

# Самодиффузия в Леннард-Джонсовской системе

Поляченко Юрий, 726

5 июля 2018 г.

# Содержание

<b>1</b>	<b>Введение и постановка задач</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>О численном моделировании в целом</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Физико-математическая модель задачи</b>	<b>5</b>
3.1	Приближения и область применимости . . . . .	5
3.1.1	Обще-физическая модель . . . . .	5
3.1.2	Взаимодействие частиц . . . . .	6
3.2	Граничные условия и обоснование оптимизации . . . . .	7
3.2.1	Обрывание потенциала . . . . .	8
3.2.2	Радиальная функция распределения . . . . .	9
3.2.3	Периодические граничные условия . . . . .	10
3.3	Аналитическая постановка задачи . . . . .	13
3.4	Рельные порядки величин . . . . .	13
3.5	Численная схема решения . . . . .	14
3.5.1	Подводные камни вычислительной математики . . . . .	14
3.5.2	Итоговый выбор . . . . .	16
<b>4</b>	<b>Проверка реализации итоговой модели</b>	<b>16</b>
4.1	Критерии . . . . .	16
4.2	Результаты и выводы . . . . .	17
<b>5</b>	<b>Диффузия</b>	<b>21</b>
5.1	Известная нам теория . . . . .	21
5.2	Проблемы нашей теории . . . . .	22
5.3	Предлагаемые поправки . . . . .	22
5.3.1	$\sigma$ при высоких плотности и температуре . . . . .	22
5.3.2	$\sigma$ при низких плотности и температуре . . . . .	23
5.3.3	Уточнение формулы диффузии . . . . .	23
5.4	Проверка предложенных поправок . . . . .	25
5.4.1	Метод проверки . . . . .	25
5.4.2	Ограничения на исследуемый диапазон параметров . . . . .	27
5.4.3	Результаты численных экспериментов . . . . .	28
<b>6</b>	<b>Источники</b>	<b>42</b>

## 1 Введение и постановка задач

Данная работа посвящена изучению процесса самодиффузии в газе и в частности сравнению предсказаний, даваемых в рамках курса общей физики, с тем, что показывает численный эксперимент. Также на качественном уровне затронуты вопросы, касающиеся корректности применения численных экспериментов в данной области.

Для выполнения поставленных задач был создан пакет программ, позволяющий проследить все этапы эволюции системы частиц, взаимодействующих по потенциалу Леннарда-Джонса. Также были найдены некоторые границы применимости зависимостей, изучаемых в курсе общей физики. Было предложено теоретическое обоснование этих границ применимости и ряд приближений, на основе которых были получены скорректированные версии известных нам зависимостей, которые показали лучшее совпадение с поставленными численными экспериментами.

## 2 О численном моделировании в целом

Как известно, практически все закономерности, изучаемые в рамках нашего курса общей физики в области молекулярной и статистической физики, носят, как показывает эксперимент, лишь качественно-оценочный характер. Если говорить конкретнее, то чаще всего численные зависимости, используемые нами как верные для решения теоретических задач, в реальности, как правило, дают верный порядок величин, но не могут претендовать на численно точное описание процессов.

Такие расхождения эксперимента и теории, как правило, возникают из-за того, что предположения, принятые автором при работе над формулой, при определенных параметрах системы часто перестают выполняться с приемлемой точностью и/или уходят на второй план в сравнении с не учтенными эффектами. Из-за подобных трудностей для адекватного описания большинства систем в различных диапазонах параметров были получены различные виды зависимостей при использовании соответственно различных базовых приближений. Но довольно часто в реальности неочевидно, какую из уже описанных физических моделей можно применить к системе, и есть ли таковая вообще. В связи со всем вышесказанным при описании какой-либо физической системы нам всегда нужно уметь отвечать на 2 главных вопроса

- Какова приемлемая в данном случае физическая модель процесса, и разработано ли уже её математическое описание?

- Если математическое описание есть, то какова погрешность даваемых предсказаний, и устраивает ли она нас?

Проблема в том, что единственным действительно надежным «судьей» для ответа на первый вопрос, а точнее для проверки корректности ответа, данного нами, является эксперимент. Иногда, особенно в современной науке, некоторые эксперименты для проверки новых разработанных теорий не реализуемы в принципе или требуют вложения огромных денег и совместных усилий огромного количества разного рода специалистов. Есть еще одна проблема - в реальных экспериментах чаще всего проверяются не сами базовые предположения теории, а их следствия, а поэтому не может быть полной уверенности, действительно ли то, что мы наблюдаем, свидетельствует о верности проверяемой теории, даже если наблюдаемые явления и согласуются с ней. В связи с этими проблемами после появления компьютеров в науке появилось новое направление - численный эксперимент. Он обладает рядом важных преимуществ:

- Любой эксперимент реализуем
- Мы имеем полный контроль над системой
- Как правило он на порядки дешевле и проще в реализации, чем натурный эксперимент

К тому же, на данный момент есть много инженерно-физических задач, для которых известны общие принципы процессов, протекающих в них, но они пока не (полностью) описаны математически. В таком случае численное моделирование тоже может быть крайне полезно - в нем мы как раз не должны задавать ничего кроме элементарных общих законов, чтобы «получить ответ». Разумеется, полученные таким способом ответы гораздо сложнее анализировать, но иногда другого пути просто нет.

Но это можно рассматривать и как серьезный недостаток - это все же не настоящий эксперимент - чтобы провести расчет, необходимо изначально заложить в компьютер какие-то законы, которые в моделируемой системе будут работать независимо от их применимости в реальности.

В итоге можно сказать, что использование численного моделирования помогает сузить набор проверяемых фактов до набора действительно фундаментальных законов, верность которых уже действительно может быть проверена только в реальном мире.

### 3 Физико-математическая модель задачи

Мы хотим, чтобы создаваемая модель была применима для проверки интегральных законов, полученных нами в курсе общей физики, поэтому она очевидно не должна содержать никакие из них заложенными напрямую. Следовательно, поставленную задачу газодинамики надо решать, опираясь только на микро-законы взаимодействия частиц в газе, как это собственно и происходит в реальности. Для описания системы мы примем ряд важных допущений, верных не всегда, но применимых для наших целей.

#### 3.1 Приближения и область применимости

##### 3.1.1 Обще-физическая модель

Мы работаем только в классической физике, т.е. мы находимся далеко от квантового и релятивистского масштабов величин.

Это накладывает ограничение на описываемые температуры, но позволяет считать частицы действительно самостоятельными частицами, взаимодействующими попарно, а всю систему функционирующей одновременно.

Запишем ограничения строже

$$\begin{cases} pl \gg \hbar \\ \frac{p^2}{m} \sim kT, \quad l^3 \sim V \sim \frac{1}{n} \\ mc^2 \gg kT \end{cases} \quad (1)$$

Где  $p$  - импульс,  $l$  - характерный размер системы,  $n$  - концентрация. Окончательно

$$\frac{\hbar^2 n^{2/3}}{km} \ll T \ll \frac{mc^2}{k} \quad (2)$$

Данную в (2) оценку снизу называют температурой вырождения [3] - при температуре ниже этой система уже не может описываться без учета квантовых явлений.

### 3.1.2 Взаимодействие частиц

В качестве закона взаимодействия принят потенциал Леннарда-Джонса [4].

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (3)$$

Для удобства и универсальности получаемых результатов далее мы будем использовать следующую систему единиц:

$$[Energy] = \varepsilon; \quad [distance] = \sigma; \quad [mass] = m_0 \quad (4)$$

В параметры системы явно входит только две постоянные размерные величины, поэтому 3-ю единицу можно было выбирать произвольно. Было решено принять за единицу массу частицы исследуемого газа, чтобы добиться еще большей универсальности получаемых результатов.

Задача учебная, поэтому тут важна простота математического аппарата, необходимого для работы с данным потенциалом.

К тому же при всей своей простоте этот потенциал, как будет далее показано в данной работе, сохраняет все особенности поведения вещества на качественном уровне верно.

Стоит отдельно сказать о теоретической обоснованности данного потенциала. При  $r > \sigma$  закон  $1/r^6$  обоснован теоретически как с классической точки зрения, так и с квантово-механической [12]. При высоких же концентрациях становится важным участок потенциала при  $r \sim \sigma$ , на которых количественное поведение данного потенциала не обосновано и вообще говоря заметно отличается от реальности, но он верно отражает ситуацию качественно - очень быстрый рост при  $r \lesssim \sigma$ , чего нам для наших задач оказалось достаточно.

На Рис. 1 используемый потенциал показан наглядно.

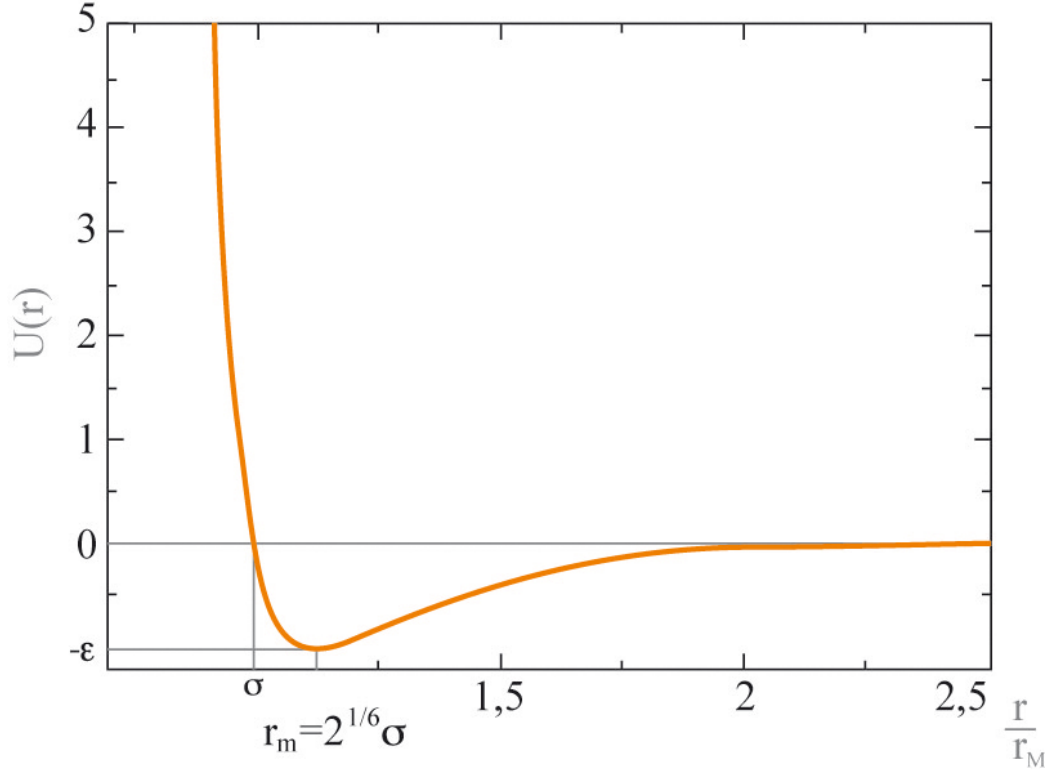


Рис. 1: Потенциал Леннарда-Джонса

### 3.2 Граничные условия и обоснование оптимизации

Из-за ограниченности вычислительных ресурсов мы не можем себе позволить анализ систем с  $N > 10^4$  частиц при их попарном взаимодействии. Но это создает серьезные ограничения на размер системы, т.к. интересующие нас концентрации частиц находятся в определенном диапазоне не слишком низких значений. Даже для  $N = 10^4$  и  $n = 0.1$  мы имеем  $D \approx 45$ , т.е. полный размер системы все еще не сильно превышает характерное расстояние между частицами. Если в таких условиях задать граничные условия в виде «коробки», от которой частицы будут просто упруго отскакивать, то мы неизбежно получим сильные и неустраняемые краевые эффекты. Можно оценить их влияние как  $\Delta \sim S/V \sim N^{2/3}/N \sim N^{-1/3}$ . Значит в реальности они пренебрежимо малы из-за  $N \sim N_A \sim 10^{24}$ . Нам хочется (почти) честно анализируя взаимодействие частиц  $N \lesssim 10^3$  по-

лучать результаты, применимые для бесконечной среды, которой с точки зрения молекулярной физики является практически любой макроскопический объект.

Для решения этой проблемы были использованы следующие приемы:

### 3.2.1 Обрывание потенциала

С увеличением расстояния потенциал (3) крайне быстро падает, поэтому можно ввести максимальный радиус, за которым частицы вообще не будут чувствовать друг друга. Это позволит избежать части вычислений для большого количества попарных взаимодействий.

Более строго возможность обрезки можно обосновать так. Объём сферического слоя на расстоянии  $r$ , дающего вклад в потенциальную энергию частицы,  $dV(r) = 4\pi r^2 dr \sim r^2$ , значит сам вклад в энергию  $dU(r) = dV(r) \cdot n \cdot \varphi(r) = -16\pi n r^{-4} dr$ . В итоге суммарная ошибка в потенциальной энергии, если пренебречь слагаемым  $1/r^{12}$  и изменением концентрации на больших  $r$ , будет

$$\Delta U(R_{max}) \approx \frac{1}{2} \int_{R_{max}}^{\infty} dU \approx -\frac{8}{3} \pi \cdot \frac{n_0}{R_{max}^3} \quad (5)$$

Где  $n_0$  - концентрация на бесконечности.

Пренебречь этой энергией можно при  $\Delta U / \langle U \rangle \ll 1$  - найдем  $\langle U \rangle$ .

При  $r \sim 1$  заметно меняется  $\varphi(r)$ , и это необходимо учесть при вычислении  $\langle U \rangle$ .

$$\langle U \rangle = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} n(r) dV \varphi(r) \quad (6)$$

Обоснуем  $1/2$  - дело в том, что по определению выполняется  $N \cdot \langle U \rangle = U_{tot}$ . Распишем  $U_{tot}$ :

$$U_{tot} = \sum_{i=1}^N \left( \sum_{j=i+1}^N U_{ij} \right) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left( \sum_{j \neq i}^N U_{ij} \right) \quad (7)$$

$$\sum_{i=1}^N \left( \sum_{j=i+1}^N E p_{ij} \right) = N \cdot \langle U \rangle \quad (8)$$

$$N \cdot \langle U \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \left( \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left( \sum_{j \neq i}^N U_{ij} \right) \right) = \frac{1}{2} N \int_0^{\infty} n(r) \cdot dV \cdot \varphi(r) \quad (9)$$



А раз  $1/2$  есть в выражении для полной энергии, то она будет и в выражении (5).

Согласно Больцману [1]

$$n(r) = n_0 \exp(-\varphi(r)) \quad (10)$$

Но в нашей модели на распределение частиц по радиусу влияет не только внешнее по отношению к остальной системе поле, создаваемое анализируемой частицей, но и попарное взаимодействие частиц. Это делает применение известного нам из курса общей физики распределения (10) неверным для численного нахождения  $\langle U \rangle$ . Однако распределение Больцмана качественно верно отражает поведение  $n(r)$  (что будет продемонстрировано ниже), поэтому может быть использовано для оценки величины  $\langle U \rangle$ .

Приняв (10) вычислим интеграл (6) и получим

$$\langle U \rangle = -Cn_0 \quad C \approx 10 \quad (11)$$

Откуда при использовании (5) условие  $\Delta U / \langle U \rangle \ll 1$  эквивалентно  $CR_{max}^3 \gg 1$ , или точнее  $\frac{3C}{8\pi} R_{max}^3 \gg 1$ . Подставив числа и приняв для примера  $\Delta U / \langle U \rangle = 0.01$ , получим  $R_{max} \approx 6$ .

### 3.2.2 Радиальная функция распределения

Для получения более точной оценки  $R_{max}$  вместо распределения Больцмана нужно воспользоваться фактическим распределением  $n(r)$ , которое в установившемся режиме является функцией состояния. В нашем случае удобно считать

$$g = \frac{n(r)}{n_0} = g(r, n, T) \quad (12)$$

Эту функцию, называемую радиальной функцией распределения [11], и надо использовать в (6) при интегрировании.

Для примера приведен вид функции  $g(r)$  в области закритической жидкости.

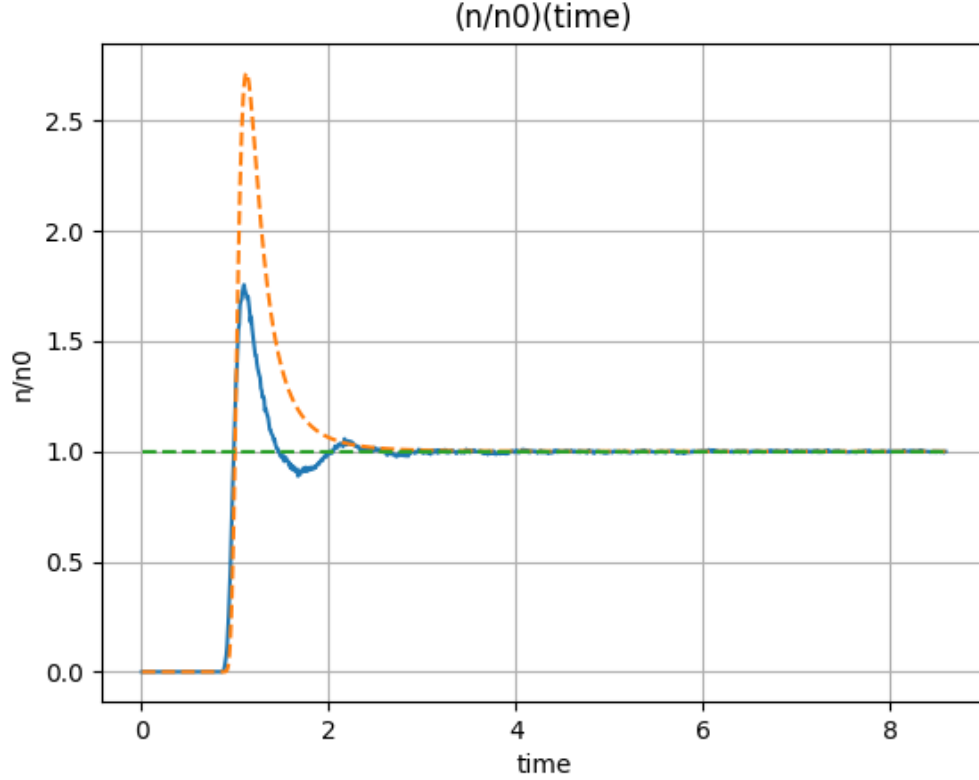


Рис. 2:  $g(r)$  при  $T \approx 2$ ,  $n \approx 0.4$

Конкретный вид зависимости будет варьироваться при измерении  $n$  и  $T$ , поэтому общеприменимых точных оценок дать опять не получится, но можно сказать, что например для закритической жидкости реальное значение коэффициента из (11)  $C \approx 3$ , что по порядку согласуется со значением, полученным с использованием распределения Больцмана.

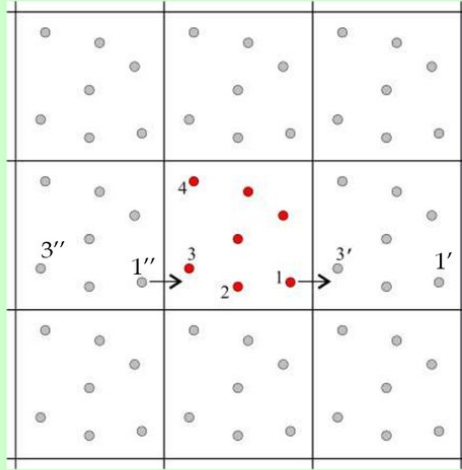
Здесь можно заметить, что вид функции  $g(r)$  можно использовать как еще один критерий определения фазового состояния вещества.

### 3.2.3 Периодические граничные условия

Мы говорим, что в силу закона больших чисел в бесконечной среде в установившемся состоянии любые области достаточно большого объема ( $\lambda^3 \ll v$ ) макроскопически идентичны. Значит мы не далеко уйдем от реальности, сказав, что мы будем анализировать группу частиц, находящуюся в кубе, окруженном со всех сторон своими копиями. Эта идея

известна как периодические граничные условия - ПГУ [5].

## Периодические граничные условия



$1', 1'', \dots$  - периодические образы атома 1

$3', 3'', \dots$  - периодические образы атома 3

Для исключения влияния поверхности применяются периодические граничные условия (ПГУ): центральная ячейка (ячейка моделирования или расчетная ячейка) транслируется по всем трем осям на величины, кратные размерам ячейки в соответствующих направлениях, так что эффективно рассматривается бесконечное число ячеек.

Рис. 3: Иллюстрация идеи ПГУ

Математически можно сказать, что мы берём все расстояния в системе (в том числе и относительные, например как вектора между частицами) по модулю  $D$ , где  $D$  - длина ребра куба.

Рассматривая оба приведенных приема в совокупности, можно сказать, что для верной регистрации простейших эффектов не имеет смысла брать грань куба  $D > 2R_{max}$ , т.к. частицы дальше в любом случае не будут взаимодействовать. Под простейшими эффектами понимаются те, в которые не входит анализ взаимодействия групп частиц, а только либо системы в целом, либо отдельных частиц. Из этого оценим минимально-необходимое  $N$  частиц.  $N = n \cdot (2R)^3$ ,  $0.4R^3 = 1/\alpha \gg 1$ , откуда

$$N_{min} = 20 \cdot n/\alpha = 20 \cdot n \cdot \frac{U_{tot}}{\Delta U} \quad (13)$$

Для примера при  $\alpha = 0.01$  и  $n = 0.3$  имеем  $N_{min} \approx 600$ .

### 3.3 Аналитическая постановка задачи

Система уравнений, соответствующая выбранной физической модели, записывается так:

$$\begin{cases} m_i \ddot{\vec{r}}_i = \sum_{j(j \neq i)} \vec{F}_{ij} \\ \vec{F} = -\nabla \varphi \\ \varphi(r) = 4\varepsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \end{cases} \quad (14)$$

Преобразовав (14) и добавив начальные условия, получим систему из  $3N$  дифференциальных уравнений 2-ого порядка и  $6N$  начальных условий.

$$\begin{cases} \Delta \vec{r} = \Delta \vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i \\ \ddot{\vec{r}}_i = \frac{1}{m_i} \sum_{j(j \neq i)} \frac{\Delta \vec{r}}{|\Delta \vec{r}|} \cdot \frac{24}{|\Delta r|^7} \left( 1 - \frac{2}{|\Delta r|^6} \right) \\ \dot{\vec{r}}_i(t=0) = \vec{v}_{0i} \\ \vec{r}_i(t=0) = \vec{r}_{0i} \end{cases} \quad (15)$$

Часть степеней свободы можно убрать за счет фиксации покоящегося центра масс, но при большом  $N$  это точно не повлияет на систему.

### 3.4 Рельные порядки величин

При использовании (4) и параметров аргона

$$\sigma \approx 0.33 \cdot 10^{-9} \text{ m}; \quad m_0 \approx 6.6 \cdot 10^{-23} \text{ kg}; \quad \varepsilon/k_B \approx 120 \text{ K} \quad (16)$$

можно оценить (2)

$$10^{-8} \ll T \ll 10^{16} \quad (17)$$

Можно также оценить порядок других величин, используемых в расчетах

$$\begin{aligned} [T] &\sim 100 \text{ K}; & [P] &\sim 100 \text{ atm}; & [V] &\sim 1 \text{ \AA}^3 \\ \varepsilon &\sim 0.01 \text{ eV}; & m_0 &\sim 10 \text{ u} \sim 10^{-23} \text{ kg} \\ \sigma &\sim \text{\AA}; & [t] &\sim 1 \text{ ps}; & [v] &\sim 100 \text{ m/s} \end{aligned} \quad (18)$$

## 3.5 Численная схема решения

### 3.5.1 Подводные камни вычислительной математики

Система (15) не решается аналитически при  $N > 2$ , поэтому для нахождения  $\vec{r}(t)$  нужно решать её численно. Существует множество различных математических схем приближенного численного решения дифф. уравнений [6] [7] [8] [9]. Они различаются двумя главными характеристиками - точность решения (относительно координат) и время, необходимое для расчета. В нашем случае есть еще одно важное требование - сохранение энергии. Оказывается, есть численные схемы, при использовании которых полная энергия системы медленно дрейфует с каком-то направлением (+/-), а есть такие, у которых даже при формально меньшей точности происходят лишь осцилляции энергии около постоянного во времени значения. Нам надо было найти схему, оптимальную по соотношению этих качеств, и когда мы при выборе схемы начинаем анализировать, какие нам подходят, почему, и как они вообще говоря работают, и какие из них применимы в данной задаче, то затрагиваем очень глубокую тему - применимость метода мат. моделирования как в данной задаче, так и в целом.

**Эргодическая гипотеза [10].** В (13) мы получили оценку на минимальное количество частиц, необходимое для адекватного учёта поведения  $\varphi(r)$  в нашей модели. Но казалось бы есть и еще одно менее очевидное ограничение на количество частиц. В курсе общей физики всегда подчеркивается, что статистическая физика работает только при большом количестве частиц, но нигде не уточняется, что понимается под «большим».

В стат. физике существует так называемая эргодическая гипотеза. Она гласит, что усреднение по времени равноценно усреднению по ансамблю частиц в один момент времени. Приняв ее (она считается экспериментально подтвержденным фактом), можно заменить требование  $N \gg 1$  на

$$\begin{cases} N \cdot \frac{T}{dt} \gg 1 \\ T \gg \tau \end{cases} \quad (19)$$

Где  $T$  - время наблюдения за системой,  $\tau$  - характерное время системы.

Это важное изменение, т.к. время, необходимое для проведения численного эксперимента, растет как  $\mathcal{O}(N^2 \cdot T/dt)$ , а значит, сохраняя  $N \cdot$

$T/dt \gg 1$ , можно, уменьшая  $N$ , линейно уменьшать время счета. В итоге получается, что ограничением именно на  $N$  является полученное ранее (13), но не требование стат. физики на «большое» количество частиц.

**Применимость метода.** Есть еще одна проблема - при численном решении системы (15) любым методом разбегание траекторий частиц от «истинных» Ньютоновских происходит экспоненциально [2]. Строго говоря, это ставит под сомнение все результаты численного моделирования, т.к. при «больших» временах (которые на самом деле очень малы) конкретные положения частиц уже совершенно не зависят от начального состояния системы, т.е. система «забывает» свое начальное состояние, а описываемый процесс становится необратим. Время, в течении которого система еще «помнит» свое начальное состояние называется временем динамической памяти. Для типичных параметров газов и точности используемой схемы решения  $\tau \sim 10^{-11}$  с [2], т.е. любые результаты, имеющие практические приложения, могут быть получены только при превышении этого времени на многие порядки.

А значит система, описываемая численным решением (15), не обладает важным свойством, которое есть у точного решения данной системы уравнений - обратимость. Но как известно, многие процессы в реальном мире тоже необратимы. Здесь может быть множество разных объяснений, но пока что ни одно из них не доказано строго математически.

Например можно сказать, что хотя траектории каждой отдельно взятой частицы и становятся практически сразу после начала моделирования не связаны с начальным положением системы, т.е. микросостояние системы очень далеко от того, что сложилось бы в реальности, но макросостояние, которое важно нам в данной работе, остается прежним в силу большого количества частиц и соответственно сохранения параметров системы в среднем. Можно привести наглядную аналогию: если вылить 100 кружек воды на пол, то молекулы и в реальности разбегутся по разному, но промокнет примерно одно и то же место.

Другое возможное объяснение - в реальном мире процессы необратимы из-за их квантовой природы. Т.е. в реальности процессы могут быть описаны не с помощью детерминированных уравнений Ньютона, а с помощью большого количества случайных процессов, имеющих в среднем какие-то общие тренды. А при численном решении уравнений Ньютона на решение тоже постоянно влияет огромное количество случайных факторов, связанных как с ошибками численной схемы, так и с ошибками округления в компьютере. В итоге мы имеем 2 системы, зависящие от большого количества практически независимых случайных событий. И

хотя природа этих случайностей совершенно разная, но, как известно из математики, сложение большого количества случайностей ведет к гауссовой кривой, а значит математически системы со случайностями любой природы будут описываться одинаково, если общие тренды отклонения одинаковы.

### 3.5.2 Итоговый выбор

Примем, что численный метод решения уравнений дает приемлемо верный результат. Это так, согласно многолетнему успешному опыту применения данного метода в науке и судя по полученным в данной работе результатам. Т.к. точных траекторий, как было сказано выше, мы все равно не получим, а сохранение энергии присутствует и при решении не очень сложными схемами, было принято решение остановиться на 2-х точечной схеме Leap-Frog [7]. Её реализация с учетом периодических условий такова:

$$\begin{cases} x(t) = [x(t - dt) + v(t - dt/2) \cdot dt] \mod D \\ a(t) = F(x(t)) \\ v(t + dt/2) = v(t - dt/2) + a(t) \cdot dt \end{cases} \quad (20)$$

## 4 Проверка реализации итоговой модели

### 4.1 Критерии

Прежде чем применять созданный пакет программ и соответственно заложенную физическую модель для получения каких-либо новых результатов, необходимо свести к минимуму вероятность любых ошибок в реализации. Предложено 3 критерия, при выполнении которых будет считаться, что созданный аппарат пригоден для поведения экспериментов с заранее неизвестным ответом.

- Сохранение полной энергии в системе
- Отсутствие дрейфа центра масс системы, что эквивалентно выполнению ЗСИ. Но проверять это надо без граничных условий, т.е. нам надо раскрутить обратно все переходы через границы куба.
- Распределение частиц по скоростям согласно Максвеллу

Про последний пункт возможно стоит уточнить отдельно, т.к. Максвелловское распределение все же не столь общо, как ЗСЭ и ЗСИ. Мы



требуем его, т.к. в его теоретическом обосновании никак не фигурируют никакие особенности потенциала взаимодействия. Единственное, что порождает распределение Максвелла - однородность и изотропность пространства, которые очевидно имеют место в описанной физической модели.

Для проверки наличия распределения Максвелла его стоит линеаризовать. Обычно [1] распределение записывается как

$$f(v) = 4\pi v^2 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{mv^2}{2kT} \right) \quad (21)$$

что преобразуется к

$$\ln \left( \frac{f(v)}{v^2} \right) = C - \frac{mv^2}{2kT} \quad (22)$$

т.е. от  $v^2$  зависимость линейна, с наклоном  $= -\frac{m}{2kT}$

## 4.2 Результаты и выводы

В тестовом расчете с параметрами  $T \approx 2 \pm 0.02$ ,  $n = 0.3$ ,  $N = 2048$  гистограммы, построенные по полученным данным, следующие:

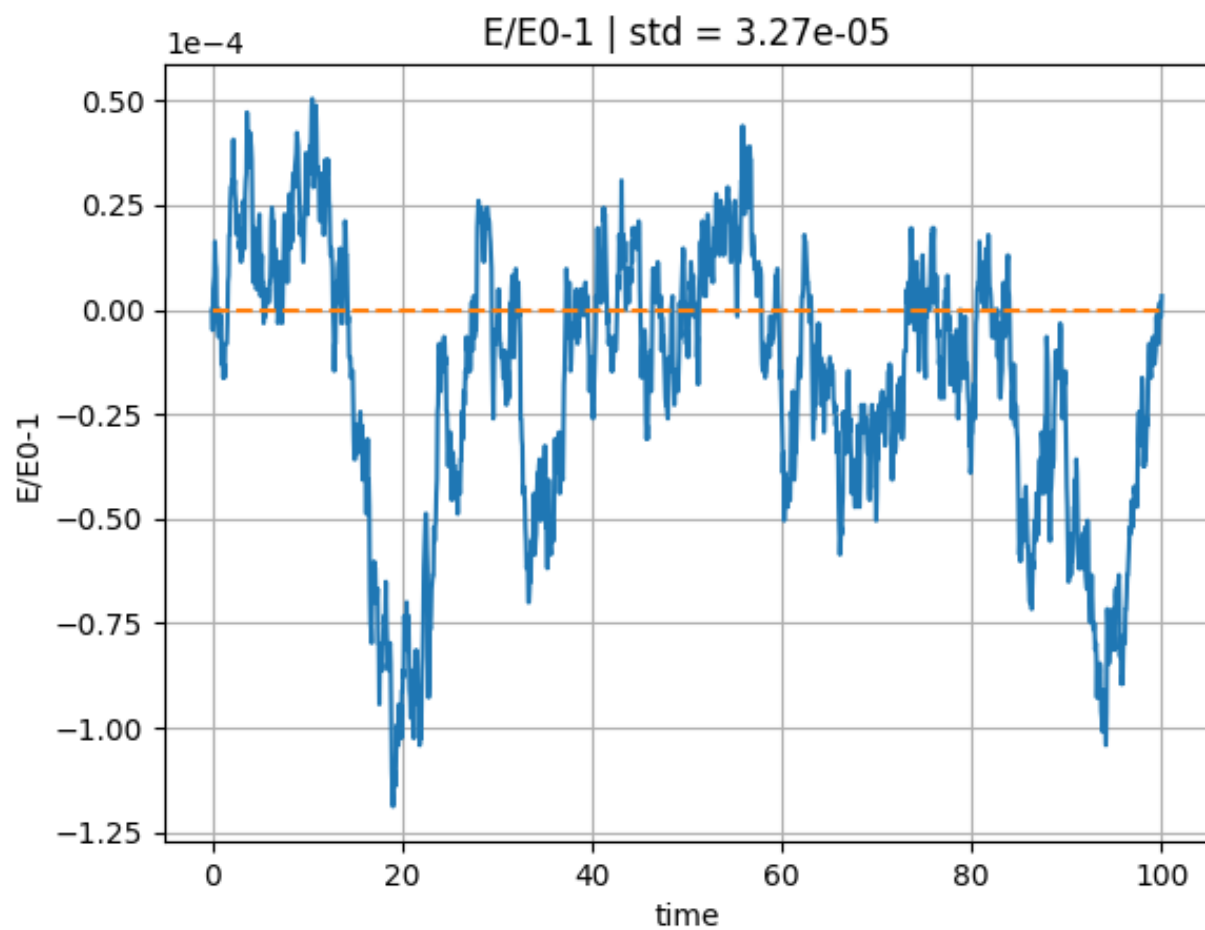


Рис. 4: Относительная ошибка энергии

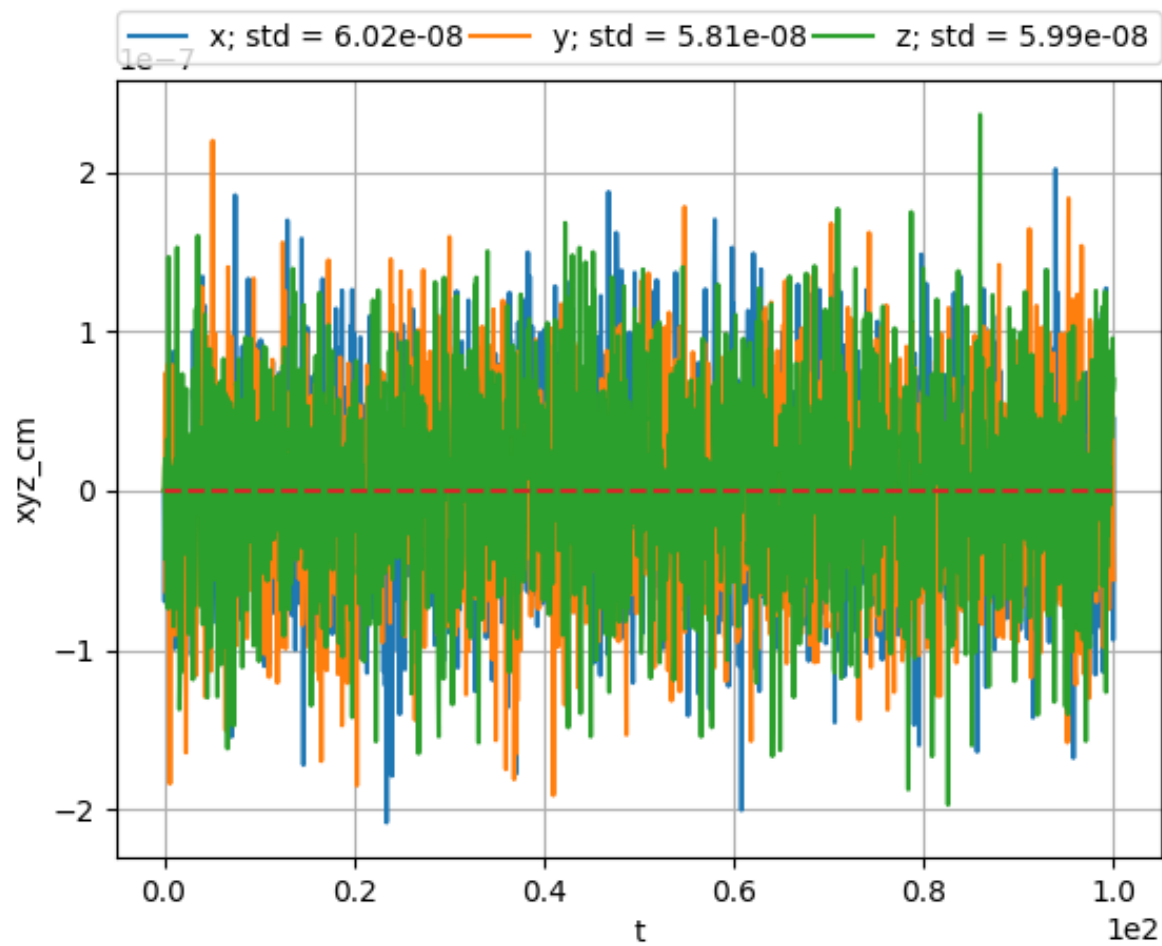


Рис. 5: Смещение центра масс

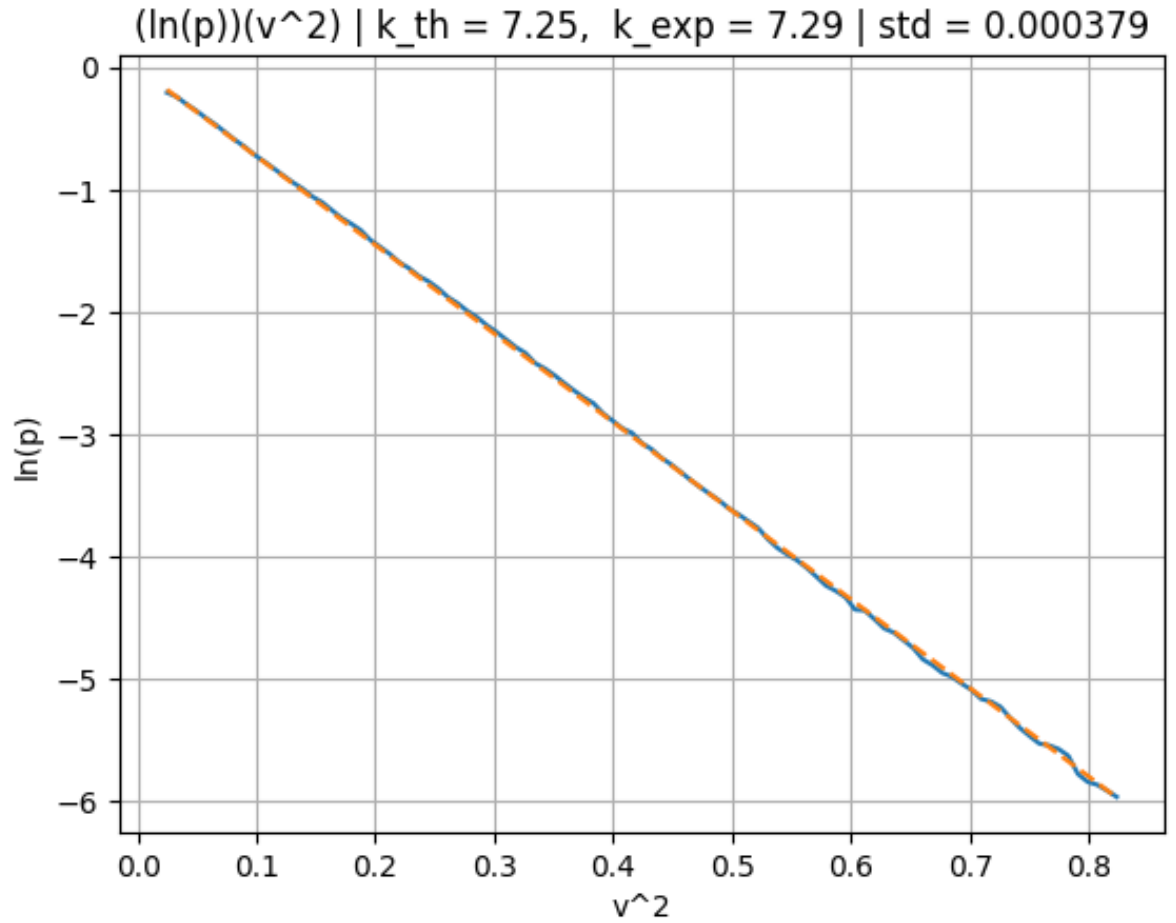


Рис. 6: Линеаризованный Максвелл

Видно, что все 3 критерия выполняются с хорошей точностью. У теоретического и полученного распределений Максвелла не просто совпали наклоны, но и полностью наложились прямые, а значит совпадают и значения констант из (22).

Учитывая полученные результаты, будем считать, что система, реализованная нами, действительно хорошо моделирует решение системы (14).

## 5 Диффузия

### 5.1 Известная нам теория

Из курса общей физики [1] нам известно, что в 1-мерном случае частица под действием случайной силы и силы сопротивления

$$\vec{F}_{res} = -\vec{v}/B \quad (23)$$

будет двигаться по закону [1]

$$\langle x^2 \rangle(t) = 2kTB \cdot t \quad (24)$$

Коэффициент  $kTB$  связан с коэффициентом в другом важном для диффузии уравнении [1]

$$\vec{j} = \frac{dN}{dt dS} \cdot \vec{n}_{\perp S} = -D \cdot \nabla n \quad (25)$$

где коэффициент диффузии [1]

$$D = kTB \quad (26)$$

Помимо этого,  $D$  может быть вычислен из соображений МКТ как [1]

$$D = \frac{\lambda \langle v \rangle}{3} \quad (27)$$

где  $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$  может быть получено интегрированием распределения Максвелла, а длина свободного пробега  $\lambda$  может быть оценена как [1]

$$\lambda = \frac{1}{n\sigma\sqrt{2}} \quad (28)$$

где  $\sigma$  - эффективное сечение столкновения для частиц среды. Его можно оценить как эффективную относительно столкновений площадь поперечного сечения молекулы. Например для модели твёрдых шаров будем иметь [1]

$$\sigma = \pi(2r)^2 = 4\pi r^2 \quad (29)$$

## 5.2 Проблемы нашей теории

Главное отличие известной нам теории и от модели, рассматриваемой в данной работе, и тем более от реальности, это модель взаимодействия частиц газа. При выводе вышеупомянутых формул была принята модель абсолютно упругих абсолютно жестких шаров, что конечно же далеко от реальности.

Нами был сформулирован ряд вопросов к имеющейся теории

1. Что считать за  $\sigma$  для нашего потенциала взаимодействия, где у молекул уже нет жесткой границы.
2. В рассматриваемой нами модели, как и в реальности, мгновенных столкновений как таковых не происходит вообще, просто при сближении увеличиваются силы отталкивания частиц. Это затрудняет определение длины свободного пробега.
3. Формула (24) явно неверна при малых  $t$  ( $t \lesssim \lambda/\langle v \rangle$ ), т.к. при таких временах наблюдений «столкновений» в системе еще почти не происходило, и с хорошей точностью выполняется  $x = vt \Rightarrow x^2 = v^2 t^2$ , что дает параболическую, а не линейную зависимость.

## 5.3 Предлагаемые поправки

### 5.3.1 $\sigma$ при высоких плотности и температуре

При  $n \gtrsim 0.1$  приблизительно лобовые столкновения частиц происходят часто, поэтому постараемся учесть их эффект на изменение формулы (29) для  $\sigma$ . По определению  $\sigma$  - эффективное сечение для столкновений. У нас потенциал взаимодействия не имеет вертикальной стенки, поэтому частицы с ненулевой кинетической энергией будут сближаться меньше чем на  $\Delta r_0 = 1$ .

Чтобы выразить этот эффект численно, нам надо перейти в СО частицы, т.к. наш потенциал взаимодействия записан в ней. Можно показать [1], что при переходе в СО частицы массы всех остальных частиц заменятся на приведенные  $= m/2$ , а относительные скорости возрастут в  $\sqrt{2}$  раз по сравнению со скоростями в неподвижной СО. В итоге кинетическая энергия останется прежней, а значит запишем ЗСЭ для  $\infty$  и для максимального сближения:

$$\langle K \rangle = \frac{3}{2}T = \varphi(r_{min}) \quad (30)$$

откуда

$$r_{min} = \left( \frac{2}{1 + \sqrt{1 + \frac{3}{2}T}} \right)^{1/6} < 1 \quad (31)$$

Этот  $r_{min}$  и предлагается подставлять в формулу (29) для  $\sigma$  в качестве эффективного радиуса для столкновений.

### 5.3.2 $\sigma$ при низких плотности и температуре

При низкой плотности на первый план выходит другой механизм «столкновений». Частицы, расстояние между траекториями которых в отсутствии притяжения было бы больше  $2r$ , за счет притяжения все же могут столкнуться подобно тому, как метеориты падают на планету.

При низкой плотности взаимодействие частиц можно рассматривать как парное, поэтому запишем ЗСЭ и ЗСМИ на  $\infty$  и в момент сближения. Пусть изначально прицельное расстояние было  $= b$

$$\begin{cases} \frac{3}{2}kT = \frac{mv_0^2}{2} = \frac{mv_1^2}{2} + \varphi(r_{min}) \\ v_1 = v_0 \frac{b}{r_{min}} \end{cases} \quad (32)$$

откуда

$$b \approx \sqrt{1 + \frac{2}{3T}} > 1 \quad (33)$$

что можно взять за новый эффективный радиус частицы. Полученная оценка известна как формула Сазерленда [1].

### 5.3.3 Уточнение формулы диффузии

Как было сказано выше, формула (24), дающая линейную зависимость  $x^2(t)$ , не может быть верна при малых  $t$ .

Рассмотрим броуновскую диффузию. Запишем уравнение Ньютона для броуновского движения:

$$m\ddot{x} = \vec{R} - \dot{x}/B \quad (34)$$

где  $B$  - подвижность частицы из (23),  $\vec{R}$  - случайная сила.

Усредняя и делая замены  $\tau = mB$ ,  $y = (x^2)'_t/2$ , приводим (34) к виду

$$\langle \dot{y} \rangle + \langle y \rangle / \tau = \langle v^2 \rangle \quad (35)$$

откуда

$$\langle y \rangle = \tau \langle v^2 \rangle + C \cdot \exp(-t/\tau) \quad (36)$$

При малых  $t$  можно считать  $x = vt \rightarrow x^2 = v^2 t^2$ , значит  $(x^2)'_t(t=0) = 0 = 2y(t=0)$ , откуда находим  $C$

$$\tau \langle v^2 \rangle + C = 0 \Rightarrow C = -\tau \langle v^2 \rangle \quad (37)$$

Окончательно

$$\langle y \rangle = \langle (x^2)'_t/2 \rangle = \tau \langle v^2 \rangle (1 - \exp(-\alpha)) \quad (38)$$

где  $\alpha = t/\tau$

Интегрируя, получаем

$$\langle x^2 \rangle = 2\tau^2 \langle v^2 \rangle (\alpha + \exp(-\alpha) + C) \quad (39)$$

Очевидно  $\langle x^2 \rangle(t=0) = 0$ , откуда  $C = -1$ .

В итоге дополненная формула для одномерной броуновской диффузии

$$\langle x^2 \rangle = 2\tau^2 \langle v_x^2 \rangle (t/\tau + \exp(-t/\tau) - 1) \quad (40)$$

Для перехода в 3D

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 + y^2 + z^2 \rangle = 2\tau^2 (\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle) (t/\tau + \exp(-t/\tau) - 1) \quad (41)$$

Окончательно

$$\langle r^2 \rangle = 2\tau^2 \langle v^2 \rangle (t/\tau + \exp(-t/\tau) - 1) \quad (42)$$

Раскладывая в тейлора около 0, получим

$$\langle r^2 \rangle = t^2 \langle v^2 \rangle \quad (43)$$

что соответствует здравому смыслу.

Осталась одна проблема - наш вывод проведен для броуновской частицы, на которую в отличие от молекулы газа действует трение, что видно из (34). Заметим ряд полезных в данном случае фактов:



- Полученная зависимость для броуновской диффузии асимптотически совпадает с классической теорией для диффузии молекулы.
- Не совпадают эти зависимости в области малых  $t$ , т.е. как раз там, где классическая зависимость  $\langle r^2 \rangle(t)$  ведет себя явно неверно
- Полученная же зависимость (42) при малых  $t$  качественно ведет себя как раз так, как это из физических соображений должна делать и диффузия молекулы.

На основе этих наблюдений нами было предложено применить зависимость (42), изначально полученную для броуновской диффузии, к описанию диффузии молекулы.

Как будет продемонстрировано в данной работе далее, полученная зависимость (42) очень хорошо выполняется и для диффузии молекулы при условии выполнения модельных приближений, использованных при выводе классической  $\langle x^2 \rangle(t) = 2Dt$ . Это разумеется не является аргументом на этапе вывода формулы, но в конечном итоге согласие с экспериментом - самый надежный способ проверки достоверности любых теоретических зависимостей, и полученная нами уточненная формула для самодиффузии молекулы хорошо прошла это испытание.

## 5.4 Проверка предложенных поправок

Две из предложенных поправок касаются  $\lambda$ , естественно входящей в коэффициент диффузии (см. (28) и (27)), а третья корректирует непосредственно формулу для диффузии. Следовательно, логично проверять эти поправки, сравнивая предсказания теории с экспериментом в процессах диффузии.

### 5.4.1 Метод проверки

С одной стороны, можно «теоретически» посчитать ожидаемый  $\sigma$ , подставляя (31), (33) и просто  $r_{min} = 1$  как классический вариант твердых шаров, в (29). Для (31) ожидается улучшенное (в сравнении с моделью твердых шаров) совпадение с экспериментом при больших  $n$  и  $T$ , для (33) соответственно при малых  $n$  и  $T$ . Но померить непосредственно  $\sigma$  не представляется возможным, поэтому предлагается сравнивать  $\lambda$ , предсказываемые разными формулами, с полученными в эксперименте.

Используя (42), можно получить несколько способов вычисления  $\lambda$  по зависимости  $\langle r^2 \rangle(t)$ .

1. При  $t/\tau \rightarrow \infty$  (42) стремится к своей асимптоте

$$\langle r^2 \rangle_{lim}(t) = 2\tau^2 \langle v^2 \rangle (t/\tau - 1) \quad (44)$$

Обозначив

$$\langle r^2 \rangle_{lim}(t=0) = a = -2\tau^2 \langle v^2 \rangle = -\tau^2 \frac{6kT}{m} \quad (45)$$

откуда

$$\tau = \sqrt{\frac{-am}{6kT}} \quad (46)$$

С другой стороны из  $D = kTB$  и  $\tau = mB$  получим

$$\tau = \frac{mD}{kT} \quad (47)$$

Сравнивая (46) с (47) получим  $D = \sqrt{\frac{-akT}{6m}}$ , но мы также знаем, что  $D = \frac{\lambda \langle v \rangle}{3}$ , откуда в итоге получаем

$$\boxed{\lambda_1 = \frac{\sqrt{-3\pi a}}{4}} \quad (48)$$

2. Снова посмотрев на асимптоту (44), распишем ее наклон

$$\frac{d(\langle r^2 \rangle_{lim})}{dt} = tg = 2\tau \langle v^2 \rangle = 2mB \frac{3kT}{m} = 6kTB \quad (49)$$

Используя (26) и (27)

$$tg = 6D = 2\lambda \langle v \rangle \quad (50)$$

В итоге

$$\boxed{\lambda_2 = \frac{tg}{4} \sqrt{\frac{\pi m}{2kT}}} \quad (51)$$

Можно показать, что (48) формально равносильно (51).

$$\langle r^2 \rangle_{lim}(\tau) = 0 \Rightarrow tg = -\frac{a}{\tau} = 6D \quad (52)$$

Подставив (47)

$$a = -\tau \cdot tg = -\frac{mD}{kT} \cdot tg = -\frac{m \cdot tg^2}{6kT} \quad (53)$$

В итоге получим требование на самосогласованность экспериментальных данных

$$\boxed{\frac{m}{6kT} = -\frac{a}{tg^2}} \quad (54)$$

Отметим, что параметр из (34), не имеющий для диффузии молекулы ясного физического смысла и являвшийся в процессе вычислений соответственно лишь математической формальностью, не фигурирует ни в одной из финальных зависимостей. Это подтверждает возможность его введения для чисто математической согласованности получаемых результатов.

Подставив (54) в (48) и (51), можно показать их теоретическую эквивалентность. Но разумеется, в реальном эксперименте (54) выполняется не в точности, поэтому каждая из данных выше оценок  $\lambda$  информативна.

Еще одно требование к эксперименту, которое не всегда выполняется:  $a < 0$ . В реальности  $a$  отвечает за характерную длину системы, т.к. из (48)  $\lambda \sim \sqrt{|a|}$ , поэтому при анализе эксперимента можно принять  $a = |\langle r^2 \rangle_{lim}(t=0)|$ .

Параметры системы  $a$ ,  $tg$ ,  $T$  и  $m$  могут быть непосредственно измерены в эксперименте, а значит можно переходить к численной проверке предложенных уточнений.

#### 5.4.2 Ограничения на исследуемый диапазон параметров

**Критическая температура.** В нашем курсе не рассматривалось поведение вещества при  $T > T_c$ . Для Леннард-Джонсовской системы критическая температура  $T_c = 1.326 \pm 0.002$  [4]. Но при нашем способе описания системы переход в закритическую область не влечет каких-либо скачкообразных изменений базовых параметров системы, т.к. при этом переходе качественно меняются только макроскопические параметры, не входящие напрямую в нашу модель. Исходя из сказанного можно предположить, что наша модель может давать предсказания в закритической области не хуже, чем для обычного газа или жидкости.

**Конденсация и кристаллизация.** При малых концентрациях и температурах происходит конденсация/кристаллизация вещества, если в начале моделирования оно было равномерно распределено по объему. Из-за этого реальная плотность частиц, при которой протекают все исследуемые процессы, начинает сильно отличаться от изначально заданной. Это затрудняет исследование диапазона

$$T \ll 1 \quad n \ll 1 \quad (55)$$

**Флуктуации** температуры системы не столь малы, как это обычно бывает в реальных экспериментах, т.к. мы не можем позволить себе моделирование больших  $N$  частиц. Экспериментально было установлено, что относительная флуктуация температуры в нашей системе

$$\sigma_T = \frac{\sqrt{\langle(\Delta T)^2\rangle}}{T} \approx \frac{0.7}{\sqrt{N}} \quad (56)$$

Т.е. при ограничении  $N < 10^4$  мы можем говорить о температуре системы с точностью не более 1%.

При моделировании больших ( $L \gg \lambda$ ) систем возникают также локальные флуктуации, что может в свою очередь приводить к локальным фазовым переходам и другим не учитываемым теорией процессам. Но эти процессы протекают идентично и в реальности, поэтому их наличие не является источником ошибок.

### 5.4.3 Результаты численных экспериментов

Все описанные методы проверки теоретических предсказаний основываются на зависимости (42), поэтому прежде всего надо проверить, насколько точно она описывает как начальный участок зависимости  $\langle r^2 \rangle(t)$ , так и случай  $t/\tau \rightarrow \infty$ .

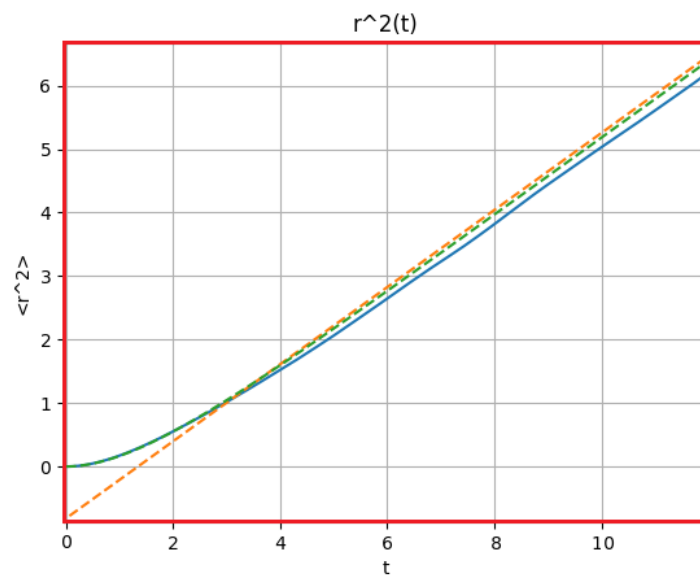


Рис. 7:  $\langle r^2 \rangle(t)$  при  $t \sim \tau$

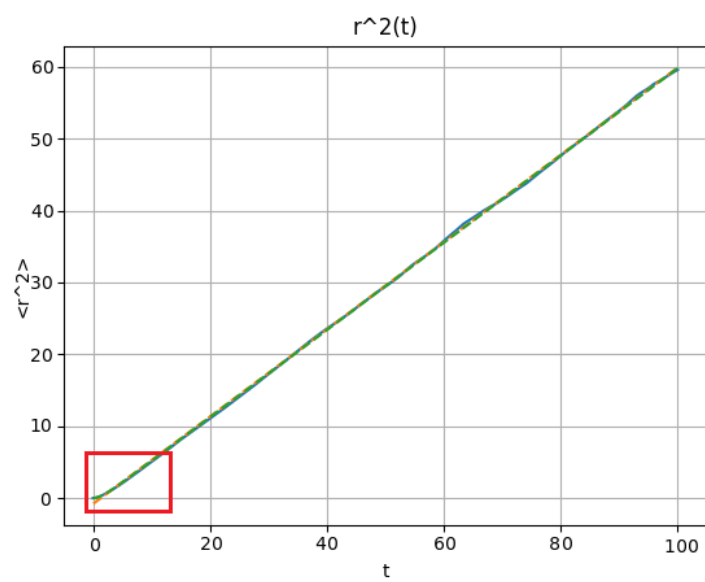


Рис. 8: Асимптота  $\langle r^2 \rangle(t)$

Видно, что уточненная формула для диффузии действительно хорошо описывает как начальный параболический участок, так и асимптотическую линейную зависимость. Значит, можно использовать результаты, полученные с ее использованием, для проверки других величин.

Для проверки соответствия предсказаний, даваемых формулами (31) и (33), и величин, полученных в эксперименте ((48) и (51)), были проведены расчеты при различных  $T$  и  $n$ .

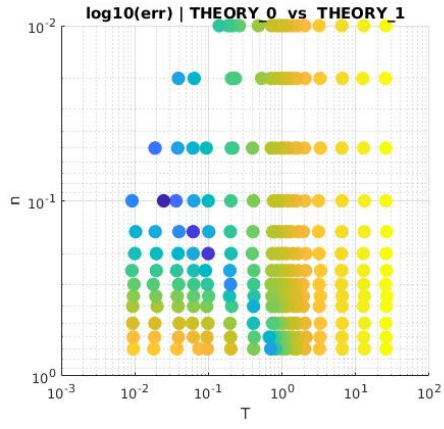
При этом из-за изменения некоторых параметров пришлось ввести масштабирование остальных, т.к. время релаксации системы  $\sim \tau$ , которое можно выразить через параметры системы.

$$\tau = \frac{2}{3n\sigma} \sqrt{\frac{m}{\pi kT}} = \frac{8}{3\pi} \frac{\lambda}{\langle v \rangle} \sim \frac{1}{n\sigma} \sqrt{\frac{m}{T}} \quad (57)$$

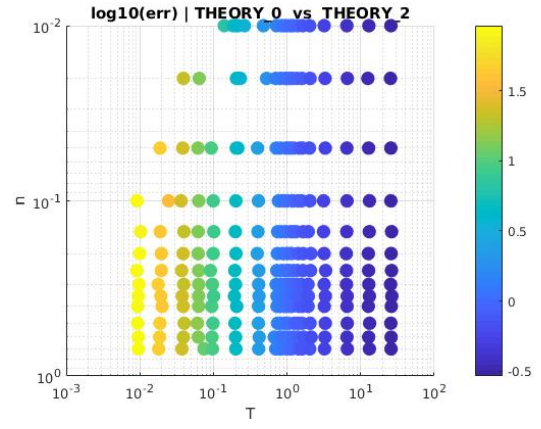
Сравнение результатов представлено на рисунках.  
Обозначения:

- THEORY0 - (29)
- THEORY1 - (31)
- THEORY2 - (33)
- EXP1 - (48)
- EXP2 - (51)

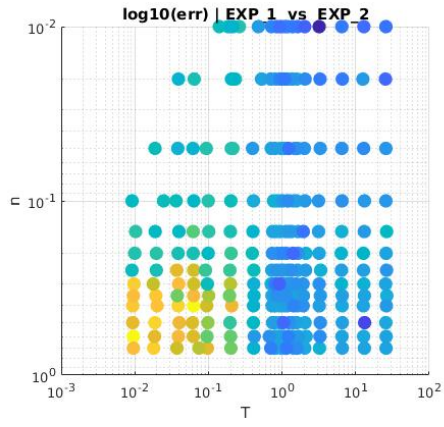
Говоря неформально, 1-ый экспериментальный метод измеряет  $\lambda$  и из нее считает предполагаемый по (27) и (50) наклон  $\langle r^2 \rangle(t)$ . 2-ой метод измеряет наклон, и по нему предсказывает значение  $\lambda$ .



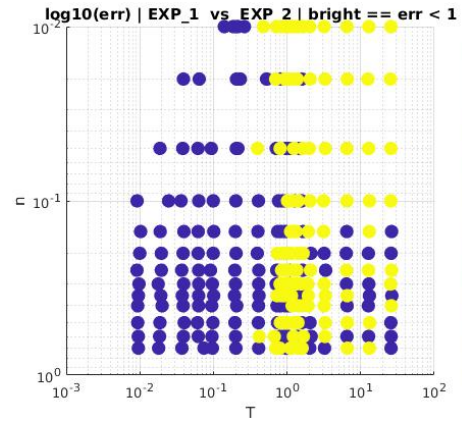
(a)



(b)

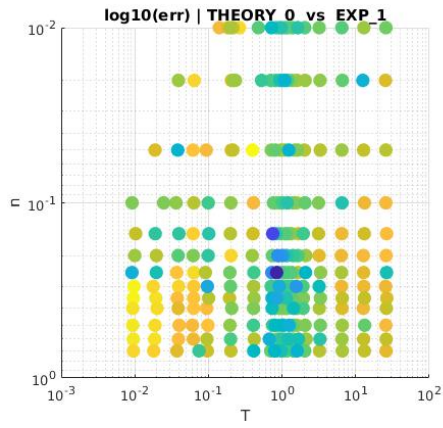


(c)

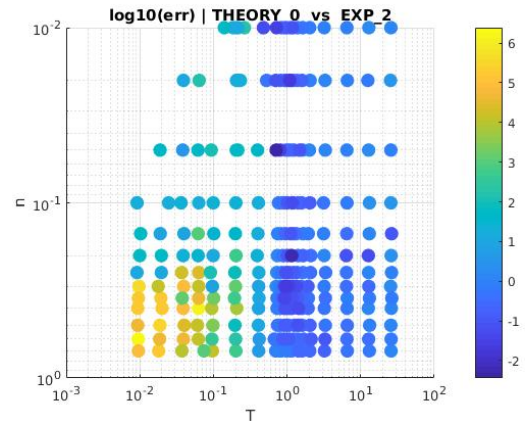


(d)

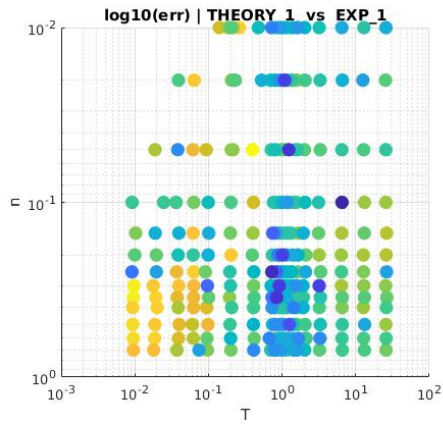
Рис. 9: Сравнение методов,  $\log_{10}(\Delta\lambda/\lambda)$



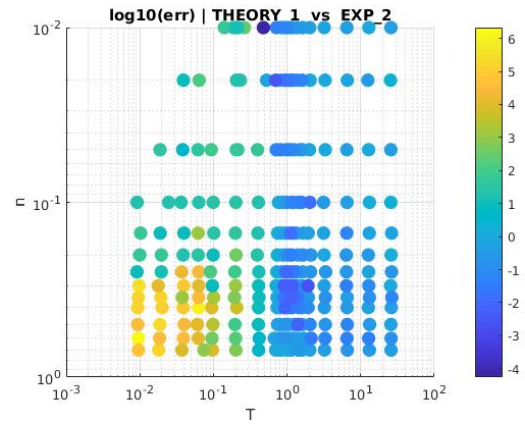
(a)



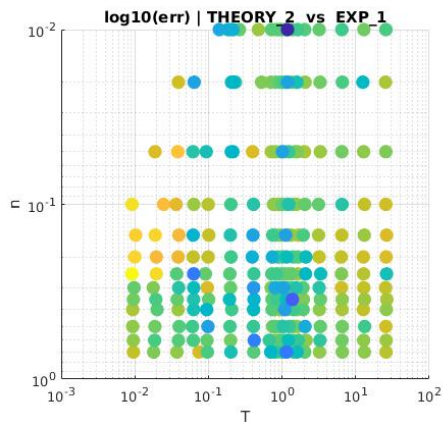
(b)



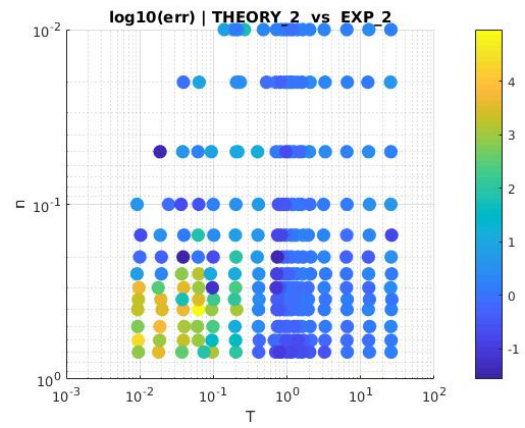
(c)



(d)



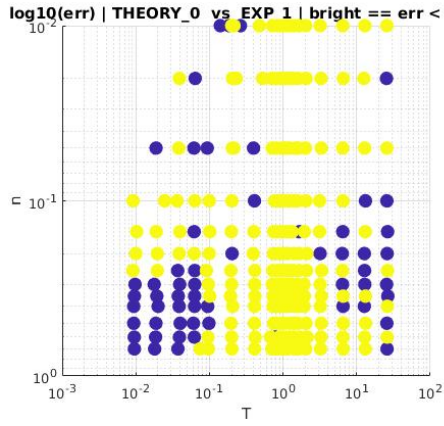
(e)



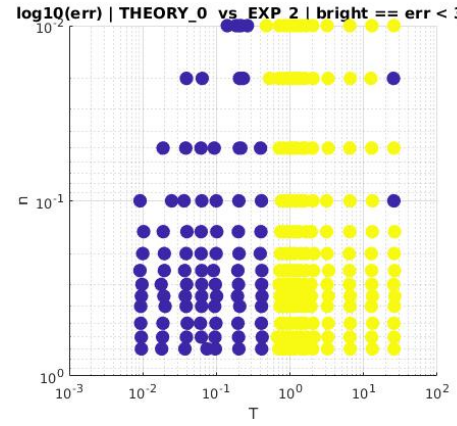
(f)

Рис. 10: Сравнение результатов,  $\log_{10}(\Delta\lambda/\lambda)$

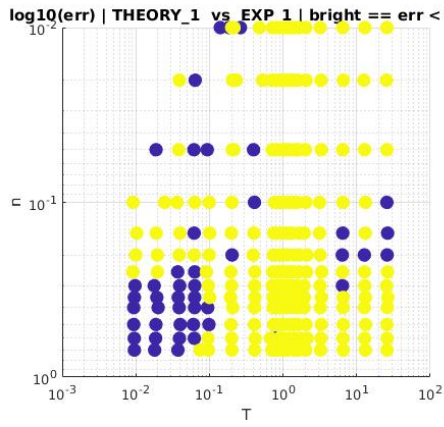




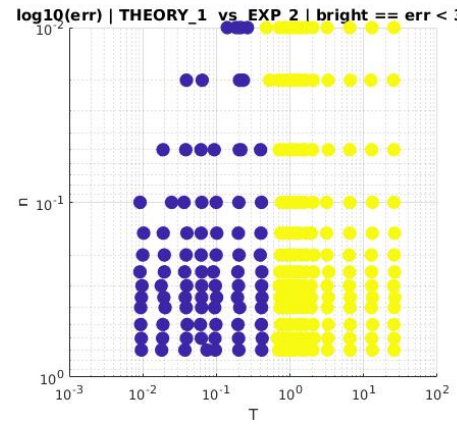
(a)



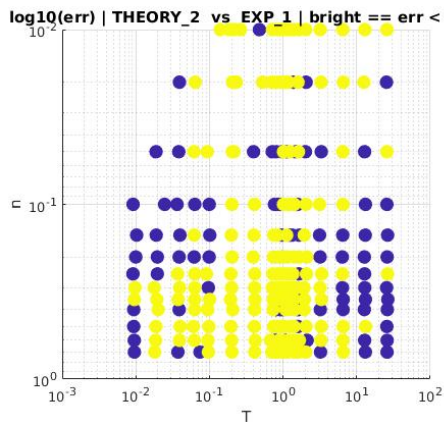
(b)



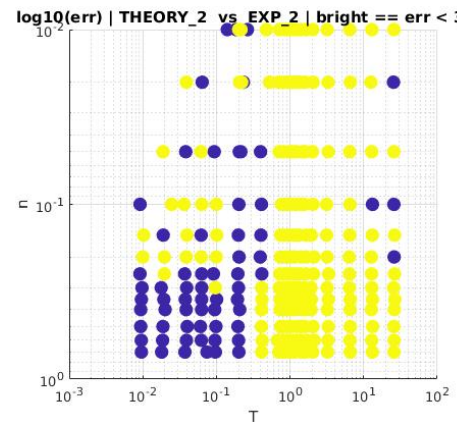
(c)



(d)

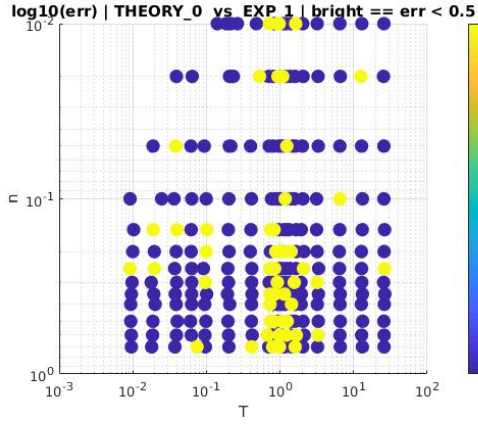


(e)

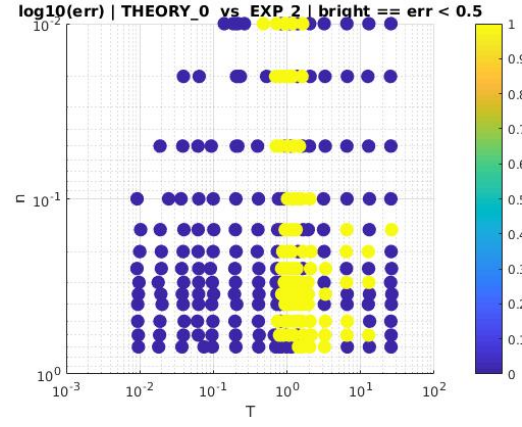


(f)

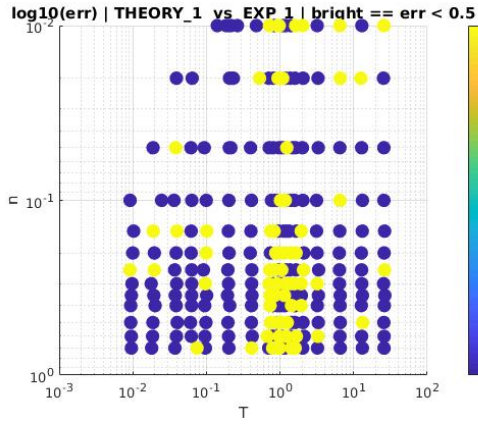
Рис. 11: Сравнение результатов, окно  $\pm 0.5$  порядка



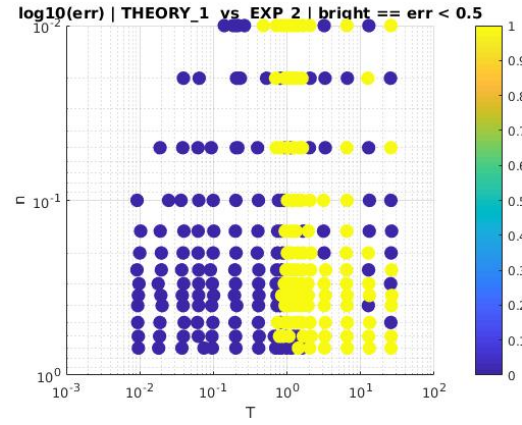
(a)



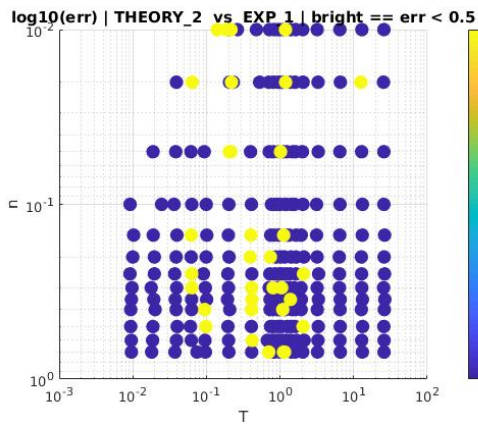
(b)



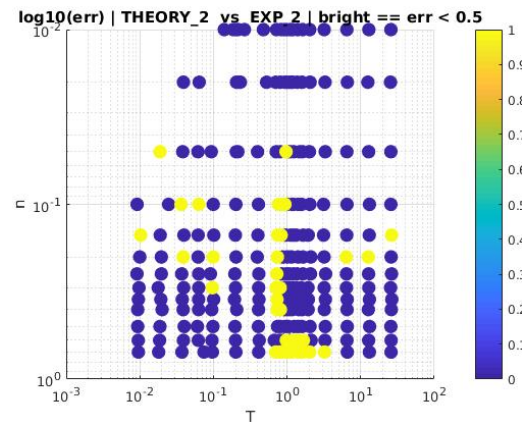
(c)



(d)

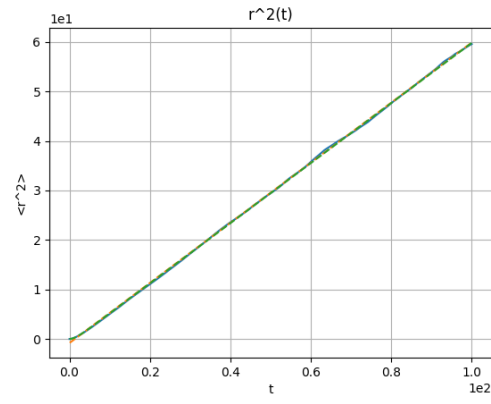


(e)

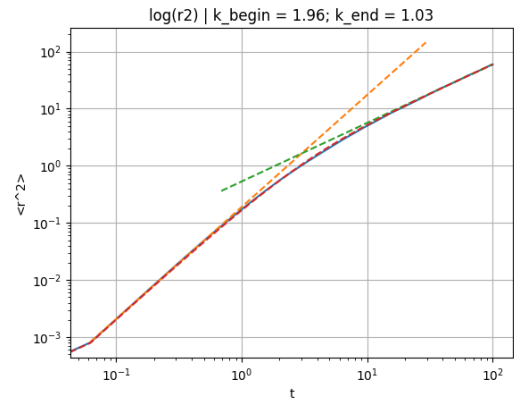


(f)

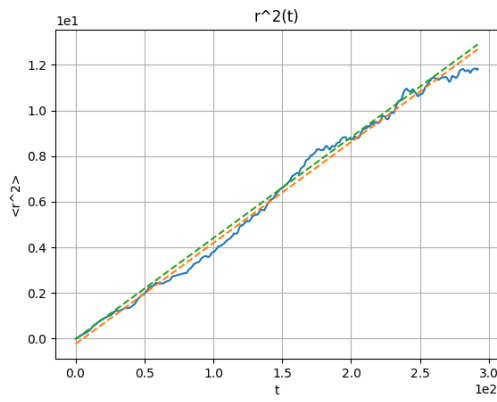
Рис. 12: Сравнение результатов, окно  $\pm 50\%$



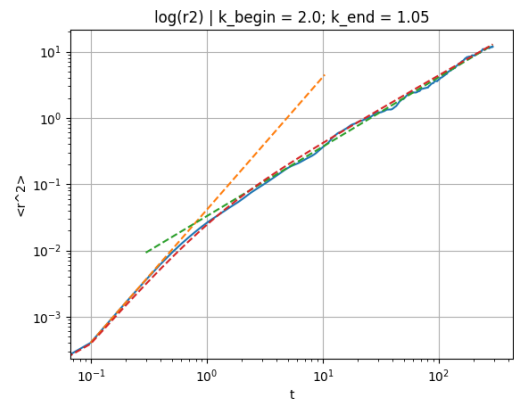
(a)



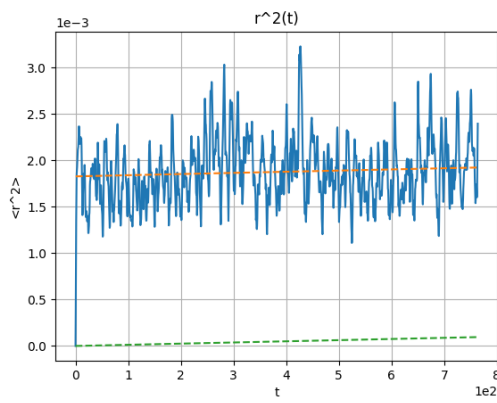
(b)



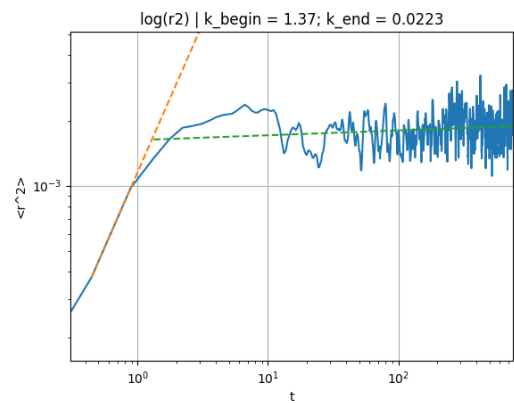
(c)



(d)



(e)



(f)

Рис. 13: Характерный вид  $\langle r^2 \rangle(t)$  для разных агрегатных состояний

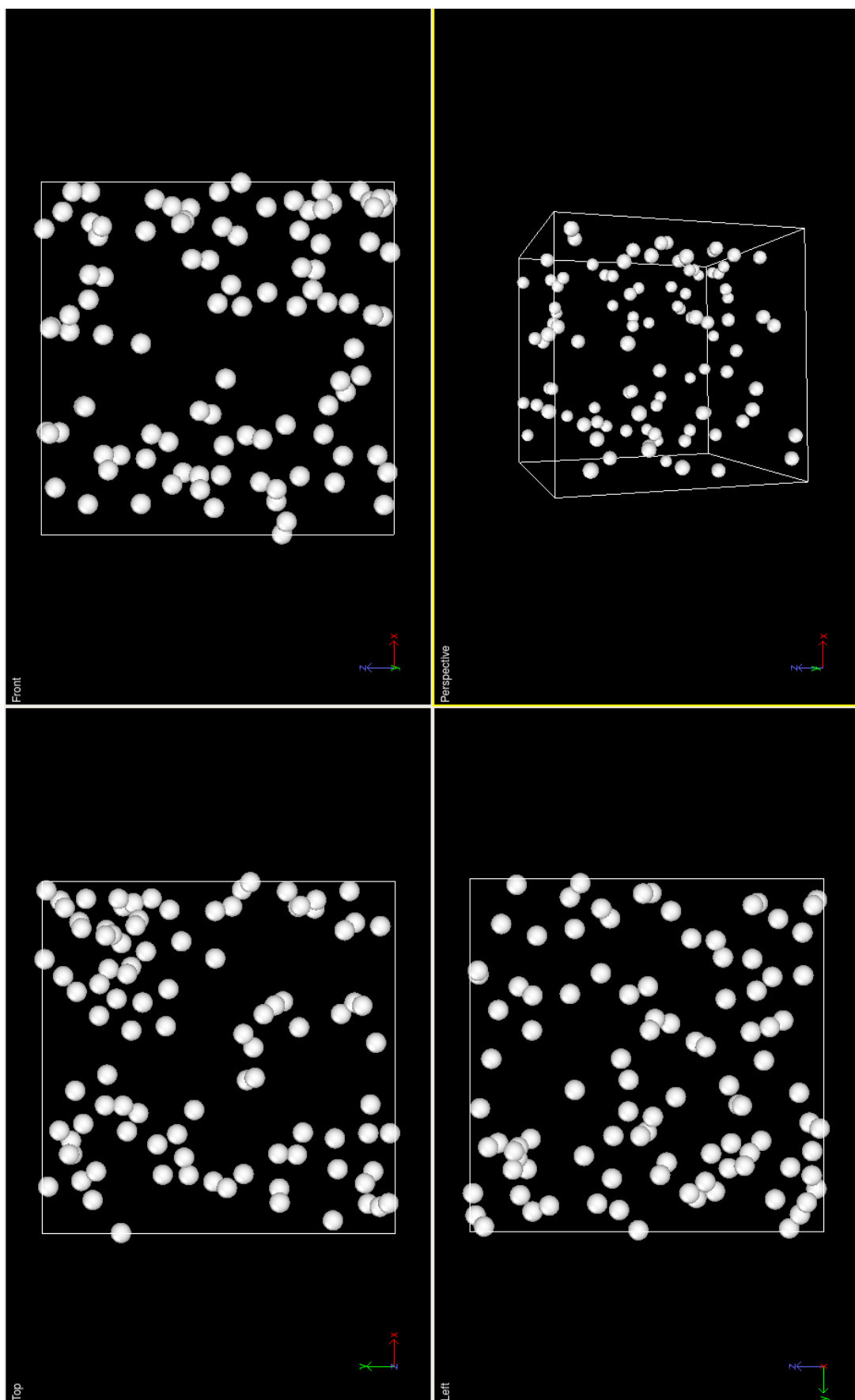


Рис. 14: Характерное расположение молекул газа

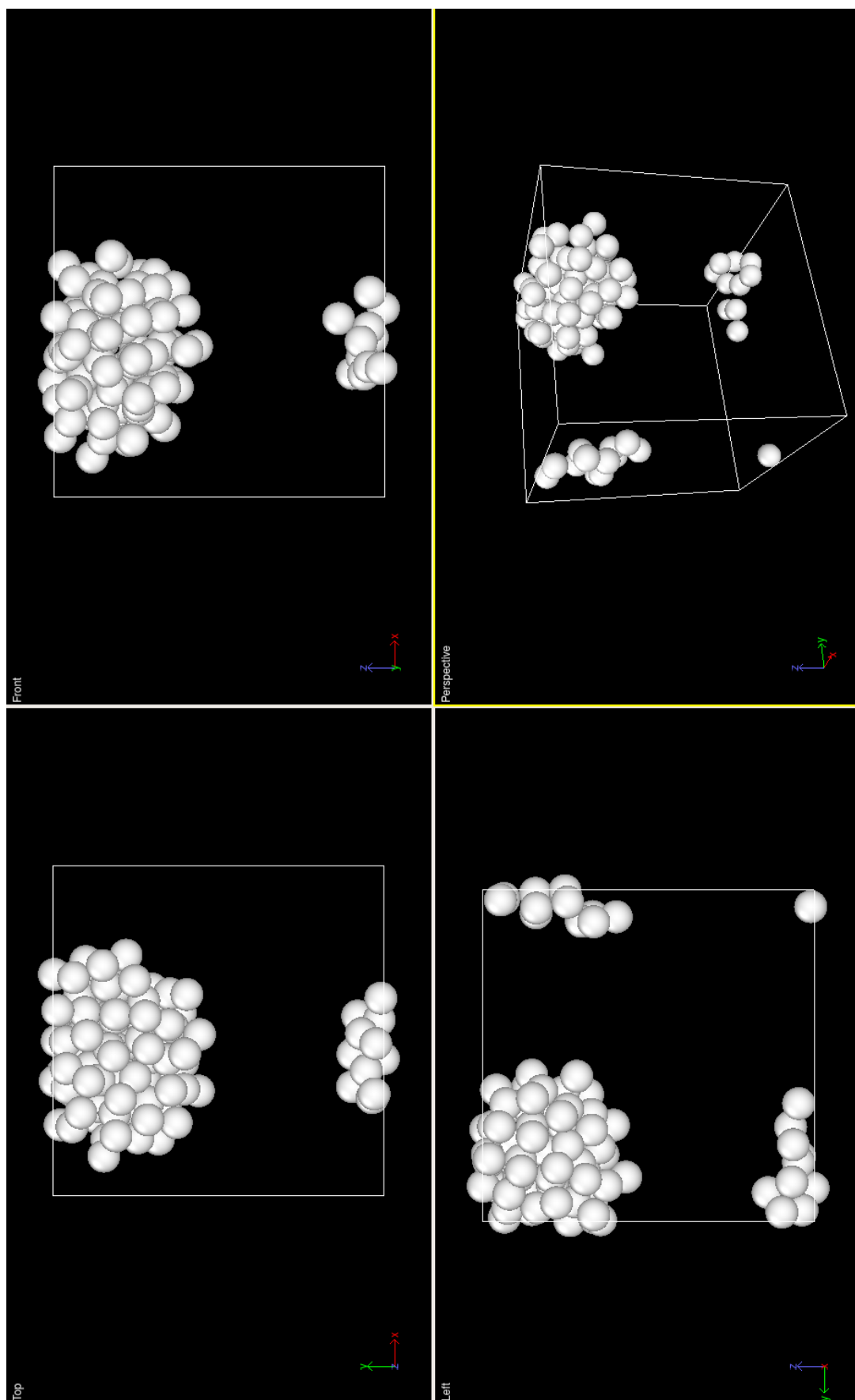


Рис. 15: Характерное расположение молекул жидкости

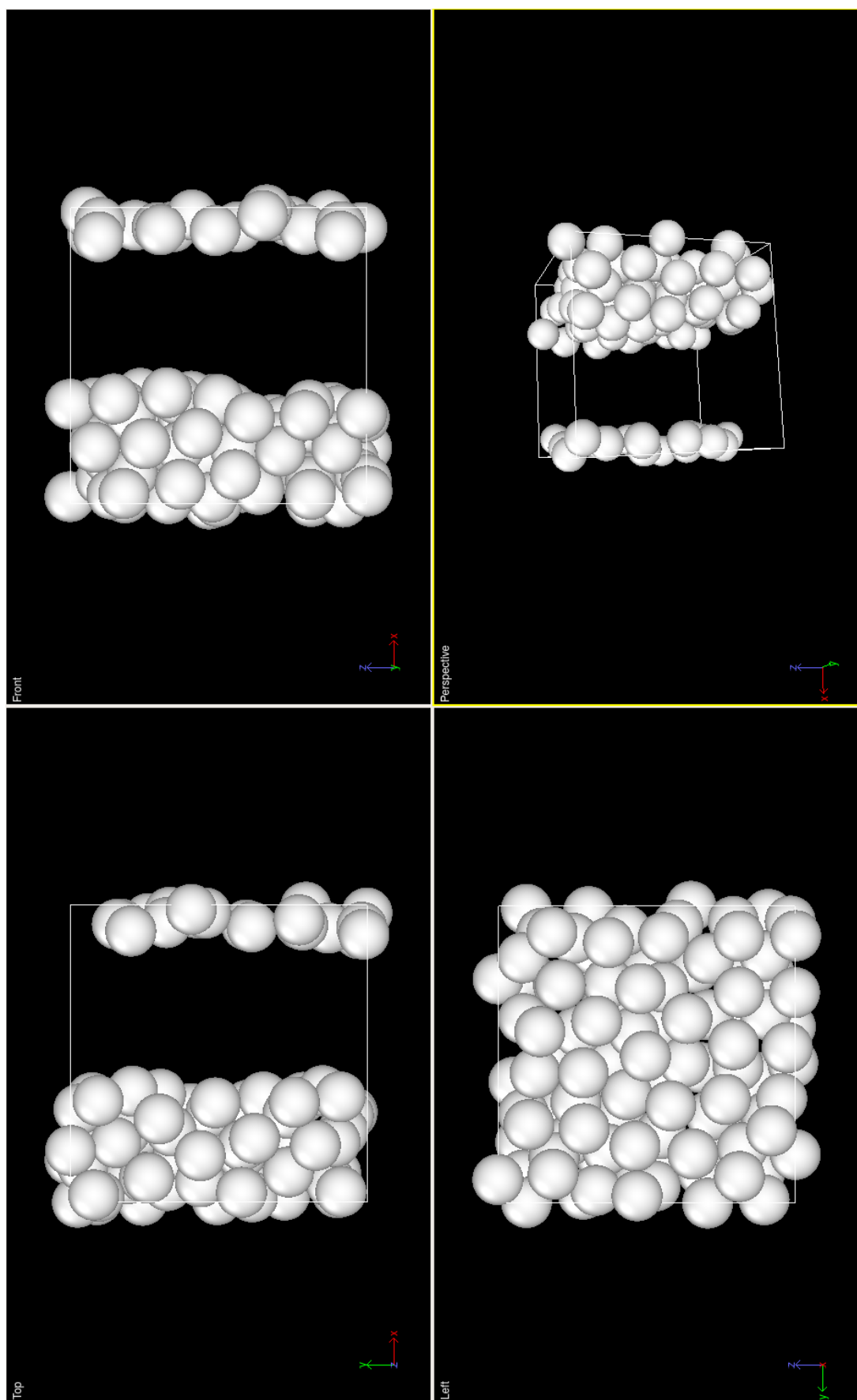


Рис. 16: Характерное расположение молекул Тв. тела

По полученным результатам можно сделать несколько выводов

1. На полученных фазовых диаграммах присутствуют области всех агрегатных состояний.

- Газ -  $0.7 \lesssim T$ ,  $n \lesssim 0.1$ , что согласуется с переходом в закритическую область. При более низких температурах происходит конденсация, в чем можно убедиться, посмотрев на распределение частиц в пространстве.
- Жидкость -  $n \gtrsim 0.3$ ,  $0.2 \lesssim T \lesssim 0.7$
- Закритическая жидкость -  $T \gtrsim 0.7$ ,  $n \gtrsim 0.3$ .
- Тв. тело (как часть двухфазного состояния) -  $n \gtrsim 0.4$ ,  $T \lesssim 0.05$ , но значения  $n$  в данном случае обозначают точку на диаграмме, но не отвечают реальной плотности.
- Жидкость (как часть двухфазного состояния) -  $n \lesssim 0.2$ ,  $T \lesssim 0.2$ , но здесь значения  $n$  тоже лишь для обозначения точки на диаграмме.
- Все что находится между указанными областями - двухфазные состояния Г+Ж и Ж+Тв. В данной работе они не рассматриваются.

Чтобы проверить, действительно ли вещество, находящееся в указанных диапазонах параметров, находится в соответствующем агрегатном состоянии, были проведены дополнительные перекрестные проверки. На Рис. 13 приведены характерные виды зависимости  $\langle r^2 \rangle(t)$  для каждой из указанных областей. По виду Рис. (e) и (f) можно точно сказать, что это твердое тело. Различие между (a) (b) и (c) (d) не столь очевидно, поэтому для дополнительной проверки был проведен визуальный анализ состояний системы на Рис. 14 и 15. Видно, что газ - действительно газ, в отличие от предполагаемой жидкости. То, что мы видим на рис. 15 с предполагаемой жидкостью, точно не является тв. телом из-за характера поведения  $\langle r^2 \rangle(t)$  на Рис. 13 (c) и (d).

Полученные результаты также согласуются с известной фазовой диаграммой для системы Леннарда-Джонса.

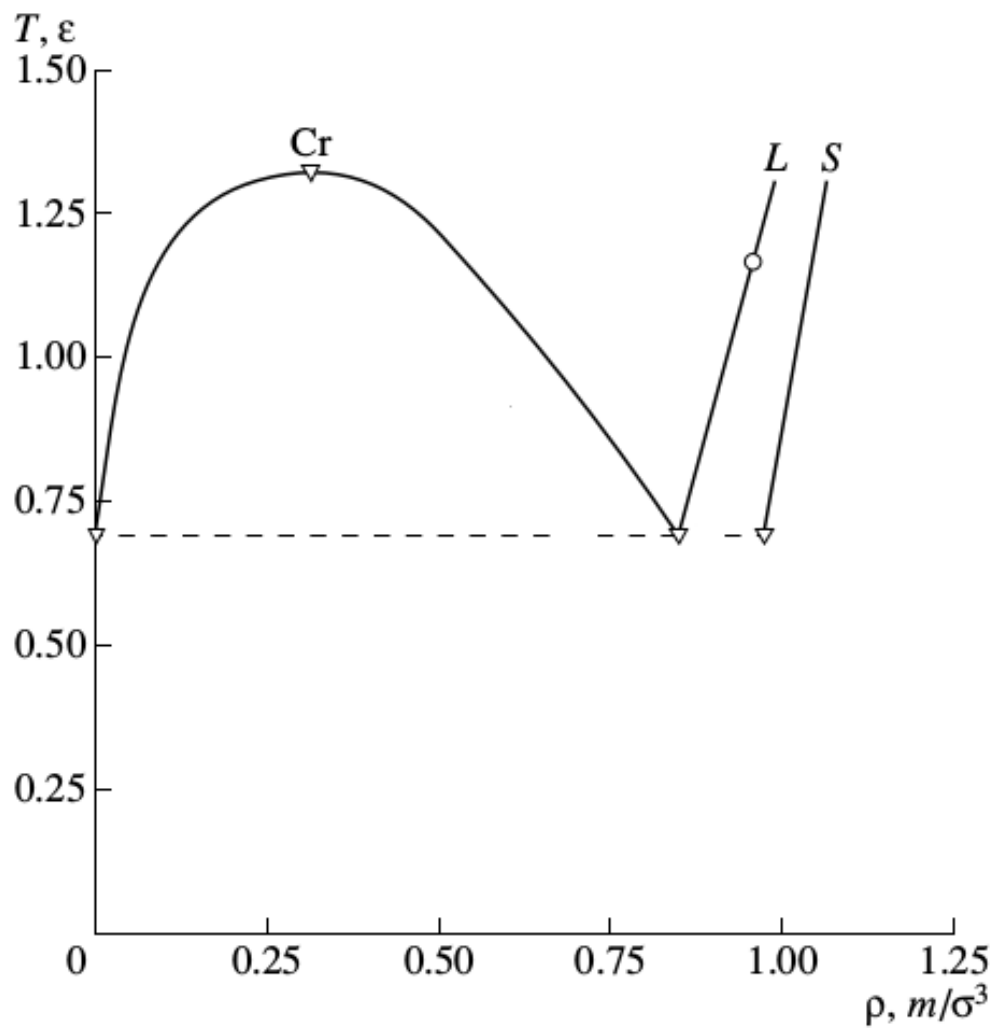


Рис. 17: Фазовая диаграмма системы Леннарда-Джонса

2. На Рис. 9 видно, что

- Теории 0 и 1 дают схожие предсказания на всем рассматриваемом диапазоне параметров.
- Теория 2 сильно отличается от них обоих в области  $T \ll 1$ , что ожидаемо по их построению.
- Результаты экспериментов согласуются только в газе при не слишком больших концентрациях  $n \lesssim 0.1$ . Значит примерно в



тех же границах применима классическая формула для коэффициента диффузии (27), т.к. оба метода опираются на нее, но приходят к своим предсказаниям «с разных сторон», о чем было сказано выше, перед рисунками.

3. Посмотрев на Рис. 12, можно сказать, что

- Количественно приемлемый результат дают 0-ая и 1-ая теории, причем только для газов (Рис. b и d).
- Теория 1 дает лучшую точность, чем классическая теория 0 (Рис. b и d)
- Если из выше сказанного принять предсказания, даваемые 1-ой теорией, за эталон, то видно, что 2-ая теория не применима для количественного описания диффузии газов (Рис. d и f).
- Количественно верная оценка  $\lambda$  практически невозможна ни в одной из предложенных теорий (Рис. a, c, e).

4. Еще раз обратим внимание на Рис. 11 - тут представлены области качественного совпадения предсказаний с экспериментом. Может показаться, что в рамках описанных теорий мы можем на качественном уровне что-то сказать о жидкости (Рис. a, c, f) и даже о твердом теле (Рис. e). Но это не так из-за конденсации, происходящей в даном диапазоне параметров, о чем было сказано выше.

Эта проблема и последующее изучение возможности описания жидкости и твердых тел моделью Леннарда-Джонса - одно из возможных направлений развития работы.

## 6 Источники

- [1] Д.В.Сивухин. Общий курс физики. Термодинамика и молекулярная физика.
- [2] МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ 2012 год, том 24, номер 6, стр. 3-44.
- [3] Температура вырождения - [Википедия ru](#)
- [4] Потенциал Леннарда-Джонса - [Википедия en](#)
- [5] Периодические граничные условия - [сайт СПбПУ](#)
- [6] Численная схема Эйлера - [Википедия en](#)
- [7] Метод Velocity Verlet - [Википедия en](#)
- [8] Метод Leap Frog - [Википедия en](#)
- [9] Метод Рунге-Кутты-4 - [Википедия en](#)
- [10] Эргодическая гипотеза - [Википедия en](#)
- [11] Ближний порядок - [Википедия ru](#)
- [12] Межмолекулярные силы - [Википедия en](#)