляции большего числа частиц на данных пространственных масштабах оказываются фактически несущественными.

Авторы выражают искреннюю благодарность Т. Скопигно за предоставленные экспериментальные данные. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-02-16639).

ЛИТЕРАТУРА

1. N. H. March, *Liquid Metals*, Cambridge University Press, Cambridge (1990).

2. U. Balucani and M. Zoppi, *Dynamics of the Liquid State*, Clarendon Press, Oxford (1994).
3. T. Scopigno, G. Ruocco, and F. Sette, *Rev. Mod. Phys.* **77**, 881 (2005).
4. E. Burkel, *Inelastic Scattering of X-rays with very High Energy Resolution*, Springer Verlag, Berlin (1991).
5. T. Scopigno, U. Balucani, G. Ruocco, and F. Sette, *Phys. Rev. E* **63**, 011210 (2001).
6. I. Ebbsjö, T. Kinell, and I. Waller, *J. Phys. C* **13**, 1865 (1980).
7. N. W. Ashcroft, *Phys. Lett.* **23**, 48 (1966).
8. D. J. González, L. E. González, J. M. López, and M. J. Stott, *Phys. Rev. B* **65**, 184201 (2002).
9. M. M. G. Alemany, L. J. Gallego, and D. J. González, *Phys. Rev. B* **70**, 134206 (2004).
10. S. Singh and K. Tankeshwar, *Phys. Rev. E* **67**, 012201 (2003).
11. Н. Н. Боголюбов, *Динамические проблемы в статистической физике*, Гостехиздат, Москва (1946).
12. R. M. Yulmetyev, A. V. Mokshin, P. Hänggi, and V. Yu. Shurygin, *Phys. Rev. E* **64**, 057101 (2001).
13. R. M. Yulmetyev, A. V. Mokshin, P. Hänggi, and V. Yu. Shurygin, *JETP Lett.* **76**, 147 (2002).
14. R. M. Yulmetyev, A. V. Mokshin, T. Scopigno, and P. Hänggi, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 2235 (2003).
15. A. V. Mokshin, R. M. Yulmetyev, and P. Hänggi, *J. Chem. Phys.* **121**, 7341 (2004).
16. F. Ercolessi, M. Parrinello, and E. Tosatti, *Philos. Mag. A* **58**, 213 (1988).
17. F. Ercolessi and J. B. Adams, *Europhys. Lett.* **26**, 583 (1994).
18. U. Balucani, M. H. Lee, and V. Tognetti, *Phys. Rep.* **373**, 409 (2003).
19. L. Van Hove, *Phys. Rev.* **95**, 249 (1954).
20. M. Reed and B. Simon, *Methods of Modern Mathematical Physics*, Academic Press, New York (1972).
21. E. Michler, H. Hahn, and P. Schofield, *J. Phys. F: Metal Phys.* **7**, 869 (1977).
22. R. Zwanzig, *Phys. Rev.* **124**, 1338 (1961).
23. H. Mori, *Prog. Theor. Phys.* **33**, 423 (1965); *Prog. Theor. Phys.* **34**, 399 (1965).
24. R. Zwanzig, *Lect. Theor. Phys.* **3**, 106 (1960).
25. N. K. Ailawadi, A. Rahman, and R. Zwanzig, *Phys. Rev. A* **4**, 1616 (1971).
26. R. Vogelsang and C. Hoheisel, *Phys. Rev. A* **35**, 1786 (1987).
27. K. Tankeshwar, G. S. Dubey, and K. N. Pathak, *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **21**, L811 (1988).
28. K. Tankeshwar, K. N. Pathak, and S. Ranganathan, *J. Phys. Chem. Liq.* **22**, 75 (1990).
29. M. J. Nuevo, J. J. Morales, and D. M. Heyes, *Phys. Rev. E* **55**, 4217 (1997).
30. W. Götze, in *Liquids, Freezing, and the Glass Transition*, ed. by J. P. Hansen, D. Levesque, and J. Zinn-Justin, North-Holland, Amsterdam (1991).
31. A. V. Mokshin, R. M. Yulmetyev, and P. Hänggi, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 200601 (2005).
32. А. Я. Хинчин, *Ценные дроби*, Наука, Москва (1978).
33. M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1987).
34. Y. Waseda, *The Structure of Non-Crystalline Materials: Liquids and Amorphous Solids*, McGraw-Hill, New York (1980).
35. IAMP database of SCM-LIQ, Tohoku University; URL: <http://www.iamp.tohoku.ac.jp/database/scm>.
36. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Механика сплошных сред*, Физматгиз, Москва (1959).
37. T. Iida and R. Guthrie, *The Physical Properties of Liquid Metals*, Oxford Science Publications, Oxford (1993).