УДК 532.72: 533.72

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИИ В ГАЗАХ И ЖИДКОСТЯХ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Харламов Г.В., Жилкин С.В.

Новосибирский Государственный Технический Университет, Новосибирск, Россия

АННОТАЦИЯ

Приведены результаты расчетов автокорреляционных функций скорости и коэффициентов самодиффузии в леннард-джонсовских молекулярных системах в широком диапазоне плотности и температуры методом молекулярной динамики. Установлена универсальная зависимость коэффициентов самодиффузии от плотности для однородных систем. Обнаружены и исследованы различные гетерофазные структуры: кластеры и нанокапли в газе, нанопузырьки в жидкости, расслоение системы на слой жидкости и слой пара. Коэффициенты самодиффузии в таких системах отклоняются от найденной универсальной зависимости для однородной системы. При этом может наблюдаться аномальное увеличение коэффициента самодиффузии при увеличении плотности системы.

Автокорреляционные функции скорости молекул имеют сложный вид и характеризуют механизмы диффузии, как в однородных, так и в гетерофазных молекулярных системах.

ВВЕДЕНИЕ

Метод молекулярной динамики является очень эффективным для расчетов коэффициентов диффузии в жидкостях. В последнее время стало возможным применение этого метода для расчетов коэффициентов диффузии в разреженных газах. Основным «приближением» метода является задание потенциала взаимодействия между молекулами. Наиболее удачной моделью потенциала реальной жидкости или газа является потенциал Леннард-Джонса 12-6. С использованием этого потенциала был выполнен ряд работ по моделированию диффузии в плотных газах и жидкостях методом молекулярной динамики [1-6]. В этих работах исследуются однокомпонентные и многокомпонентные системы и рассчитываются коэффициенты самодиффузии и коэффициенты диффузии в бинарных системах. Однако все эти расчеты были проведены в области однородности системы, т.е. в области параметров (температуры и плотности), в которой отсутствует фазовый переход пар – жидкость. В то же время хорошо известно, что в леннард-джонсовских системах Может происходить такой переход и, в зависимости от параметров, могут возникать различные структуры, например, нанокапли в газе и нанопузырьки в жидкости. Эти структуры могут существенно повлиять на коэффициенты диффузии в таких системах. Однако в предыдущих работах на это уделялось мало внимания. Целью данной работы является исследование самодиффузии в леннард-джонсовских системах в условиях фазового перехода пар-жидкость. Для этого необходимо моделировать процесс самодиффузии в широком диапазоне изменения плотности и температуры молекулярной системы. Установить, какие структуры и при каких параметрах возникают в системе, и рассчитать коэффициенты самодиффузии. Проанализировав полученные данные, необходимо понять, как влияет фазовый переход пар – жидкость на коэффициенты самодиффузии.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Все расчеты проводились в однокомпонентной системе частиц, взаимодействующих посредством потенциала Леннард-Джонса, обрезанного при $r = 4.5\sigma_0$ и, затем, плавно зануленным кубическим сплайном при $r = 5\sigma_0$:

© Харламов Г.В., Жилкин С.В.

$$U(r) = 4\varepsilon\left(\frac{\sigma_0^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma_0^{6}}{r^{6}}\right),\ r \le 4.5\,\sigma_0,$$

$$U(r) = a(r - 5\sigma_0)^2 + b(r - 5\sigma_0)^3,\ 4.5\sigma_0 \le r \le 5\sigma_0. \quad (1)$$

σ_0 и ε - параметры потенциала, имеющие смысл диаметра атома или молекулы и глубины потенциальной ямы.

Ячейка моделирования была выбрана в форме куба с периодическими граничными условиями.

Все расчеты проводились в безразмерных единицах: расстояние - $r = r^*/\sigma_0$, температура - $T = kT^*/\varepsilon$, энергия - $U = U^*/\varepsilon$, плотность - $\rho = \rho^* \sigma_0^3$, время - $t = t^*/\sigma_0 (\varepsilon/m_0)^{1/2}$. Здесь m_0 - масса молекулы. Переменные, отмеченные «звездочкой», являются размерными. Во время расчета постоянными оставались объём, температура и количество частиц (*NVT* ансамбль). Для интегрирования уравнений движения использовался алгоритм Верле с шагом $\Delta t = 0.001$.

Автокорреляционная функция скорости частиц (АКФС) F(t) вычислялась по формуле:

$$F(t) = \langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t) \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \vec{v}_i(0) \cdot \vec{v}_i(t). \quad (2)$$

Здесь n – общее количество частиц в ячейке, $v(t)$ – скорость частицы в момент времени t. Процедура расчета АКФС по формуле (2) повторялась многократно за время расчета. Затем полученные результаты усреднялись. Число усреднений для одной точки АКФС достигало 1350000 – 13500000.

Коэффициент самодиффузии D вычислялся по формуле Грина-Кубо:

$$D = \frac{1}{3}\int_0^{\infty} F(t)\,dt. \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В области низких плотностей (ρ = 3.42 10^{-5} – 3.48 10^{-2}) и высоких температур (T = 1 – 4) система состояла из однородного газа. АКФС такого газа были экспоненциальными, а коэффициенты самодиффузии были близки к теоретическим коэффициентам, рассчитанным согласно кинетической теории для разреженных газов Больцмана – Чепмена – Энскога по формуле

$$D_0 = \frac{3\sqrt{\pi m_0 kT}}{8 m_0 \rho \pi \sigma_0^2 \Omega^{(1,1)*}}. \quad (4)$$

Здесь $\Omega^{(1,1)*}$ так называемые приведенные омега-интегралы, численные значения которых приведены в книге [7].

Фазовый переход в таких системах наблюдался при плотности ρ = 3.48 10^{-2} и температуре T = 0.75. Данная система состоит из множества кластеров и нанокапель, движущихся в газе (Рис. 1). АКФС такой системы состоит из резкого этапа начальной релаксации и дальнейшего экспоненциального спада (Рис. 2).

Для объяснения сложной формы данной АКФС в алгоритм программы для каждой частицы был введён параметр Nb_i, указывающий количество частиц, находящихся на расстоянии $r < 1.5\ \sigma_0$ от i-ой частицы. Данный параметр показывает количество ближайших соседей, то есть степень погруженности частицы в каплю. Следовательно, появляется возможность считать АКФС только для частиц с конкретным параметром Nb, например, отдельно для частиц внутри капли, на поверхности капли, в газе. В результате было сделано три расчета АКФС для частиц с Nb ≤ 2, Nb ≤ 4 и Nb ≤ 6.

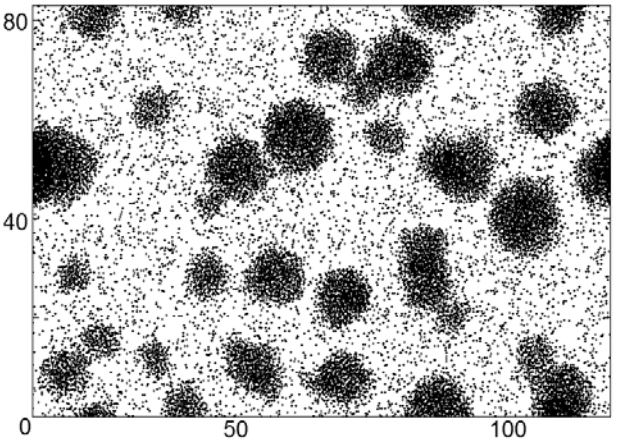

Рис.1 Положение частиц в ячейке при ρ = 3.48 10^{-2} и T = 0.75.

На Рис. 2 видно, что при включении в расчет более погруженных частиц, начальный неэкспоненциальный спад АКФС увеличивается, из чего можно заключить, что он соответствует релаксации скорости частиц внутри нанокапелек, в то время как экспоненциальный спад соответствует релаксации скорости частиц в газе.

В области средних плотностей системы (ρ = 0.1 – 0.61) были обнаружены эффекты расслоения системы на пар и жидкость, а так же образования пузырьков пара, окруженных жидкостью.

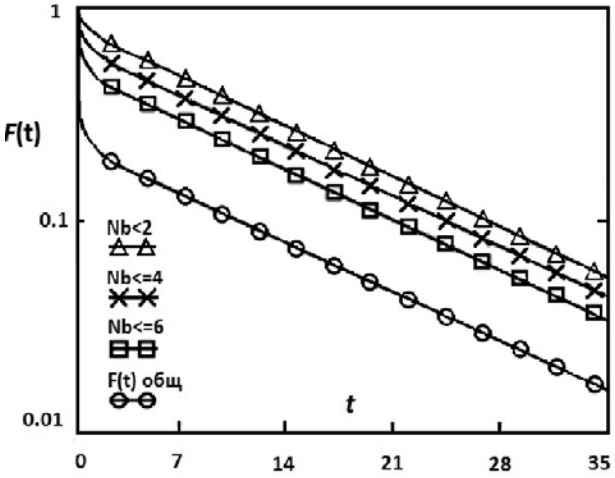

Рис.2 АКФС частиц с различным параметром Nb в системе $\rho = 3.48\ 10^{-2}$, T = 0.75.

На Рис. 3 видно, что система расслоилась на два слоя, и образовалась плоская граница раздела двух сред: пара и жидкости. При этом уменьшение температуры приводит лишь к уменьшению частиц, находящихся в состоянии пара.

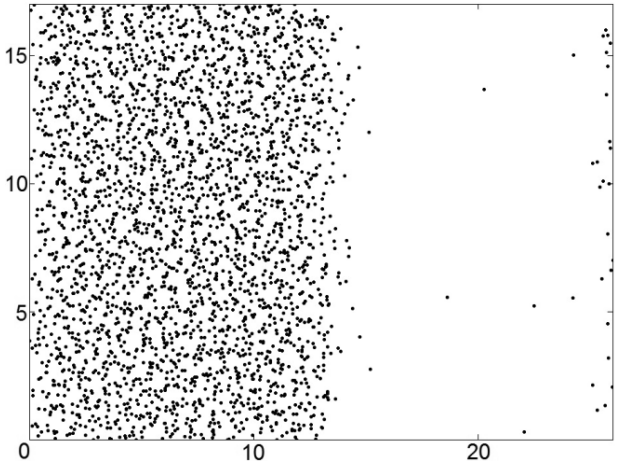

Рис.3 Положение частиц в ячейке при $\rho = 0.4$ и T = 0.75.

К иному результату приводит увеличение плотности. На Рис. 4 видно, что граница раздела двух сред стала сферической, таким образом, вся система теперь состоит из жидкости, заключающей в себе пузырек пара. Уменьшение температуры такой системы так же как в предыдущем случае не влияет на форму границы раздела сред, а влияет лишь на количество частиц пара.

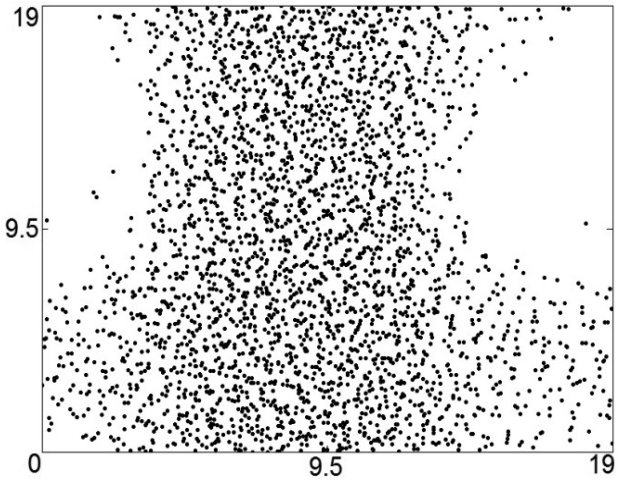

Рис.4 Положение частиц в ячейке $\rho = 0.44$, T = 0.75.

Дальнейшее увеличение плотности приводит лишь к уменьшению пузырька пара вплоть до его полного исчезновения. В этом случае мы имеем дело с однородной жидкостью, АКФС которой хорошо известна и исследована [6].

На основании полученных данных можно сделать вывод, что леннард-джонсовская система может находиться в четырех различных состояниях в зависимости от плотности и температуры:

1. Однородная система наблюдается при низкой и высокой плотности системы или при высокой температуре ($T \geq 2$);
2. Кластеры и нанокапельки, окруженные паром (Рис. 1);
3. Расслоение системы и образование плоской границы раздела двух сред (Рис. 3);
4. Образование нанопузырьков пара, погруженных в жидкость (Рис. 4).

Расчеты коэффициентов самодиффузии показали, что диффузия происходит быстрее в системе 4 ($\rho = 0.44$ с пузырьком пара) по сравнению с системой 3 ($\rho = 0.4$ с плоской границей раздела сред), несмотря на то, что общая плотность в системе 3 ниже, чем в системе 4. Это связано с тем, что эффективная плотность части среды, в которой преимущественно проходит диффузия, выше в системе 3, т.е. плотность жидкости в системе 3 больше чем в системе 4, несмотря на обратное соотношение общих плотностей систем.

Все результаты расчетов коэффициентов самодиффузии представлены на Рис. 5.

Данные молекулярно-динамических расчетов, обозначенные как D_{md}, нормировались на теоретический коэффициент D_0, рассчитанный

по формуле (4). В результате такого сравнения было обнаружено, что зависимость величины D_{md}/D_0 от плотности для всех систем с однородной средой может быть аппроксимирована универсальной кривой при любой температуре (отклонение от кривой не более 3%):

$$f_d(\rho) = 1 - 0.504\,\rho + 0.108\,\rho^2 - 0.378\,\rho^3 . \quad (5)$$

Полученная универсальная зависимость также представлена на Рис. 5. На графике так же присутствуют точки, для которых среда не является однородной ($T \le 1$), все они сильно отклоняются от универсальной зависимости. Однако если рассчитать эффективную плотность части системы, в которой преимущественно происходит диффузия и сопоставить эту плотность соответствующим коэффициентам D_{md}/D_0, то точки приближаются к данной универсальной кривой.

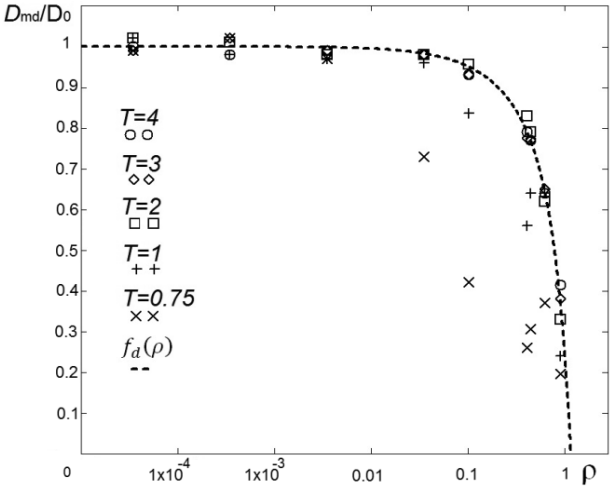

Рис.5 Универсальная зависимость величины D_{md}/D_0 от плотности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены расчеты коэффициентов самодиффузии в леннард-джонсовских системах в широком диапазоне плотностей и температур. Обнаружены и исследованы различные структуры систем с фазовым переходом пар-жидкость. Обнаружено аномальное возрастание коэффициента самодиффузии при увеличении плотности системы, связанное с изменением структуры системы пар-жидкость. Дано объяснение сложному характеру АКФС в системах с фазовым переходом. Получена универсальная зависимость отношения молекулярно-динамических коэффициентов самодиффузии к теоретическим от плотности для однородных систем. Показано сильное отклонение от данной зависимости коэффициентов самодиффузии для систем с фазовым переходом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Meier K., Laesecke A., Kabelac S. Transport coefficients of the Lennard-Jones model fluid. II Self-diffusion // J. Chem . Phys. 2004. Vol. 121. 9526.
2. Heyes D.M. Transport coefficients of Lennard-Jones Fluids: A molecular-dynamics and effective-hard-sphere treatment // Phys. Rev. B 1988. Vol. 37. № 10. P. 5677 – 5696.
3. Liu H., Silva C.M., Macedo E.A. Unified approach to the self-diffusion coefficients of dense fluids over wide ranges of temperature and pressure - hard-sphere, square-well, Lennard-Jones and real substances // Chemical Engineering Science, 1998. Vol. 53. № 13. P. 2403-2422.
4. Laghaei R., Nasrabad A.E., Eu B.C. Excluded volume in the generic van der Waals equation of state and the self-diffusion coefficient of the Lennard-Jones fluid // J. Chem . Phys. 2006. Vol. 124. 154502.
5. Dyer K.M., Pettitt B. M., Stell G.. Systematic investigation of theories of transport in the Lennard-Jones fluid // J. Chem . Phys. 2007. Vol. 126. 034502.
6. Yamaguchi T., Kimura Y., Hirota N. Molecular dynamics simulation of solute diffusion in Lennard-Jones fluids // Molecular Physics. 1998. Vol. 94. № 3. P. 527-537.
7. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Ч. Молекулярная теория газов и жидкостей. Москва: Издательство иностранной литературы, 1954. 929 с.

   Hirschfelder J.O., Curtiss C.E., Bird R.B. Molecular theory of gases and liquids. Wiley, New York, 1964. Русский перевод: