

ЭВОЛЮЦИЯ ФУНКЦИЙ МАССОПЕРЕНОСА В ЖИДКОСТНЫХ СИСТЕМАХ ЮКАВЫ

О. С. Ваулина*

Объединенный институт высоких температур Российской академии наук
125412, Москва, Россия

Поступила в редакцию 19 февраля 2016 г.

Представлены результаты аналитического и численного исследования процессов массопереноса в неидеальных жидкостных системах. Расчеты выполнялись для протяженных двумерных и трехмерных систем частиц, взаимодействующих с экранированным кулоновским потенциалом типа Юкавы. Основное внимание уделялось двумерным структурам. Предложена новая аналитическая модель для описания эволюции функций массопереноса в системах взаимодействующих частиц, включая переход между баллистическим и диффузионным режимами их движения.

DOI: 10.7868/S0044451016090182

1. ВВЕДЕНИЕ

Задачи, связанные с процессами переноса (диффузии, вязкости, теплопроводности и т. д.) в системах взаимодействующих частиц, представляют значительный интерес в различных областях науки, таких как гидродинамика, физика плазмы, медицина, биология, физика и химия полимеров и т. д. [1–12]. Применение гидродинамических подходов позволяет успешно описать процессы переноса только в случае взаимодействий ближнего порядка. Разработка приближенных моделей для описания жидкого состояния вещества опирается на два основных подхода, один из которых (более фундаментальный) использует общие положения статистической физики, другой основан на аналогиях между жидкостью и твердым телом (теория «скачков»). Для анализа транспортных характеристик в системах взаимодействующих частиц и проверки существующих приближений широко используется компьютерное моделирование динамики частиц при различных модельных потенциалах для их взаимодействия. Для моделирования процессов переноса обычно используются методы молекулярной динамики, основанные на интегрировании обратимых уравнений движения частиц, или на решении уравнений Ланжевена, учитывающих необратимость исследуемых процессов [1, 6].

Диффузия является основным процессом массопереноса, который определяет энергетические потери (диссипацию) в системе частиц и их динамические характеристики, такие как фазовое состояние, условия распространения волн и формирования неустойчивостей. В случае малых отклонений исследуемой системы от состояния статистического равновесия коэффициент диффузии D описывается соотношением, которое является частным случаем формул Грина–Кубо:

$$D = \int_0^{\infty} \frac{\langle V(0)V(t) \rangle dt}{m}, \quad (1)$$

где $\langle V(0)V(t) \rangle$ — автокорреляционная функция скоростей V частиц, t — время, а m — размерность системы. Коэффициент диффузии может быть также получен путем анализа теплового переноса частиц через единичную площадку среды при $t \rightarrow \infty$:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle (\Delta l)^2 \rangle / (2mt), \quad (2)$$

где $\Delta l = \Delta l(t)$ — смещение отдельной частицы за время t , а скобки $\langle \rangle$ обозначают усреднение по ансамблю и по всем временным интервалам длительностью t . При выводе соотношений (1), (2) не делается предположений о характере теплового движения частиц, поэтому они справедливы как для газов, так и для неидеальных сред. Однако в случае неидеальных систем расчет коэффициента диффузии при помощи формул (1), (2) не допускает аналитических решений. Простое решение, $D \equiv D_0 = T/(\nu_{fr}M)$,

* E-mail: olga.vaulina@bk.ru

известное как соотношение Эйнштейна, можно получить только для невзаимодействующих частиц; здесь M — масса частиц, T — их температура, а ν_{fr} — коэффициент трения, определяющий эффективную частоту обмена энергией между рассматриваемой частицей и нейтралами окружающего (буферного) газа.

Случайное блуждание отдельной частицы между атомами/молекулами окружающего ее газа или другими частицами среды после большого числа столкновений описывается уравнениями макроскопической диффузии с некоторым коэффициентом D , не зависящим от времени [6–9]. Однако для анализа процессов переноса при физически малых временах наблюдения (т. е. для режимов движения частиц, отличных от диффузионного, а именно, баллистического и переходного) описание в рамках макроскопической кинетики может оказаться недостаточным. Исследование процессов массопереноса на малых временах наблюдения имеет особую важность для изучения быстрых процессов (распространение ударных волн, импульсных воздействий, движение фронта химических превращений в конденсированных средах и т. д. [2, 5]), а также для анализа транспортных характеристик сильно диссипативных неидеальных сред (таких как коллоидные растворы, плазма продуктов сгорания [2, 13–19]), где корректное измерение коэффициентов диффузии частиц требует постановки длительных экспериментов. Современные средства диагностики допускают такую возможность. Однако на настоящий момент существующие аналитические модели разработаны только для двух простейших случаев: невзаимодействующие частицы и одиночная частица, тепловое движение которой ограничено потенциальным полем ловушки. Анализ этих задач не позволяет описать переход между баллистическим и диффузионным режимами для системы частиц, потенциал взаимодействия $\varphi(r)$ между которыми не равен нулю (здесь r — расстояние между частицами), равно как и исследовать влияние числа таких частиц $N_p \neq 1$ на характер их теплового движения [1–10].

Информацию о характере движения взаимодействующих частиц, включая данные о динамике перехода между баллистическим и диффузионным режимами, можно получить путем анализа временных зависимостей их функций массопереноса $D_{GK}(t)$ и $D_m(t)$:

$$D_{GK}(t) = \int_0^t \langle V_x(0)V_x(t) \rangle dt, \quad (3)$$

$$D_m(t) = \langle x^2 \rangle / (2t). \quad (4)$$

Здесь $\langle V_x(0)V_x(t) \rangle$ — автокорреляционная функция скоростей V частиц, $V = V_x(t) \equiv dx_j/dt$ — скорость j -й частицы в выбранном направлении x , а $x = x_j(t)$ — смещение j -й частицы, на одну степень свободы. Соответственно, коэффициент диффузии может быть получен как $D \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} D_{GK}(t)$ и/или $D \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} D_m(t)$. Связь между упомянутыми функциями массопереноса $D_{GK}(t)$ и $D_m(t)$ в однородных системах определяется соотношением [20, 21]

$$\langle V_x(0)V_x(t) \rangle = \frac{1}{2} \frac{d^2 \langle x^2 \rangle}{dt^2}. \quad (5)$$

Отсюда

$$D_{GK}(t) = \frac{1}{2} \frac{d \langle x^2 \rangle}{dt} \equiv \frac{d(tD_m(t))}{dt}.$$

В настоящей работе представлены результаты численного исследования процессов массопереноса в системах частиц с экранированным кулоновским взаимодействием типа Юкавы:

$$\varphi(r) = \frac{1}{r} Q^2 \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right), \quad (6)$$

где λ — длина экранирования, Q — заряд частиц. Этот тип взаимодействия широко используется для моделирования свойств различных неидеальных систем, например, в физике полимеров, медицине, биологии и физике плазмы [1–9]. Отметим, что модель экранированного потенциала успешно применяется для интерпретации результатов ряда лабораторных экспериментов в пылевой плазме [1–3, 21, 22].

Моделирование проводилось для двумерных и трехмерных жидкостных систем Юкавы в широком диапазоне их параметров. Особое внимание уделялось двумерным системам. Одной из причин данного обстоятельства является возможность непосредственной экспериментальной проверки полученных результатов, например, в экспериментах с монослойными пылевыми структурами в плазме емкостного высокочастотного разряда [1–3, 21–24]. Помимо фундаментальных аспектов, исследования транспортных свойств двумерных систем представляют особый прикладной интерес в области нано- и микро-технологий, а также при разработке покрытий и материалов с заданными свойствами [1, 2].

2. КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ ЧАСТИЦ В НЕИДЕАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

Существующие численные исследования процессов массопереноса в диссипативных ($\nu_{fr} \neq 0$) и дис-

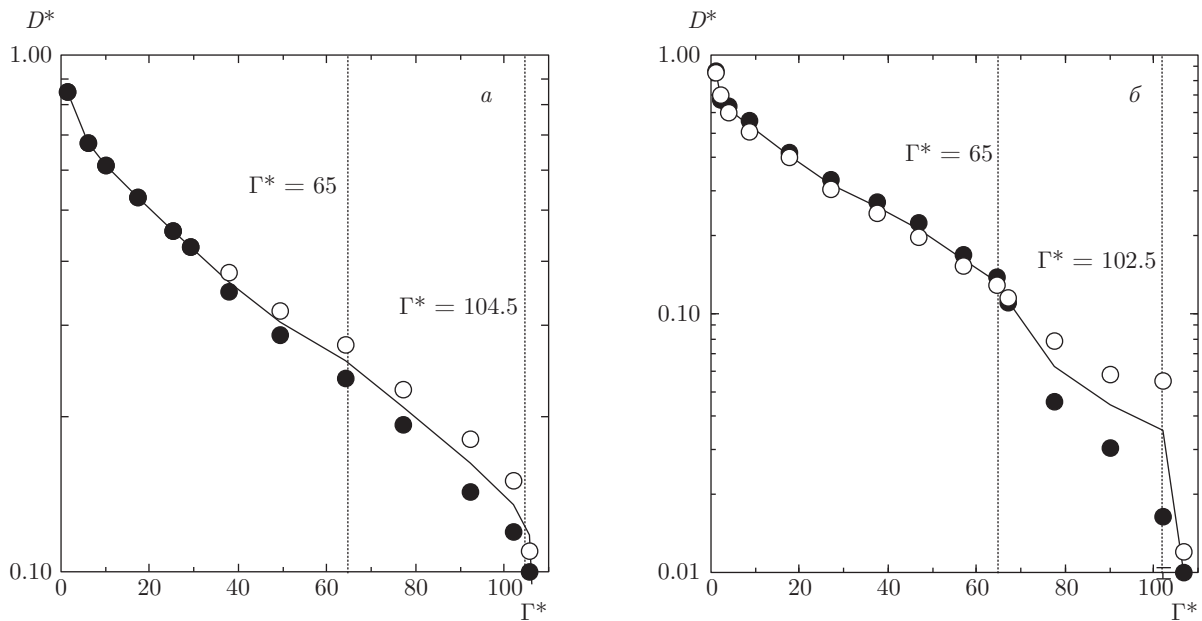


Рис. 1. Зависимость D^* от Γ^* для трехмерных [26] (а) и двумерных [25] (б) систем Юкавы при различных параметрах масштабирования ξ : (○) — $\xi > 0.3$; (●) — $\xi < 0.2$. Сплошные линии — усредненные данные численного моделирования для различных ξ и κ

персионных ($\nu_{fr} \rightarrow 0$) жидких средах с широким кругом парных потенциалов $\varphi(r)$ показывают, что величина нормированного коэффициента диффузии частиц $D^* = D(\nu_{fr} + \omega^*)M/T$ в неидеальных системах определяется двумя безразмерными параметрами [25–29]: эффективным параметром неидеальности $\Gamma^* = r_p^2 \phi^{(2)}/(2T)$ и параметром масштабирования $\xi = \omega^*/\nu_{fr}$ в диапазоне значений Γ^* примерно от 1 до $\Gamma^* = \Gamma_m^*$. Здесь Γ_m^* — величина параметра Γ^* на линии плавления системы (где коэффициент диффузии частиц $D \rightarrow 0$), $\phi^{(2)}$ — вторая производная энергии парного взаимодействия $\phi(r) = Q\varphi(r)$ в точке среднего расстояния между частицами $r = r_p$, а $\omega^* \propto \omega = \{\phi^{(2)}/(2M)\}^{1/2}$ — эффективная частота столкновений между заряженными частицами. Следует отметить, что для систем с различными изотропными потенциалами, формирующих в процессе своей кристаллизации трехмерные объемноцентрированные кубические (ОЦК) решетки, величина $\Gamma^* \equiv \Gamma_{3D} \approx 104.5 \pm 5$ и $\omega^* \approx \omega/\pi^{1/2}$; а для двумерных структур, образующих в твердом состоянии решетку гексагонального типа (ГП), $\Gamma_m^* \equiv \Gamma_{2D} \approx 102.5 \pm 5$ и $\omega^* \approx \sqrt{2}\omega/\pi^{1/2}$ [25–30]. (Отметим, что формирование решеток ОЦК-типа в трехмерных системах Юкавы происходит при условии $\kappa \leq 6.9$, где $\kappa = r_p/\lambda$ — параметр экранирования [30, 31].)

Для систем с экранированным кулоновским потенциалом эффективный параметр неидеальности можно записать как

$$\Gamma^* = \frac{r_p^2 \phi^{(2)}}{2T} \equiv \Gamma \left(1 + \kappa + \frac{\kappa^2}{2} \right) \exp(-\kappa),$$

а величину $\omega = \{\phi^{(2)}/(2M)\}^{1/2}$ — в виде

$$\omega = \left\{ (eZ)^2 \left(1 + \kappa + \frac{\kappa^2}{2} \right) \frac{\exp(-\kappa)}{r_p^3 M} \right\}^{1/2},$$

здесь $\Gamma = Q^2/(r_p T)$ — кулоновский параметр неидеальности.

Нормированные значения $D^* = D(\nu_{fr} + \omega^*)M/T$ в зависимости от Γ^* для трехмерных и двумерных систем Юкавы показаны соответственно на рис. 1а, 1б. Легко увидеть, что в диапазоне параметров Γ^* примерно от 5 до 65 величина D^* практически не зависит от ξ (отклонения расчетов для различных величин ξ находятся в пределах численной ошибки $\pm 3\%$) и определяется величиной эффективного параметра неидеальности Γ^* . Различия между коэффициентами диффузии D^* для слабо диссипативных ($\xi > 0.3$) и слабо дисперсионных ($\xi < 0.2$) трехмерных и двумерных структур заметно увеличиваются с ростом неидеальности системы в диапазоне параметров Γ^* от 65 до $\Gamma^* = \Gamma_m^*$ [25–29], см. рис. 1а, 1б. Отметим также, что усредненные (для различных ξ и κ) данные численного моделирования D^* в двумерных и трехмерных системах для нормированного диапазона $\gamma = b\Gamma^*/\Gamma_m^*$ отличаются друг от друга в пределах численной ошибки, около 3% [25, 28],

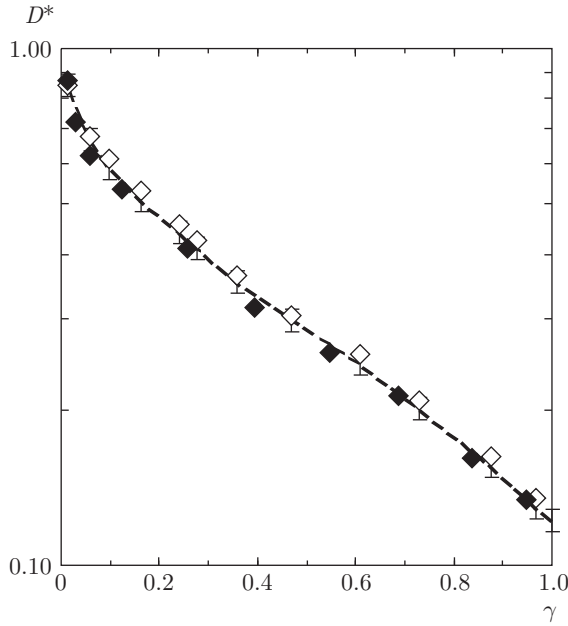


Рис. 2. Усредненные данные численного моделирования D^* от $\gamma = b\Gamma^*/\Gamma_m^*$ для трехмерных (\diamond) [26] и двумерных (\blacklozenge) [25] систем Юкавы, здесь $b = 1$ для трехмерных структур и $b = 3/2$ для двумерных систем. (Показано отклонение $\pm 3\%$)

см. рис. 2; здесь $b = 1$ для трехмерных структур и $b = 3/2$ для двумерных систем.

3. ФУНКЦИИ МАССОПЕРЕНОСА ДЛЯ ГАРМОНИЧЕСКОГО ОСЦИЛЛЯТОРА И НЕВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ЧАСТИЦ

Для описания теплового движения частиц обычно используется система уравнений Ланжевена со случайной силой F_{ran} , благодаря которой устанавливается равновесная температура T частиц, характеризующая кинетическую энергию их стохастического (теплового) движения [1, 6, 20]. В этом случае смещение j -й частицы вдоль выбранной координаты $x = x_j(t)$ за время t в однородной квазиравновесной среде под действием некоторой потенциальной силы F_p описывается решением системы дифференциальных уравнений:

$$M \frac{d^2 x}{dt^2} = -M\nu_{fr} \frac{dx}{dt} + F_p + F_{ran}. \quad (7)$$

В случае невзаимодействующих частиц ($F_p = 0$) решение уравнения (7) может быть представлено как [1, 6, 20]

$$\frac{D_{GK}(t)}{D_0} = 1 - \exp(-\nu_{fr}t), \quad (8a)$$

$$\frac{D_m(t)}{D_0} = 1 - \frac{1 - \exp(-\nu_{fr}t)}{\nu_{fr}(t)}. \quad (8b)$$

При $t \rightarrow \infty$ и $\nu_{fr}t \gg 1$ получим $D_m(t) \rightarrow D_0$, а на малых временных интервалах, $\nu_{fr}t \ll 1$, движение частиц имеет баллистический характер: $\langle x^2 \rangle \propto t^2$ и, соответственно, $D_m \propto t$ и $D_{GK}(t) \propto t$.

В случае единственной заряженной частицы, $N_p = 1$, в линейной гармонической ловушке ($F_p = -M\omega_c^2 x$, $D \equiv 0$), решение уравнения (7) имеет вид [1, 20]

$$\frac{D_{GK}(t)}{D_0} = \frac{\exp(-\nu_{fr}t/2)}{\psi} \operatorname{sh} \nu_{fr}t\psi, \quad (9a)$$

$$\frac{D_m(t)}{D_0} = \frac{1}{2\xi_c^2\nu_{fr}t} \left(1 - \exp\left(-\frac{\nu_{fr}t}{2}\right) \times \left(\operatorname{ch} \nu_{fr}t\psi + \frac{\operatorname{sh} \nu_{fr}t\psi}{2\psi} \right) \right). \quad (9b)$$

Здесь $\psi = (1 - 8\xi_c^2)^{1/2}/2$, $\xi_c = \omega_c/\nu_{fr}$. Когда $t \rightarrow \infty$ и $(\omega_c + \nu_{fr})t \gg 1$, получим $D_m(t) \rightarrow 0$, а при $(\omega_c + \nu_{fr})t \ll 1$ движение частиц также имеет баллистический характер: $D_m \propto t$, $D_{GK}(t) \propto t$.

Сравнение функции $D_m(t)/D_0$ (9b) для различных параметров ξ_c с решением для невзаимодействующих частиц (8b) представлено на рис. 3, где также показана кривая, соответствующая баллистическому режиму движения.

Для единственной частицы с зарядом Q , движение которой ограничено линейным электрическим полем с градиентом величиной α , характерная частота ловушки

$$\omega_t = (|Q\alpha|/M)^{1/2} \equiv \omega_c.$$

В ловушке, содержащей несколько взаимодействующих частиц,

$$\omega_c^2 = \omega_t^2 + \omega_{pp}^2,$$

где $\omega_{pp} \propto (\phi^{(2)})^{1/2}$ — характерная частота колебаний частиц за счет сил их парного взаимодействия, которая может быть получена, например, с помощью приближения ближайших соседей [25, 26]. В системах, состоящих из множества частиц $N_p \gg 1$,

$$\omega_t^2 \sim \frac{\omega_{pp}^2}{N_p} \ll \omega_{pp}^2$$

и, соответственно, $\omega_c \approx \omega_{pp}$ [22, 32].

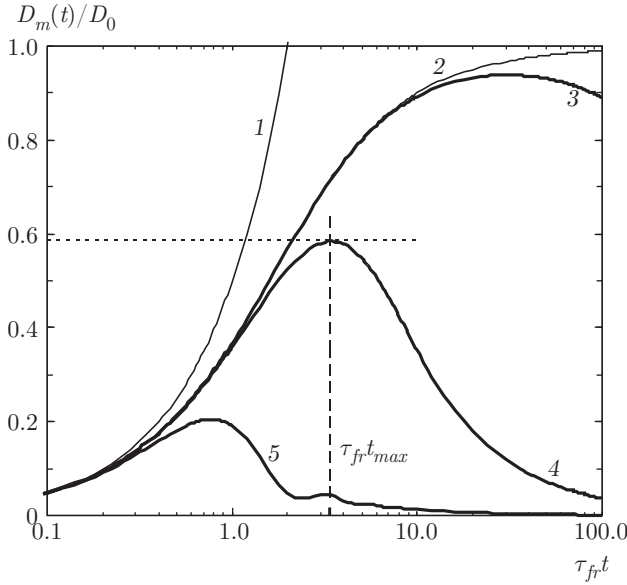


Рис. 3. Функция $D_m(t)/D_0$ для баллистического режима ($D_m(t) \propto t$) — 1; не взаимодействующих частиц (8b) и для гармонического осциллятора (9b) — 2 с $\xi_c = 0.033$ (3), $\xi_c = 0.4$ (4), $\xi_c = 2$ (5)

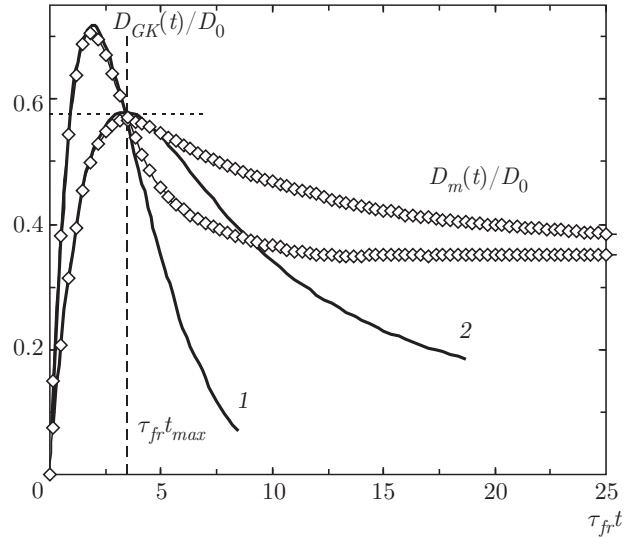


Рис. 4. Функции $D_{GK}(t)/D_0$ (1) и $D_m(t)/D_0$ (2) для гармонического осциллятора (сплошные линии) при $\xi_c = 0.38$, а также результаты численного моделирования трехмерной задачи (символы) для системы Юкава при $\kappa = 2.4$, $\xi_c \approx 0.38$ и $\Gamma^* \approx 27$ [20]

Численные расчеты для протяженных неидеальных систем ($N_p \gg 1$) показывают, что положение и величина первых пиков функций массопереноса $D_{GK}(t)$ и $D_m(t)$ определяется значением

$$D_0 = T/\nu_{fr}M$$

и частотой ω_c , где

$$\omega_c^2 \equiv (\omega_{3D})^2 \approx 4\omega^2/\pi$$

для трехмерных систем, формирующих в процессе кристаллизации ОЦК-решетки;

$$\omega_c^2 \equiv (\omega_{2D})^2 \approx 5.4\omega^2/\pi$$

для двумерных структур, образующих в твердом состоянии ГП-решетку. Численные и экспериментальные исследования показывают, что динамика частиц в неидеальных жидкостных системах на малых временах наблюдения (при $t < t_{max}$) близка к эволюции тепловых колебаний в узлах кристаллических решеток даже в том случае, когда их коэффициент диффузии $D \neq 0$ [20,21], см. рис. 4. Здесь t_{max} — положение максимума D_{max} функции $D_m(t)$ для гармонического осциллятора (см. рис. 3, 4), которое можно найти путем решения уравнения (9b), или оценить (с точностью до 5%), используя соотношения [20,25]

$$D_{max} \approx \frac{D_0}{1 + \xi_c}, \tag{10}$$

$$t_{max}\nu_{fr} \approx \frac{4\sqrt{2}\pi}{1 + 8\sqrt{2}\xi_c}. \tag{11}$$

Следует отметить, что соотношение (11) может быть полезно при выборе частоты кадров f_{vc} видеокamеры и длительности измерений t_D , необходимых для корректного восстановления параметров системы и коэффициентов диффузии D взаимодействующих частиц [21, 22, 33]. Так, частота кадров f_{vc} должна быть много больше величины $1/t_{max}$, а соответствующая длительность измерений $t_D \gg t_{max}$. Предварительная оценка значений ω_c и ν_{fr} в условиях эксперимента может быть сделана в рамках существующих теоретических моделей [1–3].

Таким образом, решение уравнения для гармонического осциллятора с частотой ω_c позволяет получить информацию только о баллистическом режиме движения частиц (когда $\langle x^2 \rangle \propto t^2$); однако не может описать переход от баллистического к диффузионному режиму, где при $t \rightarrow \infty$ величины $D_m(t)$ и $D_{GK}(t)$ стремятся к своему постоянному значению D .

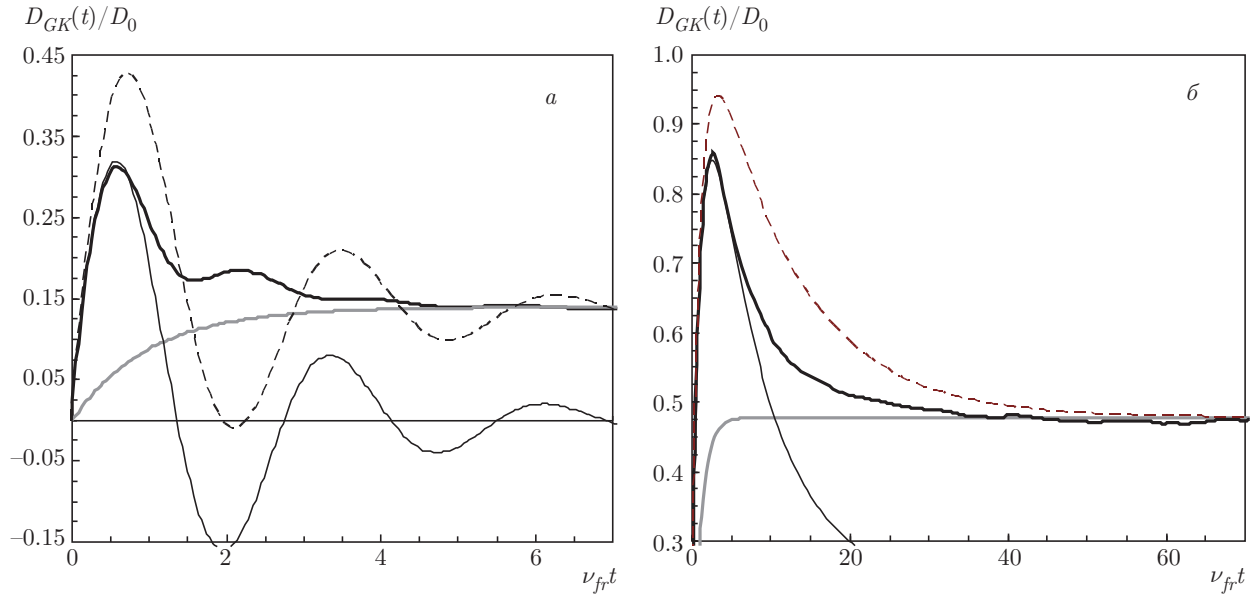


Рис. 5. Функции $D_{GK}(t)/D_0$ для численных экспериментов (жирные черные линии) в двумерных системах Юкавы при $\kappa = 2$ с параметрами $\xi = 1, \Gamma^* = 45$ (а) и $\xi = 0.125, \Gamma^* = 10$ (б). Тонкими черными линиями обозначены решения (9а) для гармонического осциллятора ($D = 0$), штриховыми линиями — решение (7) при $F_p = -M\omega_c^2 x$ и $D \neq 0$, серыми линиями — решение (7) при $F_p = 0$ и $D \neq D_0$

4. ВЛИЯНИЕ ФЛУКТУАЦИЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ДИНАМИКУ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ЧАСТИЦ

Решение уравнения (7) не позволяет адекватно описать функции массопереноса для протяженных систем взаимодействующих частиц ни при $F_p = -M\omega_c^2 x$ и $D \neq 0$, ни для случая невзаимодействующих частиц ($F_p = 0$) при $D \neq D_0$, см. рис. 5. Для анализа движения взаимодействующих частиц в жидкости ($D \neq 0$) необходимо учитывать изменения силы F_p , возникающие за счет флуктуаций электрического поля δE , вызванных тепловым движением частиц с зарядом Q . В первом приближении такая сила может быть представлена в виде $F_p = -Q\delta E$ и задана уравнением

$$\frac{\partial F_p}{\partial t} = -M\omega_c^2 V - \sigma F_p, \quad (12)$$

где σ — характерная частота затухания флуктуаций электрического поля за счет теплового движения взаимодействующих частиц, которая определяется величиной коэффициента их подвижности (или проводимостью рассматриваемой системы). Подчеркнем, что здесь не рассматриваются флуктуации электрического поля за счет пространственных и/или временных изменений зарядов δQ частиц, которые могут иметь место, например, для пылевой компоненты в плазме [34–36]; в нашем случае вели-

чина Q полагается постоянной, поскольку обычно такие изменения заряда $\delta Q \ll Q$ [34–36].

Совместное решение уравнений (7) и (12) дает для $V = V_x(t)$

$$M \frac{d^2 V}{dt^2} = -M(\nu_{fr} + \sigma) \frac{dV}{dt} - (\omega_c^2 + \nu_{fr}\sigma)V + \sigma F_{ran} - \frac{dF_{ran}}{dt}. \quad (13)$$

Отсюда в предположении $\langle F_{ran}(t)V(0) \rangle = 0$ [4, 6] уравнение для автокорреляционной функции скоростей частиц $\langle V_0 V \rangle = \langle V_x(0)V_x(t) \rangle$ может быть записано как

$$M \frac{d^2 \langle V_0 V \rangle}{dt^2} = -M(\nu_{fr} + \sigma) \frac{d \langle V_0 V \rangle}{dt} - 2(\omega_c^2 + \nu_{fr}\sigma) \langle V_0 V \rangle. \quad (14)$$

Решение уравнения (14) с граничными условиями

$$\langle x^2(t=0) \rangle = 0, \quad \left. \frac{d \langle x^2 \rangle}{dt} \right|_{t=0} = 0, \quad \langle V_0 V \rangle = \frac{T}{M},$$

$$\int_0^\infty \langle V_0 V \rangle dt = D$$

позволяет получить обе функции массопереноса:

$$D_{GK}(t) = \frac{1}{2} \frac{d \langle x^2 \rangle}{dt}, \quad D_m(t) = \frac{\langle x^2 \rangle}{2t}.$$

В случае $\sigma = 0$, $\omega_c \neq 0$ и $D = 0$ такое решение для $D_{GK}(t)$ и $D_m(t)$ переходит в уже известные соотношения (9a), (9b) для гармонического осциллятора, а при условии $\sigma = 0$ и $\omega_c = 0$ полностью соответствует случаю невзаимодействующих частиц (8a), (8b), где $D = D_0$.

Таким образом, характерная частота σ затухания флуктуаций электрического поля в протяженной системе взаимодействующих частиц будет являться функцией их коэффициента диффузии D и частоты ω_c . (Предположение о пропорциональности частоты затухания флуктуаций σ произведению $\omega_c^2(DM/T)$ использовалось ранее в работе [37] для интерпретации данных экспериментов в лабораторной пылевой плазме.)

Для определения величины σ рассмотрим поведение корреляторов сил $F(t)$, смещений $x(t)$ и скоростей $V(t)$ частиц в рассматриваемой системе:

$$\langle FV \rangle = \langle F(t)V(t) \rangle, \quad \langle Fx \rangle = \langle F(t)x(t) \rangle, \\ \langle F^2 \rangle = \langle F(t)^2 \rangle.$$

Совместное решение уравнений (7) и (12) при условии $\langle F_{ran}x \rangle = 0$ дает для среднего квадрата флуктуаций электрических сил $\langle F_p^2 \rangle = Q^2 \langle \delta E^2 \rangle$:

$$\frac{\langle F_p^2 \rangle}{M\omega_c^2} = m \left(T - \left(\nu_{fr} + \frac{\omega_c^2}{\sigma} \right) D \right). \quad (15)$$

Отметим, что флуктуации электрического поля в системах взаимодействующих частиц определяются величиной потенциальной части $(U - mT/2)$ плотности внутренней энергии U системы с точностью до некоторого параметра C_0 , не зависящего от температуры [28, 38, 39]:

$$\langle \delta E^2 \rangle \propto \delta U = U - \frac{mT}{2} - C_0.$$

Таким образом, можно предположить, что $\langle F_p^2 \rangle = Q^2 \langle \delta E^2 \rangle \propto \delta U$.

В настоящее время предлагается множество различных полуэмпирических и параметрических аппроксимаций для термической компоненты δU потенциальной части внутренней энергии частиц как для двумерных, так и для трехмерных систем [28, 29, 31, 40–46]. При этом в качестве параметра C_0 используют либо U_0 — плотность энергии твердого тела при $T = 0$ (энергию Маделунга) [28, 29, 40–42], либо энергию U_{fl} , определяемую некоторым «жидкостным параметром Маделунга» [43–45]. При известном потенциале взаимодействия между частицами системы значения U_0 и U_{fl} можно легко рассчитать для любых типов кристаллических решеток

[29, 43]. Отметим, что для трехмерных систем Юкавы, формирующих в процессе своей кристаллизации ОЦК-решетку [29, 43, 44, 47],

$$\Delta_{fl} = U_0 - U_{fl} \approx 0.85 \frac{T\Gamma^*}{\Gamma_{3D}}.$$

Наиболее удобной для анализа процессов массопереноса в настоящей работе является аппроксимация

$$\delta U^* = U - \frac{mT}{2} - U_0,$$

предлагаемая в работе [28]. Тогда, учитывая численные данные упомянутых выше работ [29, 43, 44, 47], для величины δU можно записать

$$\delta U = \delta U^* + \Delta \approx m(T - (\nu_{fr} + \omega^*)D) - (m - 1)T \frac{\Gamma^*}{\Gamma_m^*} + \Delta, \quad (16)$$

где $\Delta = 0$ для двумерных структур и $\Delta = \Delta_{fl}$ для трехмерных систем Юкавы ($\kappa \leq 6.9$). При этом

$$\frac{\langle F_p^2 \rangle}{M\omega_c^2} \approx C_E \delta U, \quad (17)$$

где C_E — коэффициент, не зависящий от температуры жидкостной системы в широком диапазоне параметров Γ^* (от примерно 1 до $\Gamma^* \approx \Gamma_m^*$) [47].

В заключение данного параграфа отметим, что подгонка численных данных и совместное решение уравнений (14)–(17) позволяют получить значение параметра C_E , откуда могут быть найдены коэффициенты $\sigma = \sigma(T)$, а соответственно, выбраны подходящие аппроксимации для функций массопереноса $D_{GK}(t)$ и $D_m(t)$.

5. ПАРАМЕТРЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Расчеты проводились при периодических граничных условиях методом молекулярной динамики Ланжевена, основанным на решении системы из N_p обыкновенных дифференциальных уравнений движения с учетом силы Ланжевена F_{ran} , отвечающей за стохастический характер движения частиц с заданной кинетической температурой T ; здесь N_p — число независимых частиц в центральной счетной ячейке. Техника моделирования подробно описана в работах [1, 2]. В качестве парного взаимодействия рассматривалось взаимодействие типа Юкавы (6) с параметрами экранирования $\kappa = r_p/\lambda$ от 1 до 4.

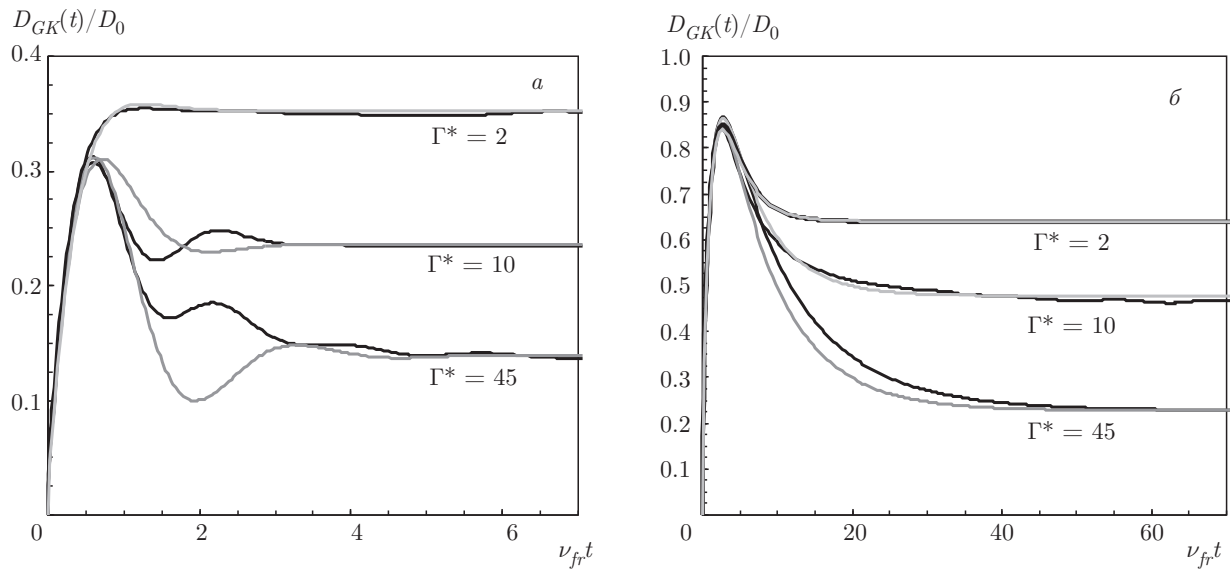


Рис. 6. Функции $D_{GK}(t)/D_0$ для двумерных структур при $\kappa = 2$ (черные линии) с различными Γ^* и параметрами $\xi = 1$ (а) и $\xi = 0.125$ (б). Серыми линиями обозначены предлагаемые аналитические аппроксимации

При моделировании однородного слоя (двумерных систем) число независимых частиц в центральной счетной ячейке N_p варьировалось от 256 до 4096. В зависимости от числа частиц длина обрезания потенциала r_{cut} менялась от $5r_p$ до $25r_p$ (где $r_p = (N_p/S)^{1/2}$, а S — площадь счетной ячейки). Основные расчеты были выполнены для $N_p = 1024$ независимых частиц при длине обрезания потенциала $r_{cut} = 12r_p$; при дальнейшем увеличении числа частиц N_p результаты расчетов изменялись в пределах численной ошибки около $\pm 2\%$.

Для моделирования трехмерных систем число независимых частиц в центральной счетной ячейке N_p варьировалось от 250 до 2500. В зависимости от числа частиц длина обрезания потенциала r_{cut} менялась от $4r_p$ до $10r_p$ (здесь $r_p = (N_p/V_c)^{1/3}$, а V_c — объем счетной ячейки). Основные расчеты были выполнены для $N_p = 500$ при длине обрезания потенциала $r_{cut} = 7r_p$. При дальнейшем увеличении числа частиц N_p результаты расчетов изменялись в пределах численной ошибки ($\pm 2\%$).

Для анализа транспортных свойств моделируемых систем уравнения движения решались для различных безразмерных параметров Γ^* и ξ . Величина параметра масштабирования варьировалась от $\xi \approx 0.04$ до $\xi \approx 4$, типичной для условий экспериментов в лабораторной пылевой плазме [1–3]. Величина эффективного параметра неидеальности Γ^* менялась примерно от 1 до 100. Для корректного моделирования задачи шаг интегрирования в расчетах соответствовал $\Delta t = 1/(40 \max\{\nu_{fr}, \omega\})$, вре-

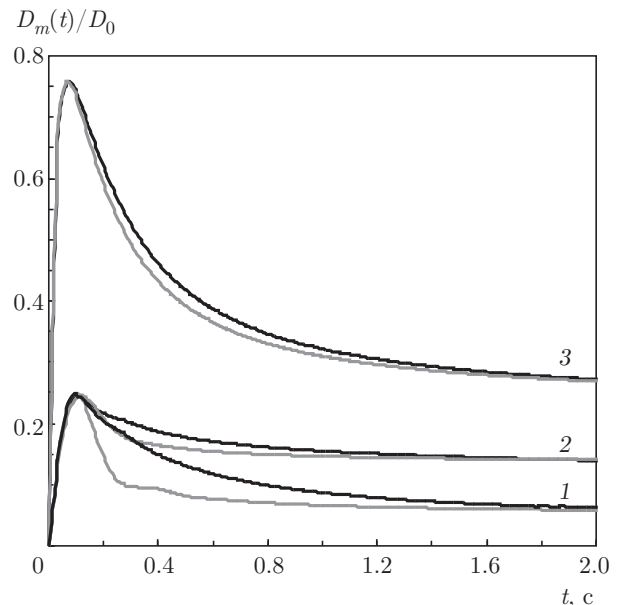


Рис. 7. Функции $D_m(t)/D_0$ для двумерных структур при $\kappa = 2$ (черные линии) и параметрах $\Gamma^* = 70$, $\xi = 1$, $\nu_{fr} = 10 \text{ c}^{-1}$ (1); $\Gamma^* = 45$, $\xi = 1$, $\nu_{fr} = 10 \text{ c}^{-1}$ (2); $\Gamma^* = 45$, $\xi = 0.125$, $\nu_{fr} = 80 \text{ c}^{-1}$ (3). Серыми линиями обозначены предлагаемые аппроксимации

мя численных экспериментов варьировалось в диапазоне от примерно $100/\min\{\nu_{fr}, \omega\}$ до примерно $1000/\min\{\nu_{fr}, \omega\}$ [1, 2].

Результаты численного моделирования представлены на рис. 6–8. Так, на рис. 6 показаны нормированные функции $D_{GK}(t)/D_0$ для числен-

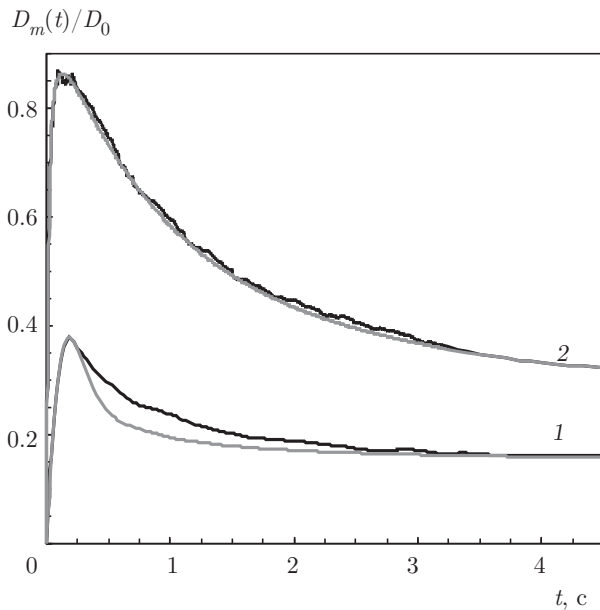


Рис. 8. Функции $D_m(t)/D_0$ для трехмерных систем (черные линии) при $\Gamma^* = 80$ и $\kappa = 3$ с параметрами $\xi = 0.4$, $\nu_{fr} = 10 \text{ c}^{-1}$ (1) и $\xi = 0.04$, $\nu_{fr} = 100 \text{ c}^{-1}$ (2). Серыми линиями обозначены предлагаемые аппроксимации

ных экспериментов в двумерных системах при различных параметрах Γ^* и ξ . Функции $D_m(t)/D_0$ для двумерных и трехмерных структур показаны соответственно на рис. 7 и рис. 8.

6. ОБСУЖДЕНИЕ ЧИСЛЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Численное моделирование систем Юкавы при различных параметрах Γ^* , ξ и κ показало, что во всех анализируемых случаях наилучшее согласие полученных функций массопереноса $D_{GK}(t)$ и $D_m(t)$ с их аналитическими аппроксимациями, найденными путем совместного решения уравнений (14)–(17), наблюдается при $C_E \approx 1$. Таким образом, используя совместное решение уравнений (16), (17) при $C_E = 1$, для характерной частоты σ затухания флуктуаций электрического поля за счет теплового движения взаимодействующих частиц в жидкостных системах можно записать

$$\sigma \approx \frac{\omega_c^2 DM/T}{\omega^* DM/T + a\Gamma^*/\Gamma_m^*}, \quad (18)$$

где $a = 0.5$ для двумерных структур, и $a = 1.15/3 \approx 0.383$ для трехмерных систем.

Для удобства анализа частоты затухания флуктуаций σ введем нормированную (безразмерную) величину σ^* :

$$\sigma^* \equiv \frac{\sigma\omega^*}{\omega_c^2} \approx \frac{\xi D^*/(1 + \xi)}{\xi D^*/(1 + \xi) + a\Gamma^*/\Gamma_m^*}. \quad (19)$$

Нормированные функции σ^* для двумерных систем в зависимости от коэффициента D^* и от $\gamma = b\Gamma^*/\Gamma_m^*$ для различных параметров масштабирования ξ приведены на рис. 9. Отметим, что в силу поведения величины D^* для трехмерных и двумерных систем на нормированных участках γ (см. рис. 2) кривые, представленные на рис. 9, хорошо передают зависимости $\sigma^*(D^*)$ и $\sigma^*(\gamma)$ также и для трехмерных структур.

Аппроксимации, предлагаемые для функций массопереноса $D_{GK}(t)$ и $D_m(t)$, представлены на рис. 6–8 совместно с численными решениями рассматриваемой задачи. Легко увидеть, что аналитические кривые достаточно хорошо описывают эволюцию функций массопереноса, включая динамику их перехода между баллистическим и диффузионным режимами. Наибольшее согласие с аналитической моделью наблюдалось для сильно диссипативных систем (при $\xi < 0.2$).

Тем не менее следует отметить, что предлагаемые аналитические решения не учитывают возможность развития «дополнительных» низкочастотных осцилляций частиц в неидеальных системах с $\Gamma^* > 2-3$ даже при $\sigma \neq 0$. Такие осцилляции хорошо проявляются при низком трении $\xi > 0.5$ (см. рис. 6а, 7, 10), а их формирование для слабо диссипативных сред может быть обусловлено возникновением поперечных мод [48], или возможной синхронизацией взаимных смещений частиц [49]. Следует отметить, что возникающие моды (как «основные», так и «дополнительные») определяются величиной

$$\omega^* \propto \omega = \{\phi^{(2)}/2M\}^{1/2}$$

вне зависимости от параметров ξ и κ , см. рис. 10. Таким образом, для сильно неидеальных систем с малым трением (при $\xi > 0.5$) детальный количественный анализ эволюции функций массопереноса нуждается в дополнительных исследованиях возможно влияния пространственных или иных факторов.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение еще раз подчеркнем, что в данной работе представлены результаты аналитического и численного исследований процессов массопереноса взаимодействующих частиц в статистически

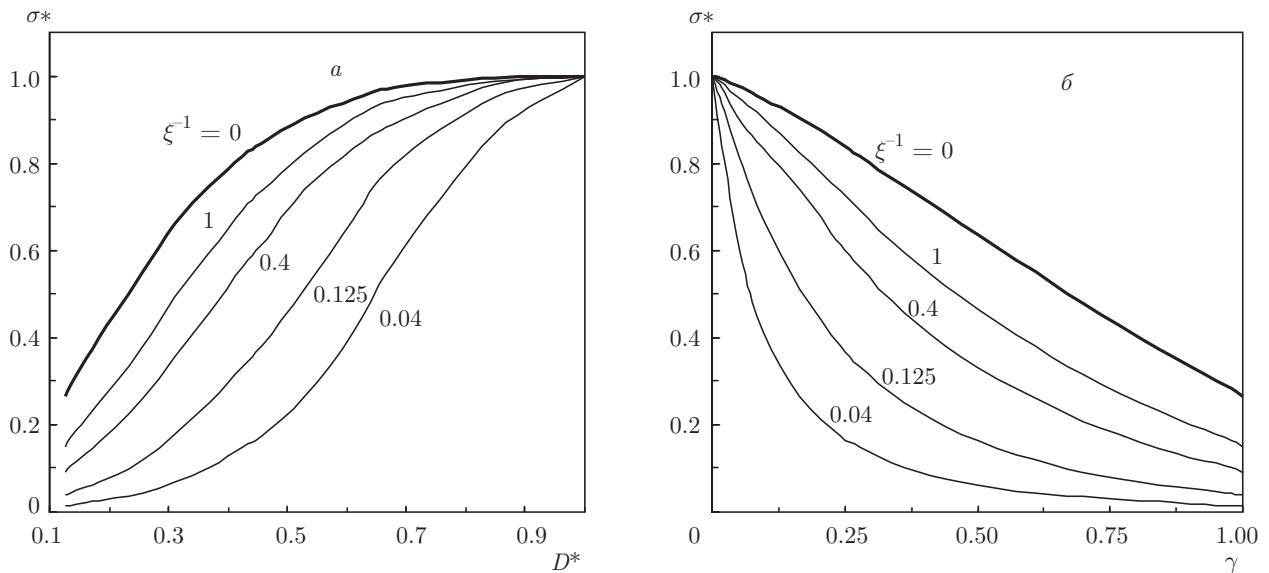


Рис. 9. Иллюстрация зависимости функций $\sigma^* = \sigma\omega^*/(\omega_c^2)$ от коэффициента D^* (а) и от $\gamma = b\Gamma^*/\Gamma_m^*$ (б) для различных значений ξ ; здесь $b = 1$ для трехмерных структур и $b = 3/2$ для двумерных систем

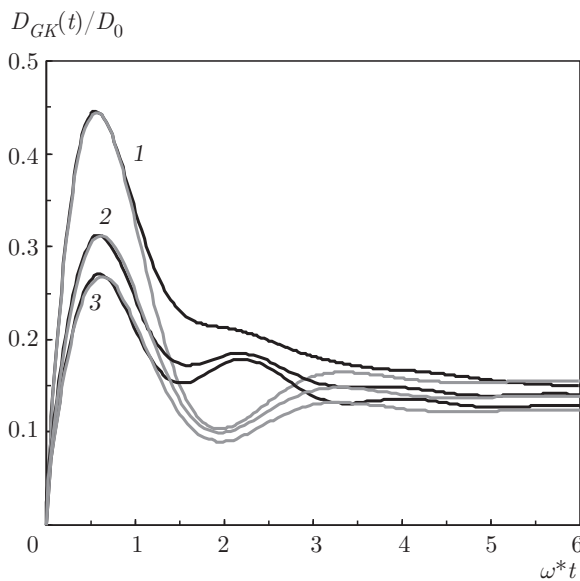


Рис. 10. Функции $D_{GK}(t)/D_0$ для двумерных структур (черные линии) в зависимости от ω^*t при $\Gamma^* \approx 45$ с параметрами $\xi \approx 0.6, \kappa = 4$ (1); $\xi = 1, \kappa = 2$ (2); $\xi \approx 1.2, \kappa = 1$ (3). Серыми линиями обозначены предлагаемые аппроксимации

равновесных неидеальных средах. Расчеты выполнялись для частиц, взаимодействующих с экранированным кулоновским потенциалом, в широком диапазоне параметров, соответствующих условиям экспериментов в лабораторной пылевой плазме. Основ-

ное внимание уделялось двумерным неидеальным системам.

Предложена новая аналитическая модель для анализа процессов массопереноса в неидеальных жидкостных системах. Предлагаемая модель учитывает временные флуктуации электрического поля за счет теплового движения взаимодействующих частиц и позволяет качественно описывать эволюцию функций массопереноса, включая динамику перехода между баллистическим и диффузионным режимами, как для двумерных, так и для трехмерных систем взаимодействующих частиц. Наибольшее согласие с аналитической моделью наблюдалось для сильно диссипативных систем ($\xi < 0.2$). В случае систем с малым трением ($\xi > 0.5$) количественный анализ эволюции функций массопереноса нуждается в дополнительных исследованиях возможного влияния пространственных, или иных факторов.

Результаты настоящей работы могут быть легко обобщены для систем с широким кругом изотропных парных потенциалов и будут полезны для экспериментального и теоретического анализа процессов массопереноса на физически малых временах, не достаточных для описания движения частиц в рамках макроскопической кинетики, а также для разработки новых и развития существующих методов диагностики неидеальных систем (таких, как пылевая плазма, биологические и медицинские растворы, полимеры и другие коллоидные системы).

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты №№ 16-08-00594, 15-32-21159), а также в рамках Программы Президиума РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. С. Ваулина, О. Ф. Петров, В. Е. Фортов, А. Г. Храпак, С. А. Храпак, *Пылевая плазма (эксперимент и теория)*, Наука, Москва (2009).
2. *Complex and Dusty Plasmas*, ed. by V. E. Fortov and G. E. Morfill, CRC Press (2010).
3. A. Ivlev, G. Morfill, H. Lowen, and C. P. Royall, *Complex Plasmas and Colloidal Dispersions: Particle-Resolved Studies of Classical Liquids and Solids*, World Scientific, Singapore (2012).
4. *Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy*, ed. by H. Z. Cummins and E. R. Pike, Plenum, New York (1974).
5. B. Pullman, *Intermolecular Interactions: From Diatomics to Biopolymers*, Wiley Interscience, Chichester (1978).
6. А. А. Овчинников, С. Ф. Тимашев, А. А. Бельий, *Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов*, Химия, Москва (1986).
7. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Наука, Ленинград (1975).
8. S. Chandrasekhar, *Rev. Mod. Phys.* **15**(1), 1 (1943).
9. *Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy*, ed. by H. Z. Cummins and E. R. Pike, Plenum, New York (1974).
10. R. Kubo, *Science* **233**, 330 (1986).
11. N. H. March and M. P. Tosi, *Introduction to Liquid State Physics*, World Scientific, Oxford (1995).
12. R. Balescu, *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Wiley Interscience, Chichester (1975).
13. F. C. MacKintosh and C. F. Schmidt, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **4**, 300 (1999).
14. C. Tischer, S. Altmann, S. Fisinger, J. K. H. Hörber, E. H. K. Stelzer, and E.-L. Florin, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3878 (2001).
15. S. Jeney, E. H. K. Stelzer, H. Grubmüller, and E.-L. Florin, *Chem. Phys. Chem.* **5**, 1150 (2004).
16. B. Lukić et al., *Phys. Rev. Lett.* **95**, 160601 (2005).
17. T. Li et al., *Science* **328**, 1673 (2010).
18. R. Huang, I. Chavez, K. M. Taute et al., *Nat. Phys.* **7**, 576 (2011).
19. P. N. Pusey, *Science* **332**, 802 (2011).
20. О. С. Ваулина, К. Г. Адамович, *ЖЭТФ* **133**, 1091 (2008).
21. О. С. Ваулина, К. Г. Адамович, О. Ф. Петров, В. Е. Фортов, *ЖЭТФ* **134**, 367 (2008).
22. O. S. Vaulina, E. A. Lisin, A. V. Gavrikov, O. F. Petrov, V. E. Fortov, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 035003 (2009).
23. B. Liu and J. Goree, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 055003 (2008).
24. W. T. Juan and L. I., *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3073 (1998).
25. O. S. Vaulina and I. E. Drangevski, *Physica Scripta T* **73**, 577 (2006).
26. O. S. Vaulina and S. V. Vladimirov, *Phys. Plasmas* **9**, 835 (2002).
27. S. A. Khrapak, O. S. Vaulina, and G. E. Morfill, *Phys. Plas.* **19**, 034503 (2012).
28. O. S. Vaulina, X. G. Koss, Yu. V. Khrustalyov, O. F. Petrov, and V. E. Fortov, *Europhys. Lett.* **89**, 35001 (2010).
29. O. S. Vaulina, X. G. Koss, Yu. V. Khrustalyov, O. F. Petrov, and V. E. Fortov, *Phys. Rev. E* **82**, 056411 (2010).
30. O. S. Vaulina and X. G. Koss, *Phys. Rev. E* **92**, 042155 (2015).
31. S. Hamaguchi, R. T. Farouki, and D. H. E. Dubin, *Phys. Rev. E* **56**, 4671 (1997).
32. O. S. Vaulina, X. G. Adamovich, and S. V. Vladimirov, *Physica Scripta* **79**, 035501 (2009).
33. О. С. Ваулина, Е. А. Лисин, А. В. Гавриков, О. Ф. Петров, В. Е. Фортов, *ЖЭТФ* **137**, 751 (2010).
34. O. S. Vaulina, S. A. Khrapak, O. F. Petrov et al., *Phys. Rev. E* **60**, 5959 (1999).
35. R. A. Quinn and J. Goree, *Phys. Rev. E* **61**, 3033 (2000).
36. О. С. Ваулина, А. П. Нефедов, О. Ф. Петров, В. Е. Фортов, *ЖЭТФ* **118**, 1319 (2000).
37. В. Е. Фортов, О. Ф. Петров, О. С. Ваулина, К. Г. Косс, *Письма в ЖЭТФ* **97**, 366 (2013).
38. Д. В. Сивухин, *Общий курс физики*, Т. III, Электрчество, Наука, Москва (1977).

39. I. E. Tamm, *Fundamentals of the Theory of Electricity*, Mir Publ., Moscow (1979).
40. H. Totsuji, M. S. Liman, C. Totsuji, and K. Tsuruta, *Phys. Rev. E* **70**, 016405 (2004).
41. P. Hartmann, G. J. Kalman, Z. Donko, and K. Kutasi, *Phys. Rev. E* **72**, 026409 (2005).
42. P. Hartmann, G. J. Kalman, and Z. Donko, *J. Phys. A* **39**, 4485 (2006).
43. S. A. Khrapak, A. G. Khrapak, A. V. Ivlev, and H. M. Thomas, *Phys. Plasmas* **21**, 123705 (2014).
44. S. A. Khrapak, N. P. Kryuchkov, S. O. Yurchenko, A. V. Ivlev, and H. M. Thomas, *J. Chem. Phys.* **142**, 194903 (2015).
45. Y. Rosenfeld, *Phys. Rev. E* **62**, 7524 (2000).
46. R. T. Farouki and S. Hamaguchi, *J. Chem. Phys.* **101**, 9885 (1994).
47. О. С. Ваулина, *Физика плазмы*, в печати (2016).
48. H. Ohta and S. Hamaguchi, *Phys. Plasmas* **7**, 4506 (2000).
49. X. H. Zheng and J. C. Earnshaw, *Advances in Dusty Plasma*, ed. by P. K. Shukla, D. A. Mendis, and T. Desai, World Scientific Publishing Co., World Scientific, Singapore (1997), p. 188.