

УДК 533.77

Исследование диффузии леннард-джонсовских частиц в условиях фазового перехода методом молекулярной динамики

С.В. Жилкин, Г.В. Харламов*

Новосибирский государственный технический университет
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20

Поступила в редакцию 13.05.2014 г.

Выполнены расчеты коэффициентов диффузии леннард-джонсовского газа в широком диапазоне плотности и температуры. Найдена универсальная зависимость коэффициентов диффузии от плотности для однородных систем. Обнаружено отклонение от этой зависимости в условиях фазового перехода «пар—жидкость». Проанализировано и дано объяснение двух этапов релаксации автокорреляционной функции скорости системы в условиях фазового перехода.

Ключевые слова: коэффициент диффузии, потенциал Леннарда-Джонса, фазовый переход, автокорреляционная функция скорости; diffusion coefficient, Lennard-Jones potential, phase transition, autocorrelation function of the velocity.

Введение

Исследование физических процессов, протекающих при образовании кластеров и капелек в пересыщенном паре, а также пузырьков в жидкости, является важной задачей современной физики газов и жидкостей. Эти процессы активно изучаются в физике атмосферных аэрозолей [1]. Одним из таких процессов является молекулярная диффузия, которая может влиять на скорости нуклеации при образовании аэрозольных частиц или пузырьков пара в жидкостях. Эффективными методами изучения диффузии в газах и жидкостях являются методы прямого численного моделирования: метод молекулярной динамики и метод Монте-Карло.

Исследование диффузии в газах и жидкостях методами прямого численного моделирования представляет как теоретический, так и практический интерес. С одной стороны, это дает возможность проверить теории и гипотезы, которые используются в физике жидкостей и газов, с другой — позволяет получить новую информацию о механизмах диффузии в условиях фазового перехода «пар—жидкость». Такая информация важна для изучения явлений, происходящих в процессе получения наночастиц в пересыщенном паре путем конденсации.

Метод молекулярной динамики давно применяется для расчетов коэффициентов диффузии в плотных газах и жидкостях. Много работ выполнено с использованием потенциала Леннарда-Джонса (12-6) [2–6]. Однако в указанных работах мало внимания уделено области фазовых переходов

«пар—жидкость». В этой области возможно образование малых капель жидкости в паре и пузырьков пара в жидкости, которые повлияют на коэффициент диффузии молекул в системе.

В настоящей статье методом молекулярной динамики исследовалась система, состоящая из одинаковых молекул. Потенциалом взаимодействия был выбран потенциал Леннарда-Джонса (12-6). Рассчитывались автокорреляционные функции скорости и коэффициенты самодиффузии частиц в широком диапазоне изменения плотности и температуры системы. Особое внимание было уделено расчетам автокорреляционной функции скорости (АКФС) частиц в условиях фазового перехода «пар—жидкость».

Методика расчета

Для расчетов использовалась ячейка в форме параллелепипеда или куба с периодическими граничными условиями. В зависимости от необходимой плотности выбирались размеры ячейки и количество помещенных в нее частиц (от 3000 до 40000). Потенциал взаимодействия

$$U(r) = 4\epsilon \left(\frac{\sigma_0^{12}}{r} - \frac{\sigma_0^6}{r} \right), \quad r \leq 4,5\sigma_0,$$

$$U(r) = a(r - 5\sigma_0)^2 + b(r - 5\sigma_0)^3, \quad 4,5\sigma_0 \leq r \leq 5\sigma_0, \quad (1)$$

где a и b — константы сплайна; σ_0 и ϵ — параметры потенциала, имеющие смысл диаметра атома или молекулы и глубины потенциальной ямы. Для оптимизации алгоритма расчета потенциал был обрезан сплайном на расстоянии $r = 4,5$. Видно, что частицы не взаимодействуют, если расстояние между

* Сергей Вадимович Жилкин (ZhilkinSergey@yandex.ru);
Георгий Владимирович Харламов (g_kharlamov@ngs.ru).

ними превышает $5\sigma_0$. Исходя из этих соображений, ячейку разбивали на зоны — одинаковые кубические ячейки размером $5\sigma_0$. Взаимодействие считалось только между частицами, находящимися в соседних зонах. Такой способ значительно сокращает время работы компьютерной программы.

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 $t = t^*/\sigma_0(\varepsilon/m_0)^{1/2}$ (m_0 — масса молекулы). Переменные, отмеченные «звездочкой», являются размерными. Во время расчета постоянными оставались количество частиц, объем и температура (NVT -ансамбль). Использовался стандартный метод молекулярной динамики. Решалась система n уравнений Ньютона. Для интегрирования уравнений движения использовался метод численного интегрирования Верле с шагом $\Delta t = 0,001$. Средняя температура системы считалась как $T_{sr} = \frac{2E_k}{3n}$, где n — количество час-

тиц; $E_k = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{mV_i^2}{2}$ — кинетическая энергия всех частиц. После нескольких шагов программы компоненты скорости каждой частицы V_x , V_y и V_z умножались на коэффициент $\sqrt{\frac{T}{T_{sr}}}$, где T — заданная температура системы.

Автокорреляционная функция скорости частиц $F(t)$ вычислялась по формуле

$$F(t) = \langle v(0)v(t) \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n v_i(0)v_i(t) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [v_{ix}(0)v_{ix}(t) + v_{iy}(0)v_{iy}(t) + v_{iz}(0)v_{iz}(t)]. \quad (2)$$

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:

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

Автокорреляционная функция скорости частиц в системах низкой плотности

Расчеты показали, что АКФС в системах низкой плотности ($\rho = 3,42 \cdot 10^{-5} - 3,48 \cdot 10^{-2}$) имеет экспоненциальный характер. Однако при плотности $\rho = 3,48 \cdot 10^{-2}$ и температуре $T = 0,75$ наблюдался фазовый переход «пар–жидкость». По положению

частиц в ячейке видно, что в системе образуются нанок капельки (рис. 1).

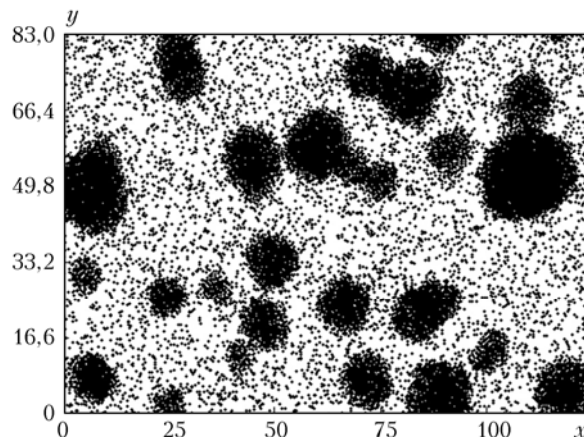


Рис. 1. Положение частиц в ячейке при $T = 0,75$, $\rho = 3,48 \cdot 10^{-2}$

Автокорреляционная функция скорости такой системы состоит из резкого начального спада, соответствующего движению частиц внутри капели, и дальнейшего экспоненциального спада, соответствующего частицам пара, окружающего нанок капельку. Чтобы убедиться в справедливости данного утверждения, были проведены расчеты АКФС для частиц, имеющих различное количество соседей Nb в ближайшей координационной сфере (на расстоянии $\leq 1,5$). Благодаря этому параметру можно определить, находится ли частица в капле и насколько она погружена в нее. Например, если параметр Nb какой-либо n -й частицы равен 2 (т.е. две соседние частицы находятся на расстоянии $\leq 1,5$ от i -й), то мы делаем вывод, что n -я частица находится близко к капле либо на ее поверхности. Если параметр $Nb \geq 4$, то частица глубоко погружена в каплю. На рис. 2 представлены три АКФС, соответствующие частицам с параметром $Nb \leq 2, 4, 6$, и общая АКФС для всех частиц.

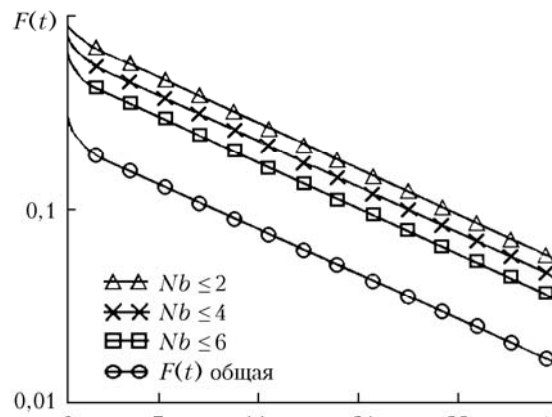


Рис. 2. АКФС частиц с $Nb \leq 2, 4, 6$; $\rho = 3,48 \cdot 10^{-2}$

Видно, что при включении в АКФС все более погруженных в капли частиц начальный резкий спад становится всё более выраженным. Можно

Плотность системы	Температура	Коэффициент диффузии D_{MD}	D_{MD}/D_0
0,4	4	0,947	0,79
	3	0,748	0,775
	2	0,580	0,83
	1	0,206	0,56
	0,75	0,0715	0,26
0,437	4	0,842	0,77
	3	0,682	0,77
	2	0,503	0,79
	1	0,216	0,64
	0,75	0,0774	0,307
0,61	4	0,505	0,64
	3	0,409	0,65
	2	0,281	0,62
	1	0,155	0,64
	0,75	0,0669	0,37
0,888	4	0,224	0,415
	3	0,165	0,38
	2	0,103	0,33
	1	0,040	0,241
	0,75	0,0243	0,196
	0,6	0,016	0,163
	0,9	0,032	0,215
	1,1	0,046	0,253

утверждать, что экспоненциальный хвост АКФС соответствует именно тем частицам, которые находятся в состоянии пара, а резкий начальный спад соответствует частицам, находящимся в состоянии жидкости.

Стоит отметить, что при длительных временах расчета все нанок капельки собираются в одну каплю, окруженную паром.

Автокорреляционная функция скорости частиц в системах средней плотности

При плотности $\rho = 0,1$ и высокой температуре $T = 2, 3$ и 4 наблюдается экспоненциальный характер АКФС, как и в системах низких плотностей. При более низких температурах в системе с $\rho = 0,1$ отмечался фазовый переход с образованием нанок капель и последующим их соединением в одну каплю. АКФС такой системы была исследована выше.

Для АКФС систем с $\rho = 0,4 \div 0,61$ при $T = 2, 3$ и 4 характерны показательные хвосты $\sim t^{-3/2}$. Наличие подобного хвоста для леннард-джонсовской системы впервые обнаружено в работе [7] и хорошо объясняется теорией связанных мод [8]. При $T \leq 1$ в данных системах наблюдались явления возникновения пузырьков пара и расщепления системы. При $T = 0,75$ в этом диапазоне плотностей наблюдалось аномальное возрастание коэффициента самодиффузии с ростом средней плотности (табл. 1).

Таблица 1

Коэффициенты самодиффузии, рассчитанные методом молекулярной динамики

Плотность системы	Температура	Коэффициент диффузии D_{MD}	D_{MD}/D_0
$3,42 \cdot 10^{-5}$	4	$1,40 \cdot 10^4$	1,00
	3	$1,12 \cdot 10^4$	0,99
	2	$8,34 \cdot 10^3$	1,02
	1	$4,40 \cdot 10^3$	1,02
	0,75	$3,17 \cdot 10^3$	0,99
$3,43 \cdot 10^{-4}$	4	$1,37 \cdot 10^3$	0,98
	3	$1,15 \cdot 10^3$	1,02
	2	$0,818 \cdot 10^3$	1,01
	1	$0,422 \cdot 10^3$	0,98
	0,75	$0,327 \cdot 10^3$	1,02
$3,47 \cdot 10^{-3}$	4	136,95	0,99
	3	110	0,99
	2	79	0,98
	1	41,1	0,97
	0,75	30,81	0,97
$3,48 \cdot 10^{-2}$	4	13,5	0,98
	3	10,9	0,98
	2	7,87	0,98
	1	4,07	0,96
	0,75	2,308	0,73
0,1	4	4,44	0,93
	3	3,59	0,93
	2	2,66	0,956
	1	1,23	0,836
	0,75	0,463	0,421

Так, в численном эксперименте со средней плотностью $0,44$ появлялся пузырек пара, в котором практически отсутствовали частицы. Коэффициент диффузии в этой системе оказался выше, чем в системе частиц со средней плотностью $0,4$, в которой частицы собрались в слой жидкости в одной части ячейки. Это связано с тем, что образование в системе пузырька пара приводит к меньшему давлению в остальной части ячейки и тем самым обеспечивает меньшую плотность среды, чем в плоском слое жидкости.

Для систем высокой плотности характерны резкий спад АКФС и дальнейший колебательный характер АКФС в отрицательной области. Подобные АКФС соответствуют частицам в жидком состоянии и были исследованы ранее во многих работах, например в [9].

Коэффициенты самодиффузии

Коэффициенты самодиффузии, рассчитанные методом молекулярной динамики, приведены в табл. 1. На рис. 3 представлено отношение коэффициентов самодиффузии D_{md} , рассчитанных методом молекулярной динамики, к коэффициентам D_0 , рассчитанным по теории Больцмана по формуле [7]:

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

Здесь $\Omega^{(1,1)*}$ — так называемые приведенные омега-интегралы, численные значения которых можно найти в [10]. Видно, что при низких плотностях

теоретический и молекулярно-динамический расчеты дают схожие результаты, т.е. отношение коэффициентов самодиффузии D_{md}/D_0 колеблется вблизи единицы.

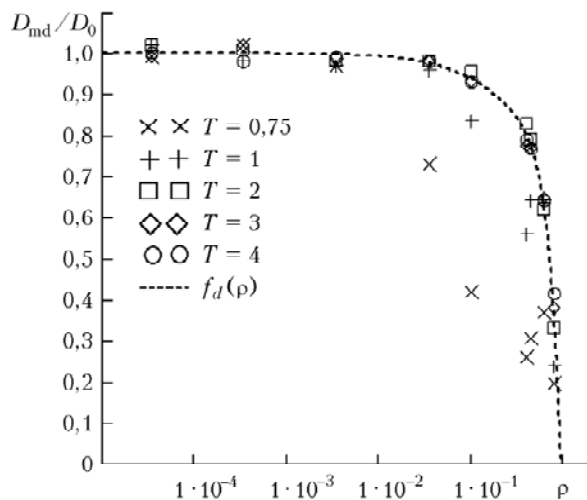


Рис. 3. Зависимости коэффициентов D_{md}/D_0 от плотности при различных температурах

Было замечено, что для однородных систем, которые наблюдаются в расчетах при $T = 2, 3$ и 4 , результаты расчетов ложатся на одну кривую, которую можно аппроксимировать функцией

$$f_d(\rho) = 1 - 0,504\rho + 0,108\rho^2 - 0,378\rho^3. \quad (5)$$

Эта зависимость показана штриховой линией (см. рис. 3). Отклонения от полученной универсальной зависимости для $T = 2, 3$, и 4 не превысили 3%. При этом исключались результаты для плотной среды (жидкости) при $\rho = 0,888$. Температурная зависимость коэффициента диффузии в жидкостях имеет более сложный характер и будет рассмотрена в отдельной статье. При низких температурах наблюдаются более значительные отклонения от формулы (5) из-за эффектов неоднородности среды.

Таким образом, если значения коэффициента диффузии существенно меньше предсказанных зависимостью (5), то вероятнее всего в системе образовались капельки жидкости. Если же наблюдается рост коэффициента самодиффузии с увеличением плотности, то скорее всего система представляет собой пузырьки пара в жидкости.

Используя полученную универсальную зависимость $f_d(\rho)$ и таблицу значений D_0 , можно с высокой точностью вычислить D_{md} для любых молекул, взаимодействие которых хорошо описывается потенциалом Леннарда-Джонса (12-6).

Сравнение с экспериментом

В табл. 2 представлены экспериментальные значения коэффициента самодиффузии D_{exp} атомов аргона при различных давлениях и температурах. Видно, что коэффициенты, полученные с помощью метода молекулярной динамики, отклоняются от

экспериментальных не более чем на 5%. Значения параметров потенциала Леннарда-Джонса ϵ и σ_0 были найдены по коэффициенту вязкости газа и равны соответственно 124 К и 3,418Å [11].

Таблица 2

Экспериментальные значения коэффициентов самодиффузии атомов аргона

P , МПа	T	T , К	D_{exp} , 10^{-4} м ² /с	D_{md} , 10^{-4} м ² /с
0,1	0,72	90	0,0180 [12]	0,0181
0,1	2,38	295	0,179 [13]	0,179
19,4	2,6	322,4	0,000950 [14]	0,000993
29,1	2,6	322,4	0,000659 [14]	0,000659

Заключение

Проведенные нами расчеты показали, что метод молекулярной динамики может успешно применяться для расчетов коэффициентов диффузии не только в жидкостях, но и в разреженных газах. Нам удалось обнаружить универсальную зависимость коэффициента самодиффузии от плотности для однородных систем, что, по-видимому, является проявлением принципа соответственных состояний. Что касается коэффициентов диффузии в условиях фазового перехода, то они будут сильно зависеть от структуры среды, т.е. от количества и размеров капелек и пузырьков в этих условиях. Однако нами установлено, что появление капелек уменьшает, а пузырьков увеличивает коэффициент самодиффузии по сравнению с однородной средой. Более интересных результатов следует ожидать для смеси двух газов, один из которых находится в условиях фазового перехода «пар–жидкость».

1. Довгалюк Ю.А., Ивлев Л.С. Физика водных и других атмосферных аэрозолей. СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 1998. 322 с.
2. Meier K., Laesecke A., Kabelac S. Transport coefficients of the Lennard-Jones model fluid. II Self-diffusion // J. Chem. Phys. 2004. V. 121, N 19. P. 9526–9535.
3. Heyes D.M. Transport coefficients of Lennard-Jones fluids: A molecular-dynamics and effective-hard-sphere treatment // Phys. Rev. B. 1988. V. 37, N 10. P. 5677–5696.
4. 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 // Chem. Eng. Sci. 1998. V. 53, N 13. P. 2403–2422.
5. 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. V. 124, N 15. P. 154502.
6. Dyer K.M., Pettitt B.M., Stell G. Systematic investigation of theories of transport in the Lennard-Jones fluid // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. 034502.
7. Rahman A. Correlations in the motion of atoms in liquid argon // Phys. Rev. A. 1964. V. 136, N 2. P. A405.
8. Pomeau Y., Resibois P. Time dependent correlation functions and mode-mode coupling theories // Phys. Rep. 1975. V. 19, N 2. P. 63–139.

9. *Yamaguchi T., Kimura Y., Hirota N.* Molecular dynamics simulation of solute diffusion in Lennard-Jones fluids // *Mol. Phys.* 1998. V. 94, N 3. P. 527–537.
10. *Гирифельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Ч.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1954. 929 с.
11. *URL:* http://www.chemway.ru/bd_chem/tbl_mol/tbl_mol_ld_1.php
12. *Winn E.B.* The Temperature Dependence of the Self-Diffusion Coefficients of Argon, Neon, Nitrogen, Oxygen, Carbon Dioxide, and Methane // *Phys. Rev.* 1950. V. 80, N 6. P. 1024–1027.
13. *Hutchinson F.* The self diffusion coefficient of argon // *Phys. Rev.* 1947. V. 72, N 12. P. 1256.
14. *Mifflin R.K., Bennett C.O.* Self Diffusion in Argon to 300 Atmospheres // *J. Chem. Phys.* 1958. V. 29, N 5. P. 975.

***S.V. Zhilkin, G.V. Kharlamov.* Investigation of the diffusion of Lennard-Jones particles in phase transition conditions by the molecular dynamics method.**

In this paper, we have calculated the diffusion coefficients of the Lennard-Jones gas in a wide range of density and temperature. A universal dependence of the diffusion coefficients on the density for homogeneous systems was found. A deviation from this dependence in terms of the vapor – liquid phase transition was obtained. Two relaxation phases of autocorrelation velocity function of the system in terms of the phase transition were analyzed and explained.