Московский физико-технический институт (государственный университет)
Семинар кафедры общей физики

Доклад по мотивам вопроса по выбору

Самодиффузия в Леннард-Джонсовской системе

Поляченко Юрий, 726, ФОПФ

Консультанты: Норман Г. Э.

Тимофеев А. В.

26.10.2018
Долгопрудный, МФТИ

Содержание работы

1) Цели

2) Модель

3) Теоретический анализ модели

4) Анализ численных экспериментов

5) Выводы

Цели

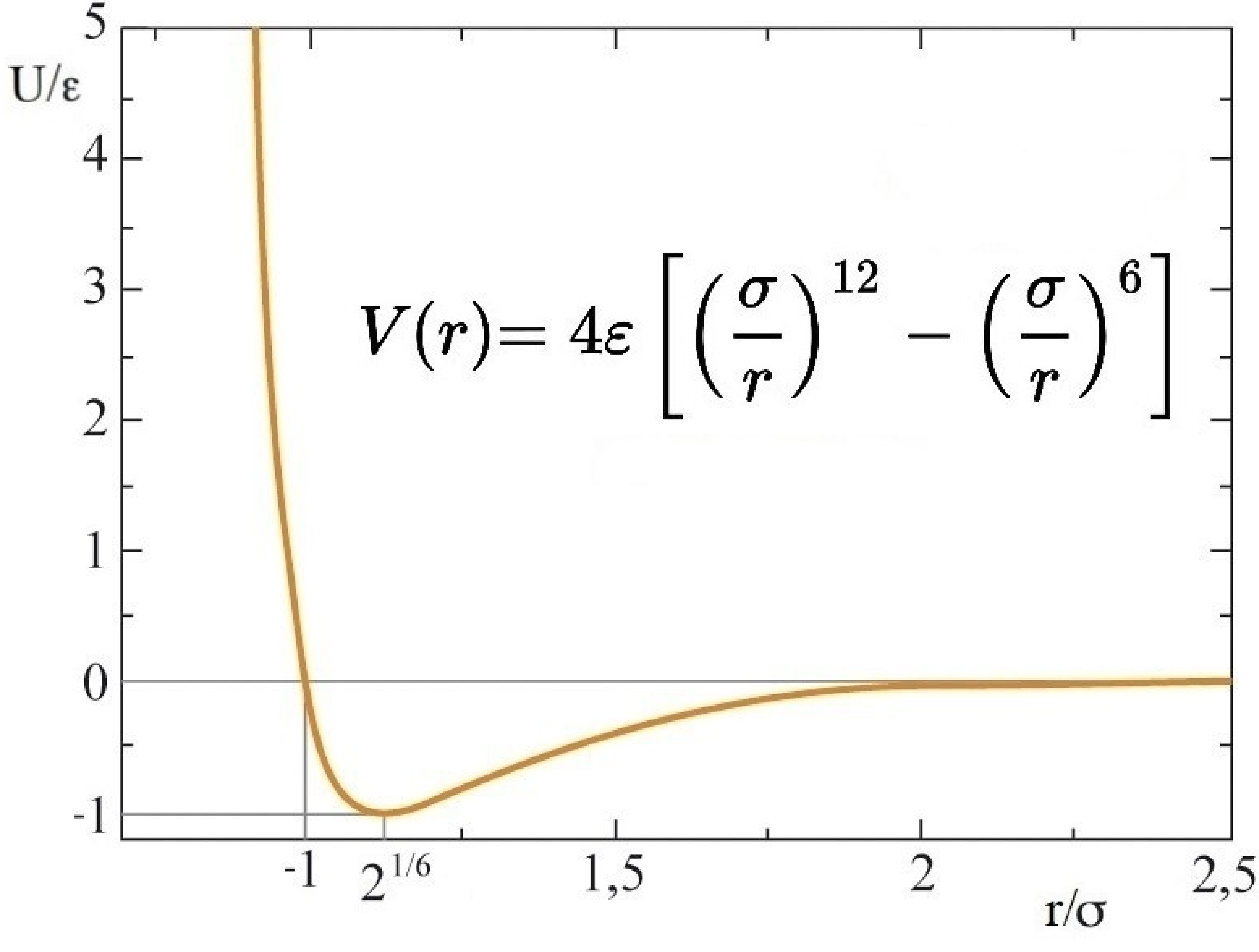
1) Создать программный аппарат, позволяющий анализировать эволюцию системы взаимодействующих частиц.

2) Проверить точность выполнения формул МКТ, полученных в модели Ван-дер-Ваальса.

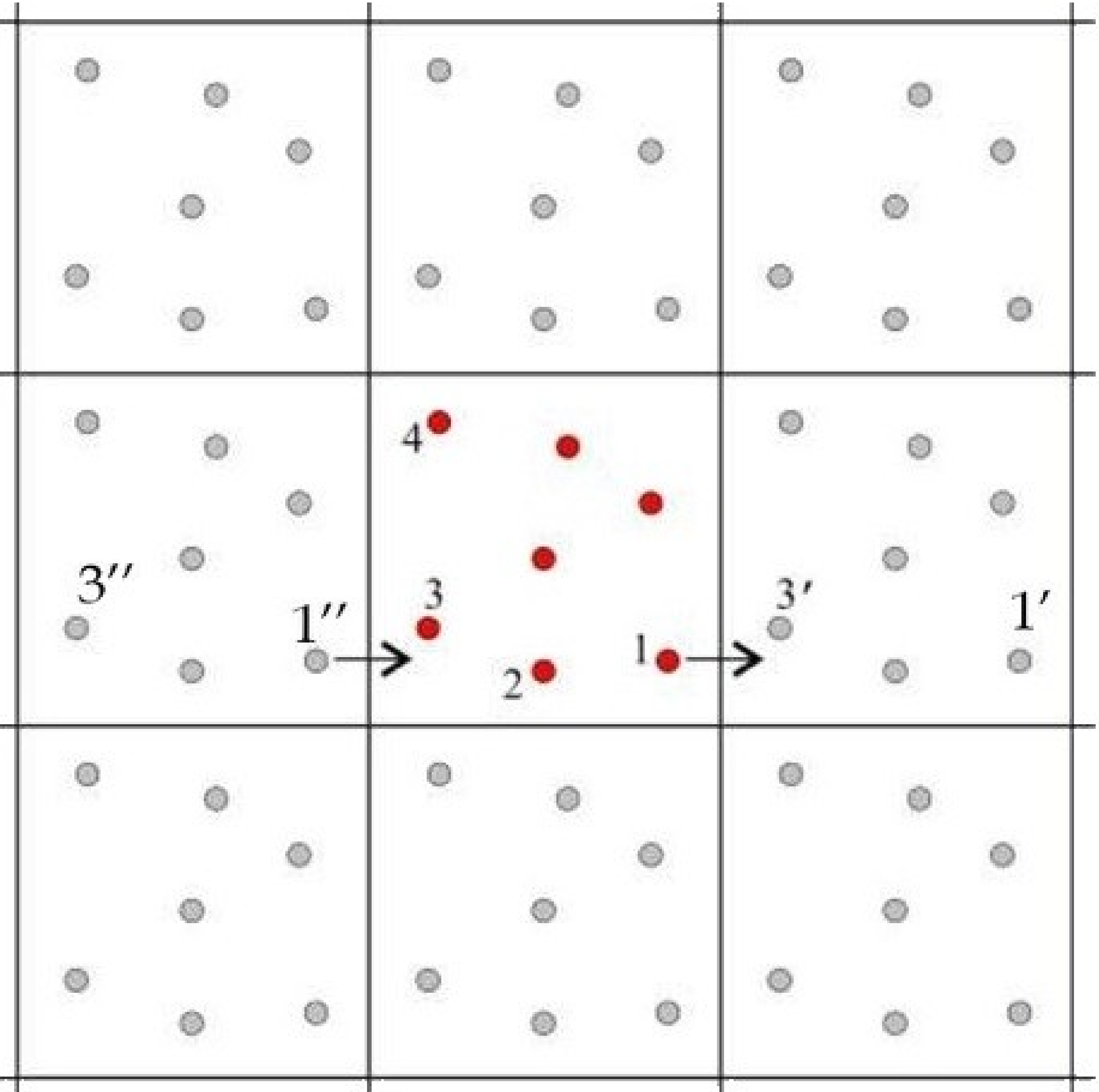
3) Предложить уточнения/конкретизацию формул модели Ван-дер-Ваальса и проверить точность выполнения предложенных уточнений.

Модель

Взаимодействие частиц

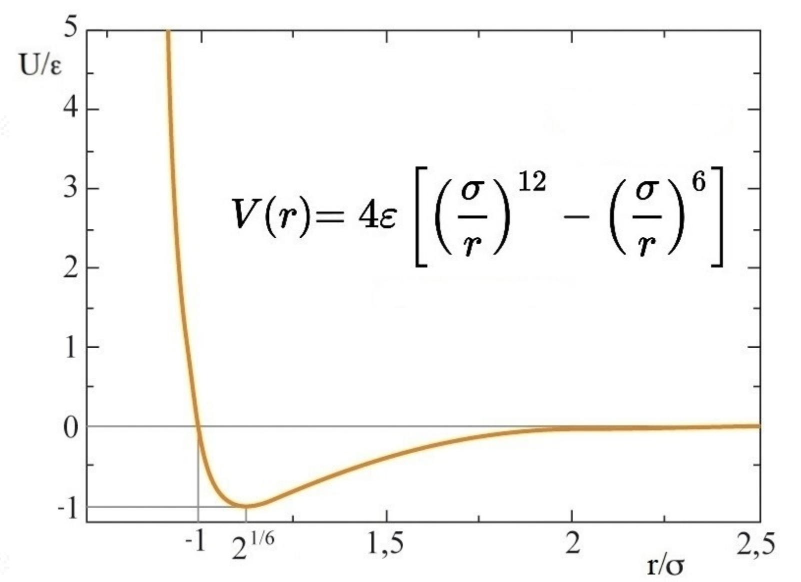


Периодические граничные условия



Центральный куб транслируется на расстояние = длине себя, из-за чего система преобретает некоторые свойства бесконечной среды.

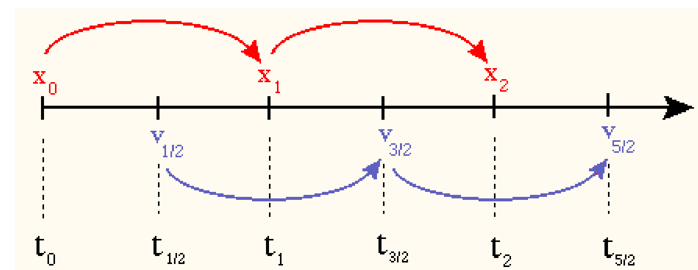
$$x_{used} = x_{real} - \lfloor x_{real} / D \rfloor \cdot D$$

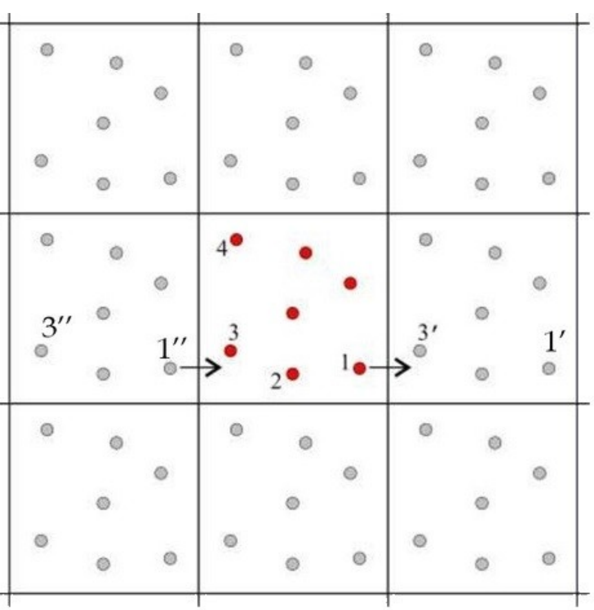


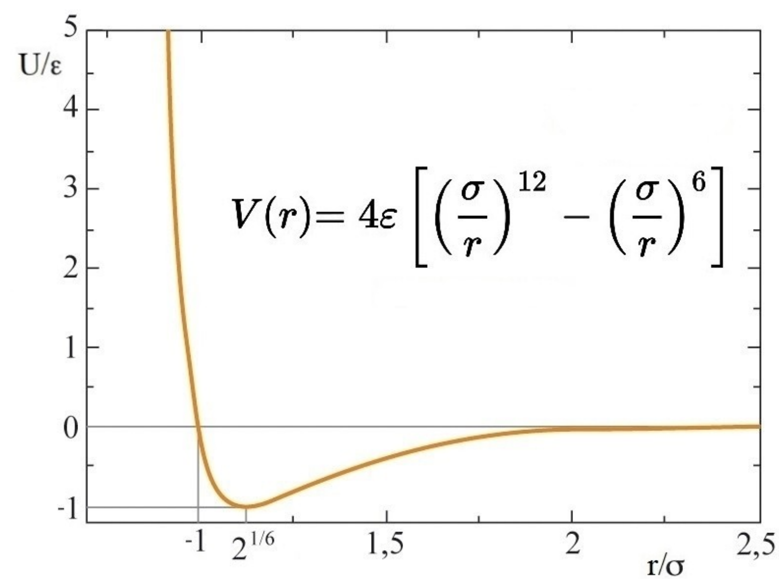
Система уравнений и её решение

$$\begin{cases} \ddot{\vec{r}}_i = \dfrac{1}{m_i} \sum\limits_{j \neq i} \vec{F}_{ij}(\vec{r}) \\ \dot{\vec{r}}_i(t=0) = \vec{v}_{oi} \\ \vec{r}_i(t=0) = \vec{r}_{oi} \end{cases}$$

$$\begin{cases} x(t) = x(t-dt) + v(t-dt/2) \cdot dt \\ a(t) = f(x(t)) \\ v(t+dt/2) = v(t-dt/2) + a(t) \cdot dt \end{cases}$$

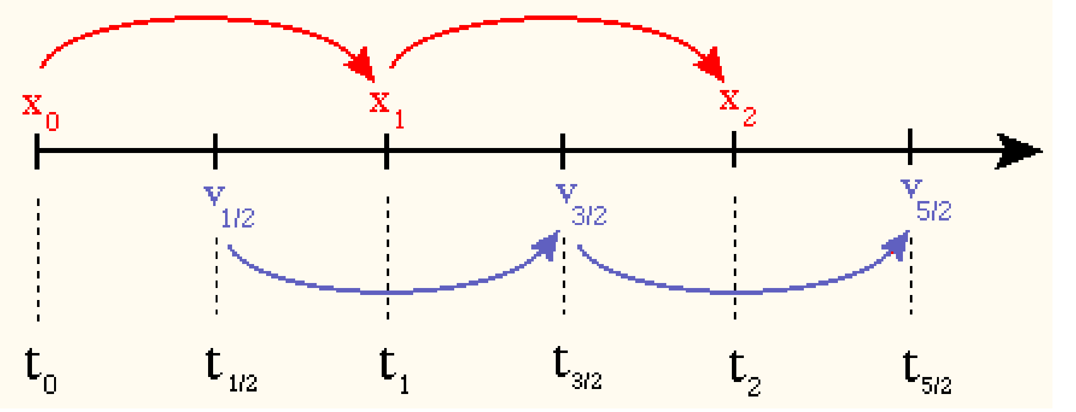


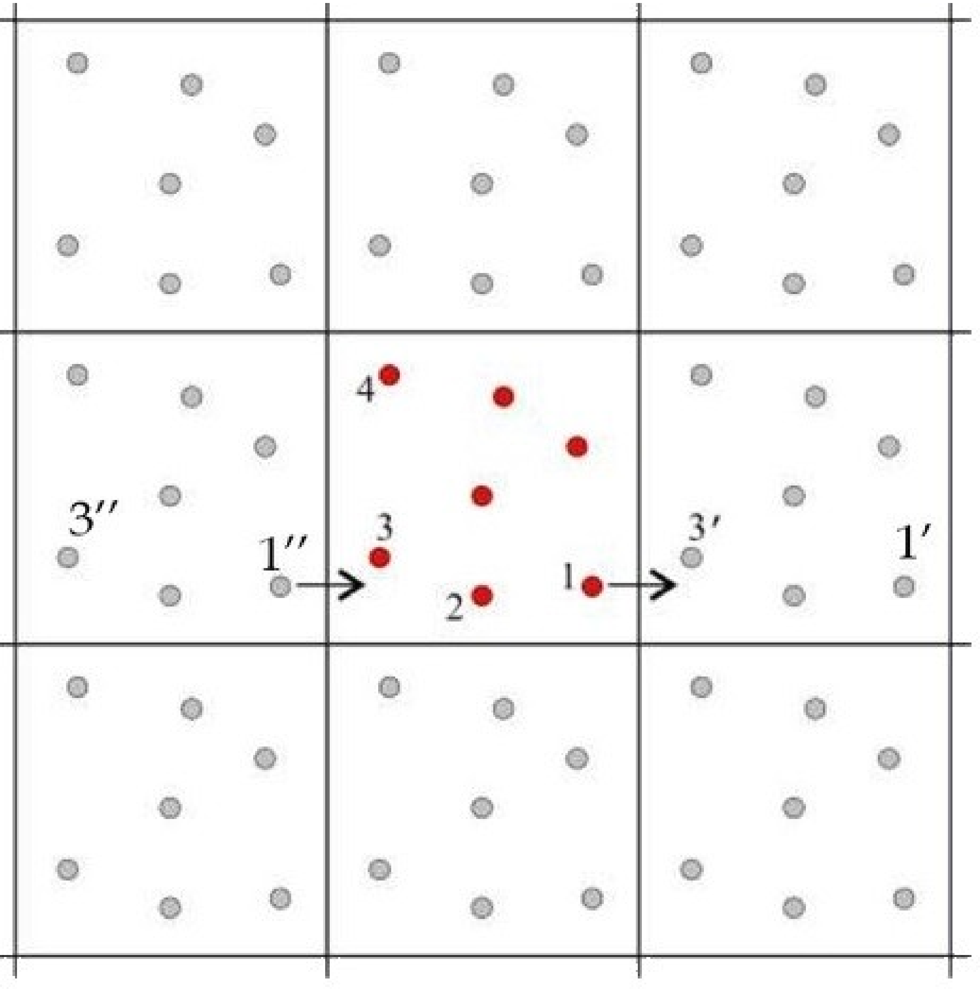


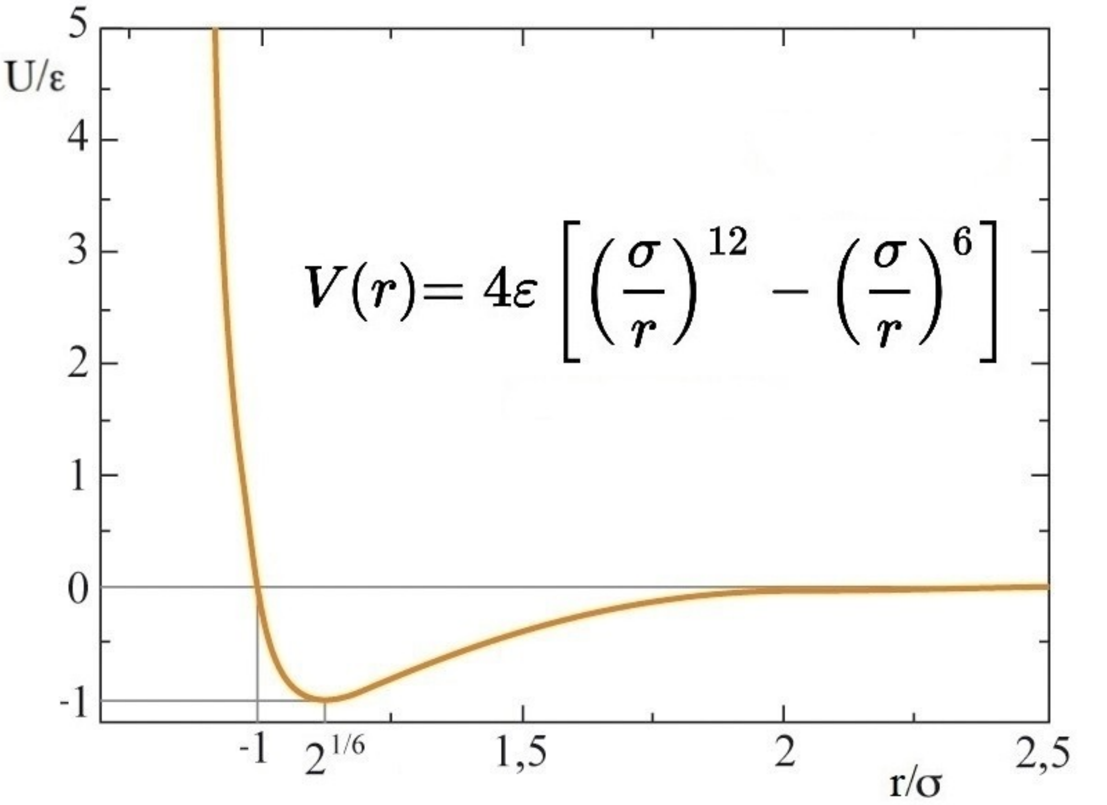


Сводка модели

$$m_i \vec{a}_i = \sum \vec{F}_{ij}$$







Теоретический анализ модели

Оценки длины свободного пробега λ

- Курс общей физики:

$$r_{eff}=1$$
$$\lambda(T)=const$$

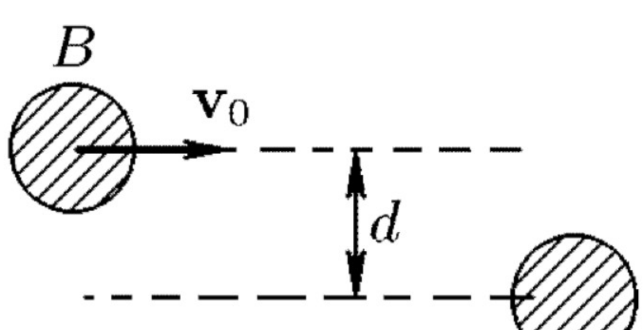
$$\boxed{\lambda_0=\frac{1}{\sqrt{2}\,n\,\pi\,r_{eff}^2}} \quad (1)$$

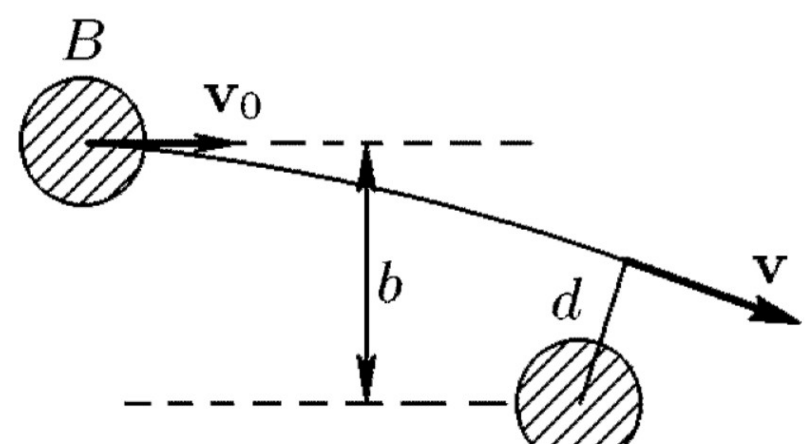
- Оценка при n << 1, T << 1 (формула Сазерленда).

$$\left.\begin{matrix} \text{ЗСЭ}\ \infty\rightarrow r_{min} \\ \text{ЗСМИ}\ \infty\rightarrow r_{min} \\ \text{СО частицы} \end{matrix}\right\} \longrightarrow r_{eff}=\sqrt{1+\frac{2}{3T}}$$

$$\sigma=\sigma_0\left(1+\frac{2}{3T}\right)$$

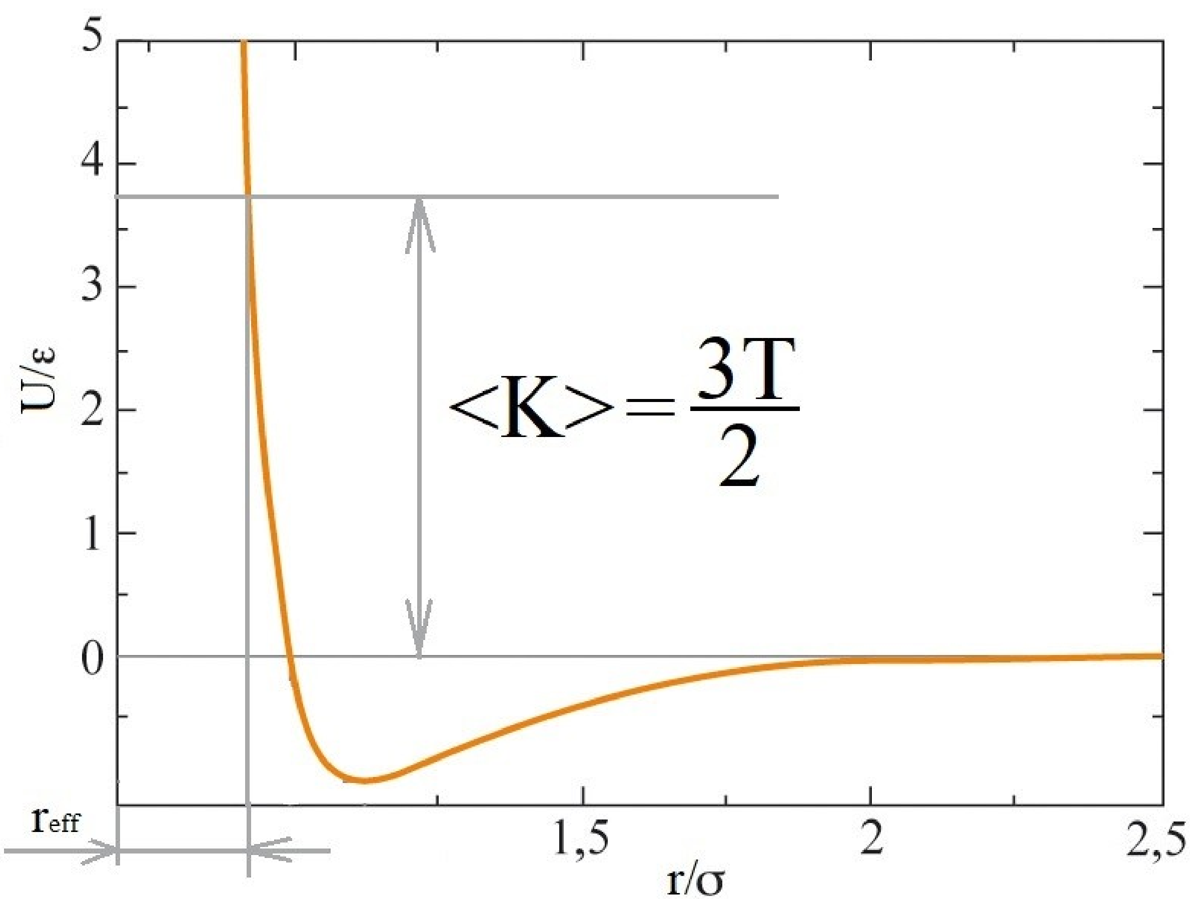
$$\boxed{\lambda_1=\lambda_0\frac{3T}{2+3T}} \quad (2)$$





- Оценка при n << 1, T > 1 (высокотемпературная формула).

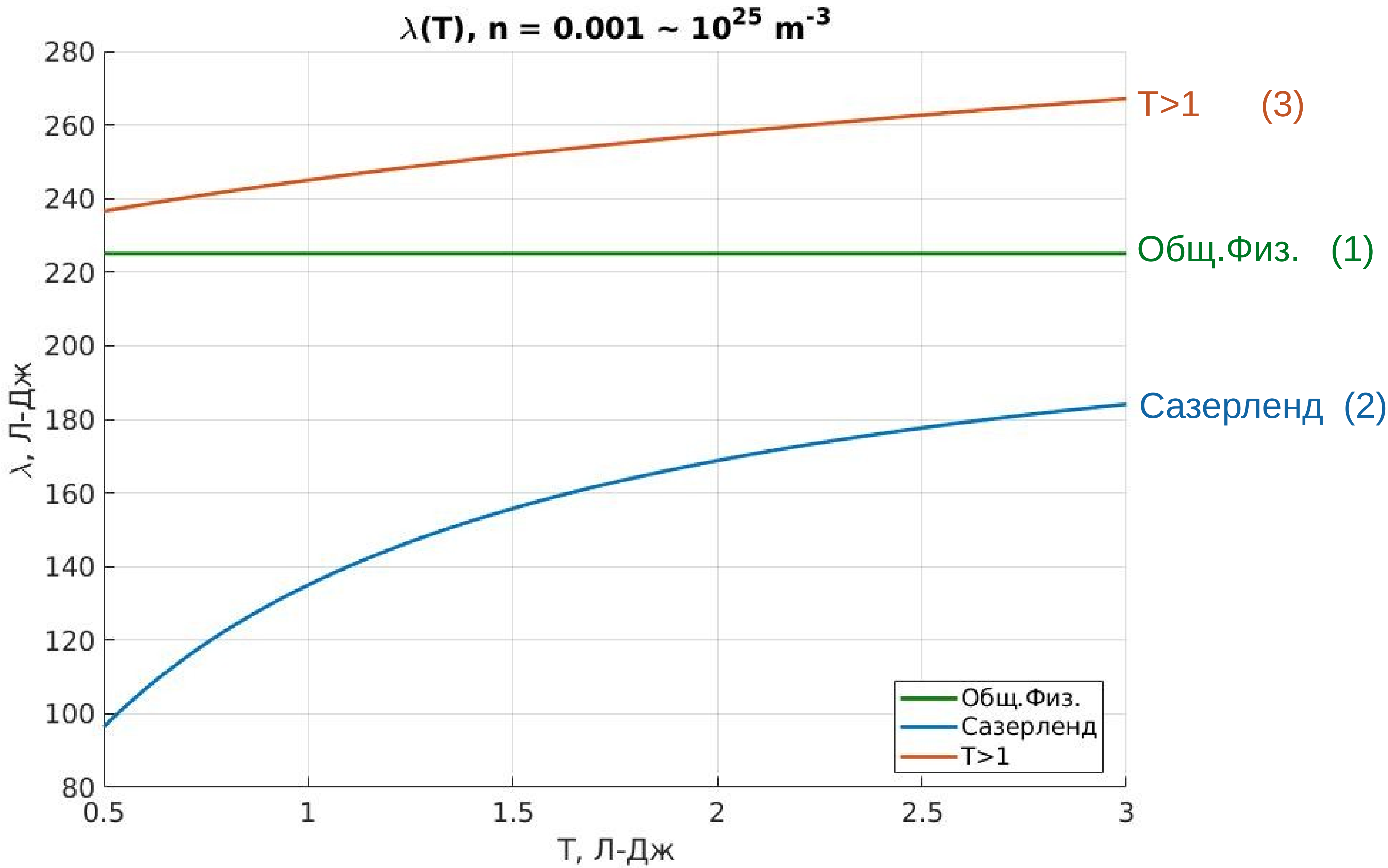
$$\left.\begin{array}{c} \text{ЗСЭ } \infty \to r_{min} \\ \text{СО частицы} \end{array}\right\} \longrightarrow \quad r_{eff} = \left(\frac{1 + \sqrt{1 + \frac{3}{2} T}}{2} \right)^{-1/6}$$



$$\boxed{\lambda_2 = \lambda_0 \left(\frac{1 + \sqrt{1 + \frac{3}{2} T}}{2} \right)^{1/3}}$$

(3)

Наглядное сравнение



Закон диффузии

- Курс общей физики

$$\langle r^2 \rangle \sim t$$

- Предлагаемое уточнение

$$\left.\begin{aligned} \ddot{x} &= \eta - \dot{x}/\tau \\ r(t=0) &= 0 \\ r(t \to 0) &= vt \end{aligned}\right\} \longrightarrow \langle r^2 \rangle = 2\tau^2 \langle v^2 \rangle \left(t/\tau + \exp(-t/\tau) - 1 \right)$$

Предельные случаи

$$t \ll \tau \qquad\qquad t \gg \tau$$

$$\langle r^2 \rangle = \langle v^2 \rangle t^2 \qquad\qquad \langle r^2 \rangle = 2\lambda \langle v \rangle t$$

Связь с ранее изученным

$$\tau = \lambda \frac{\langle v \rangle}{\langle v^2 \rangle}$$

Анализ численных экспериментов

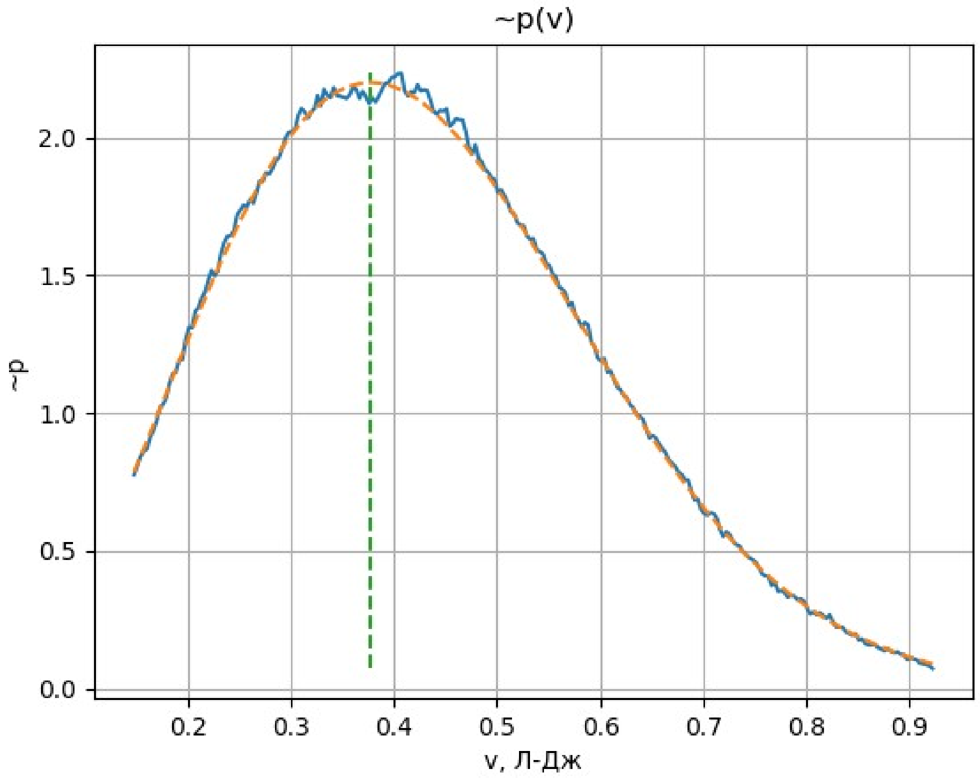
Распределение скоростей частиц

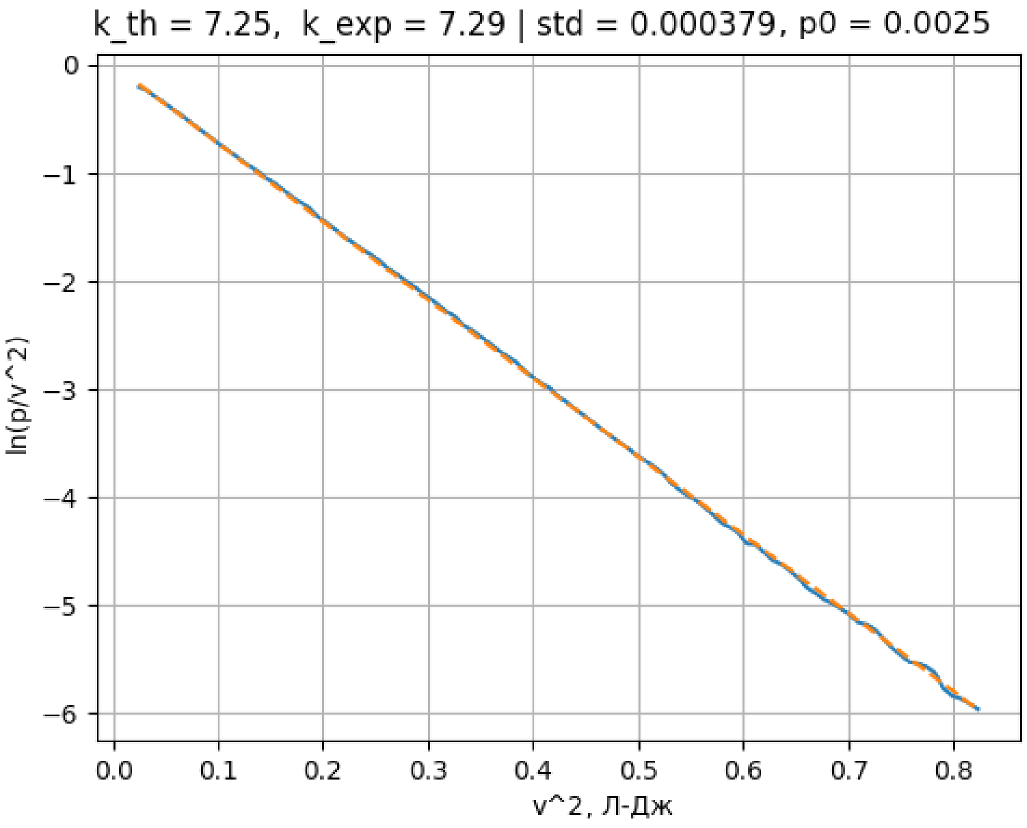
Распределение Максвелла

$$p(v) = C v^2 \exp(-v^2 / v_0{}^2)$$

Линеаризованный вид

$$\ln(p(v)/Cv^2) = -v^2 / v_0{}^2 \sim -v^2$$

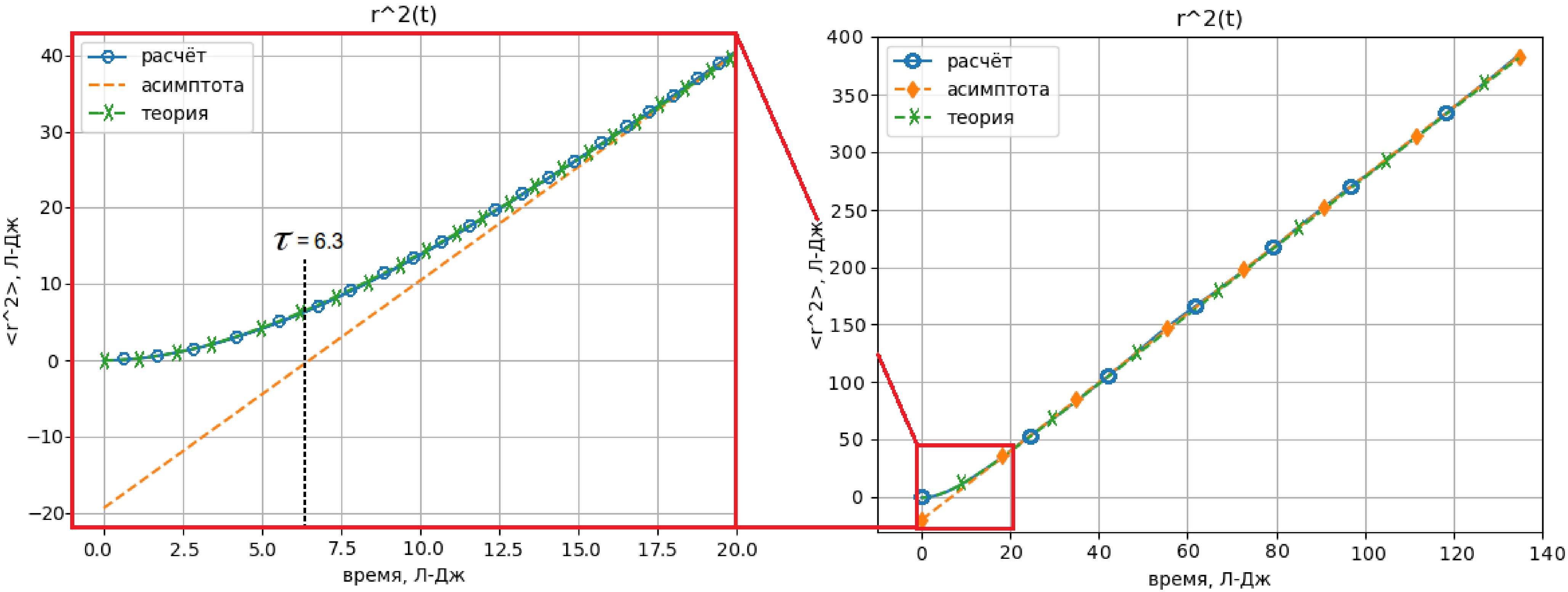




Уточненная диффузия

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

$$t \leqslant \tau \qquad\qquad t \gg \tau$$



$$\langle r^2\rangle(t) \Rightarrow D \Rightarrow \lambda$$

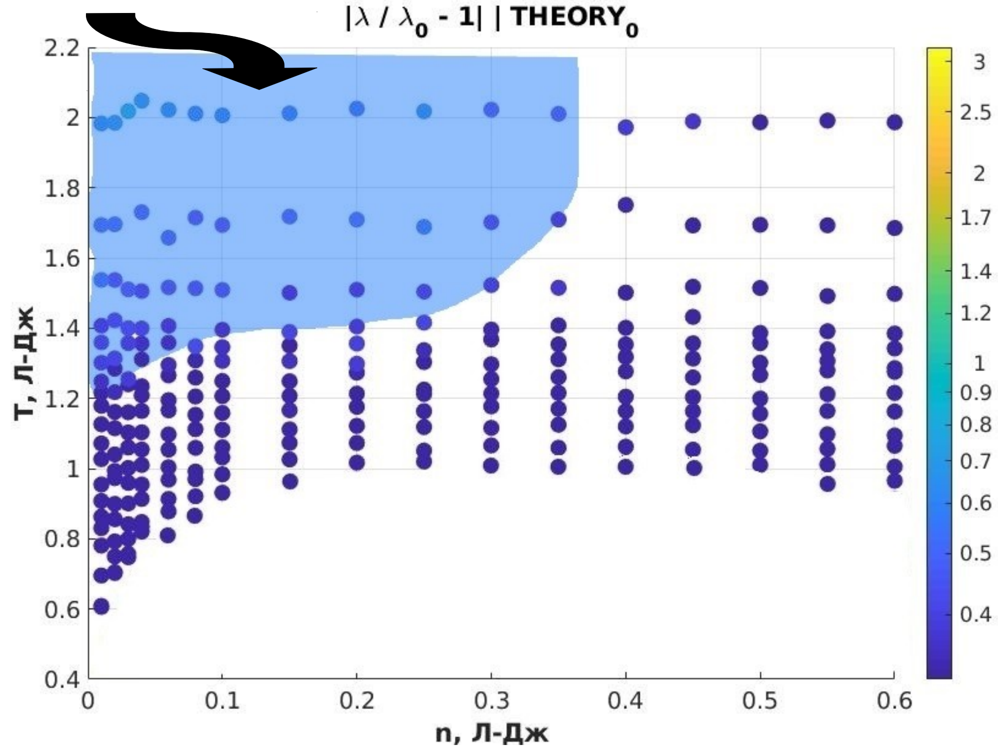
Оценки λ

Эталон:

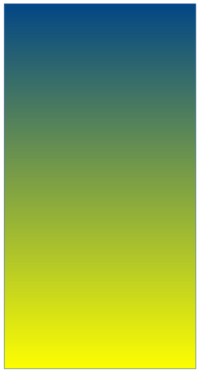
$$\langle r^2 \rangle (t) \Rightarrow D \Rightarrow \lambda$$

Ошибка ~60%

Общ.Физ. (1)



Δλ / λ ~ 30%

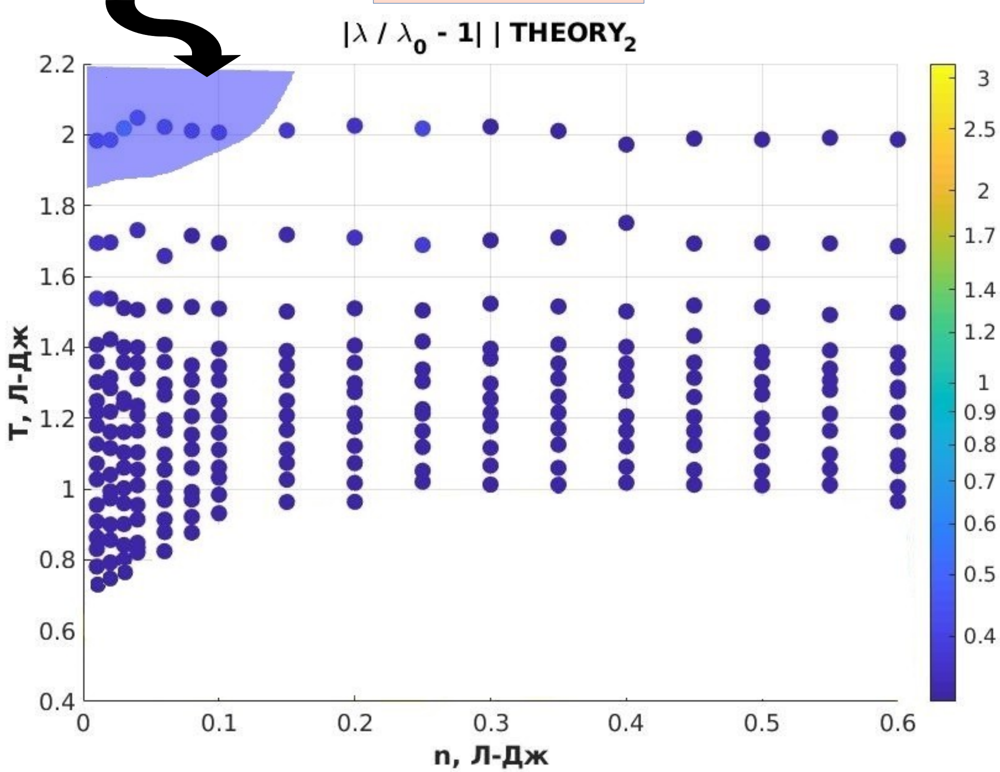


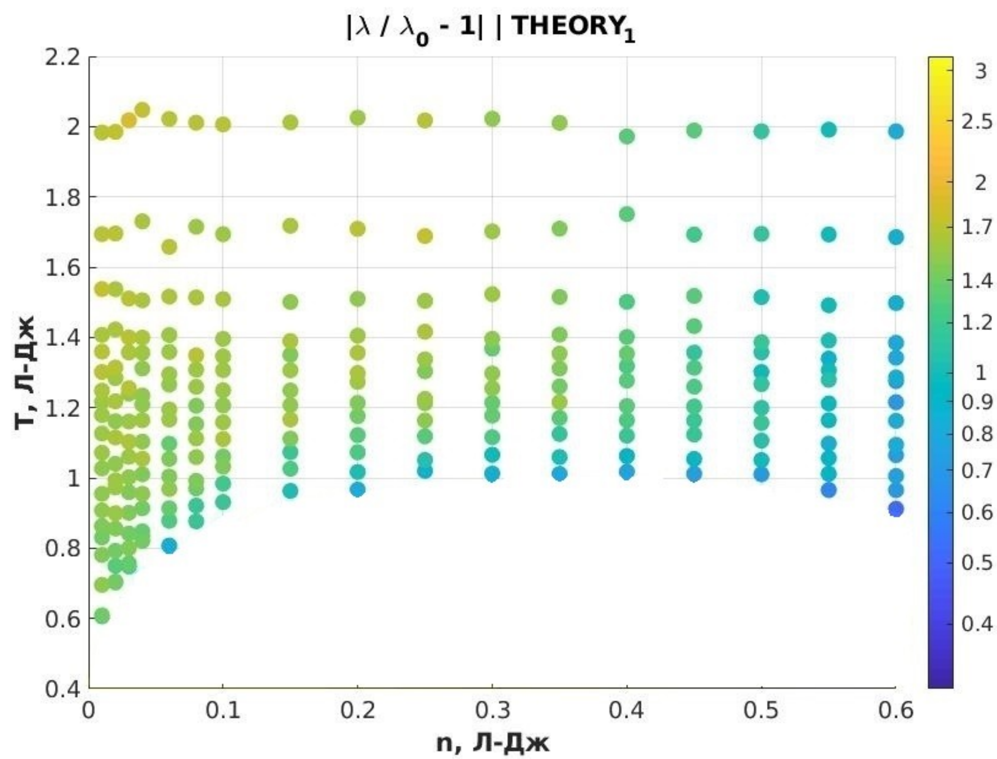
Δλ / λ ~ 300%

Сазерленд (2)

Ошибка ~40%

T>1 (3)



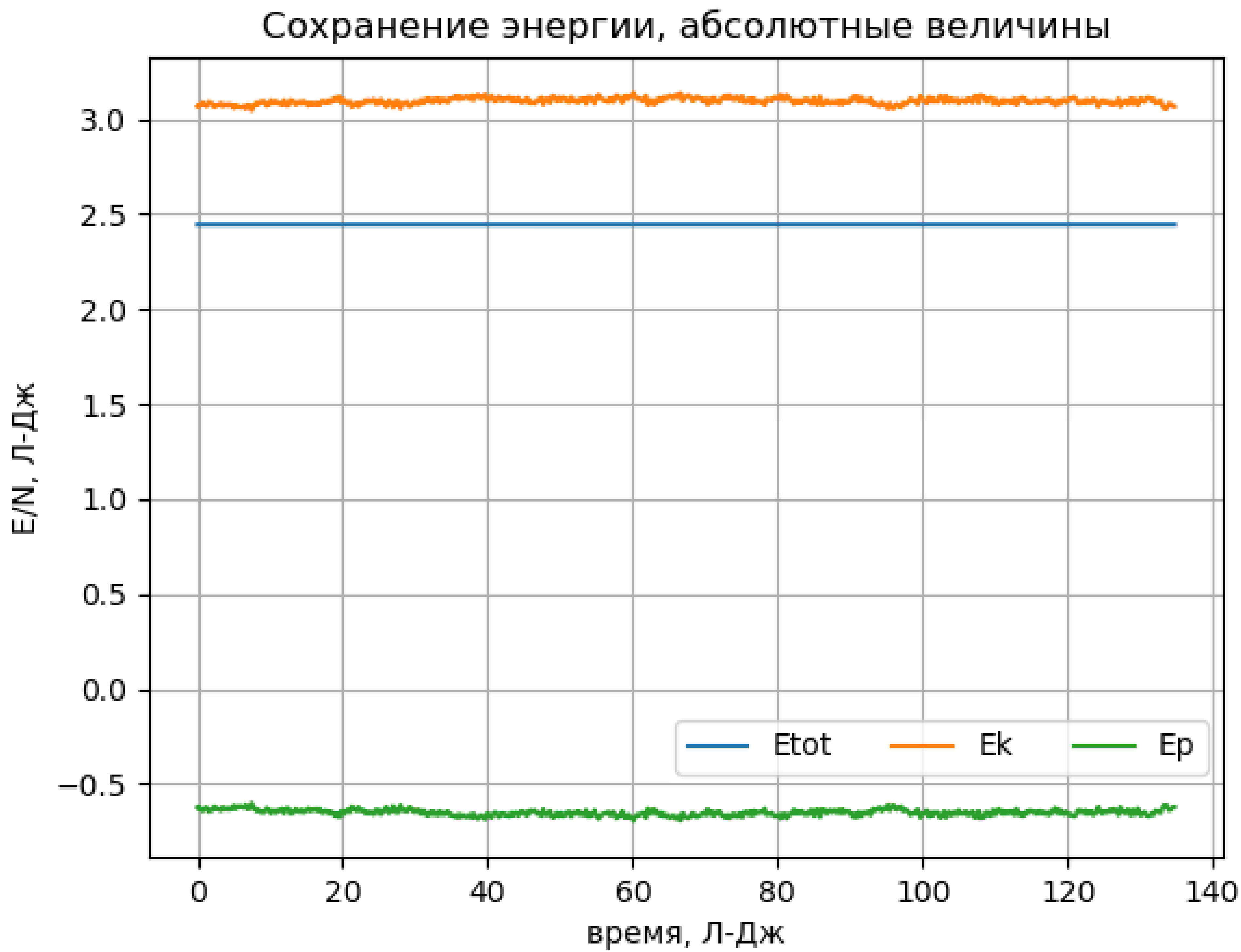


Выводы

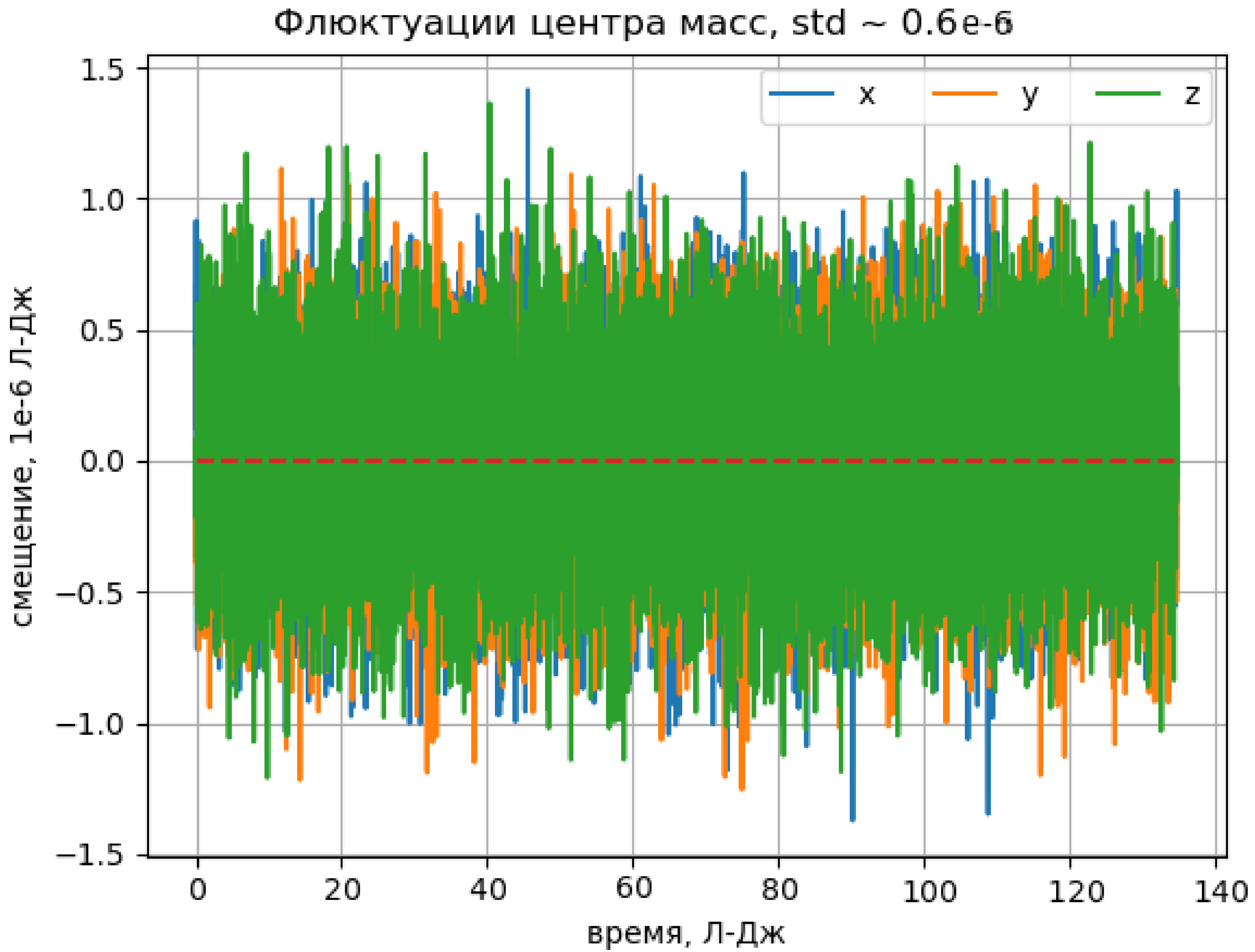
- Предложенная оценка T>1 (3) дает лучшее совпадение с численным экспериментом, чем теория, известная нам из курса общей физики.

- Формула Сазерленда (2) плохо применима в исследованном диапазоне параметров.

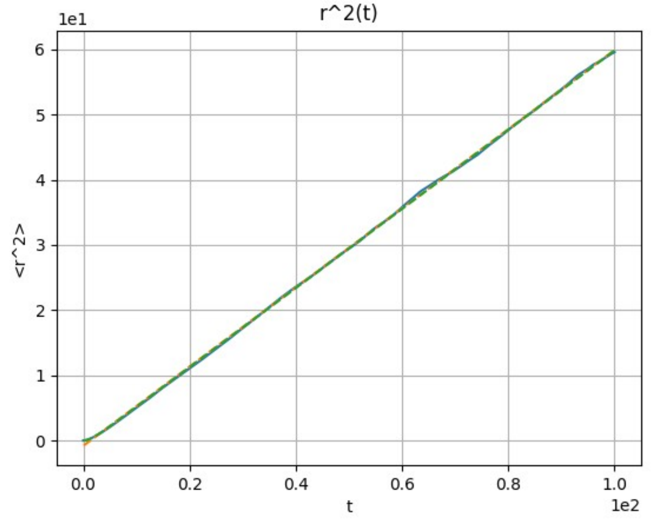
- Уточнённая формула $\langle r^2 \rangle (t)$ хорошо согласуется с численным экспериментом, что говорит о применимости модели броуновской диффузии (случайная сила + $F_{res} = -\gamma \dot{x}$) в исследованном диапазоне n и T.

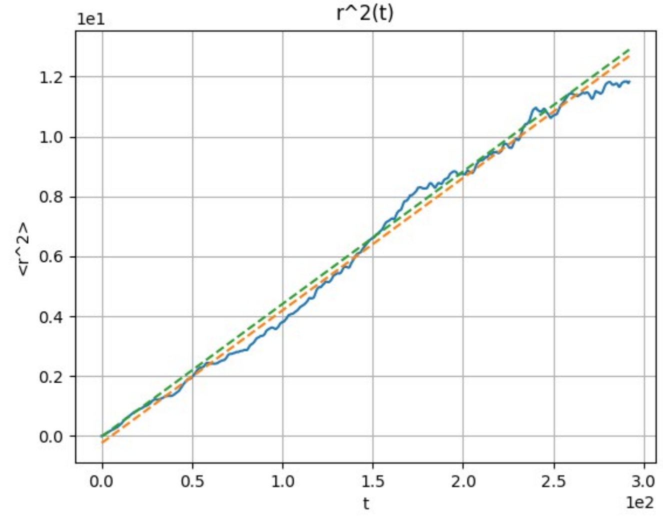

Сохранение энергии, абсолютные величины
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
−0.5
E/N, Л-Дж
0
20
40
60
80
100
120
140
время, Л-Дж
Etot
Ek
Ep

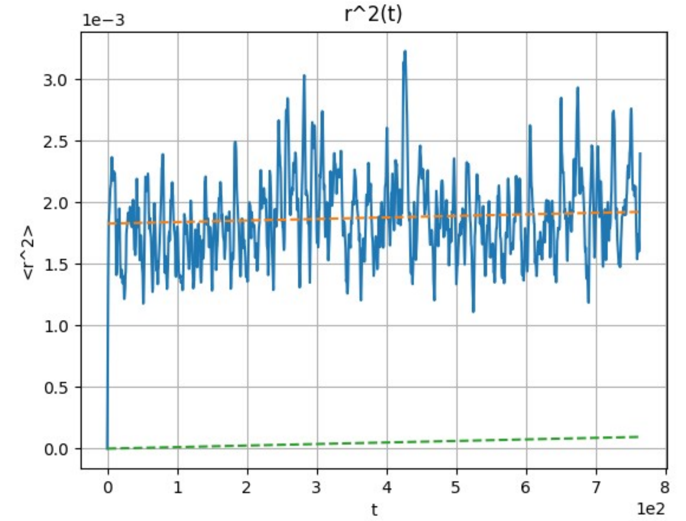

Флюктуации полной энергии | E/<E> - 1 | std ~ 0.2e-4
E/<E> - 1, 1e-5
время, Л-Дж
4
2
0
−2
−4
−6
0
20
40
60
80
100
120
140



Флюктуации центра масс, std ~ 0.6e-6
x
y
z
смещение, 1e-6 Л-Дж
время, Л-Дж
1.5
1.0
0.5
0.0
−0.5
−1.0
−1.5
0
20
40
60
80
100
120
140



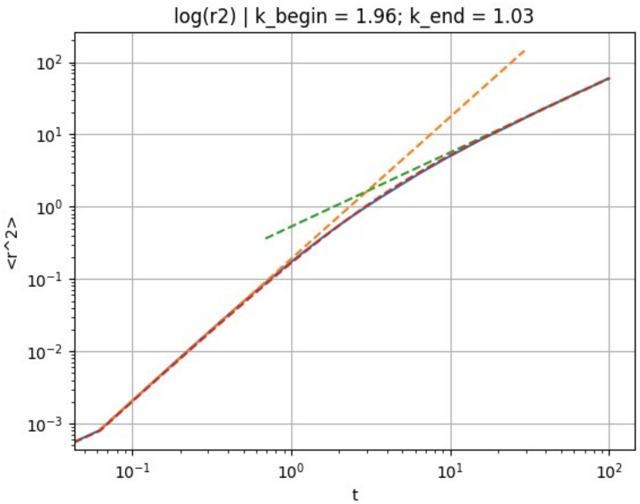


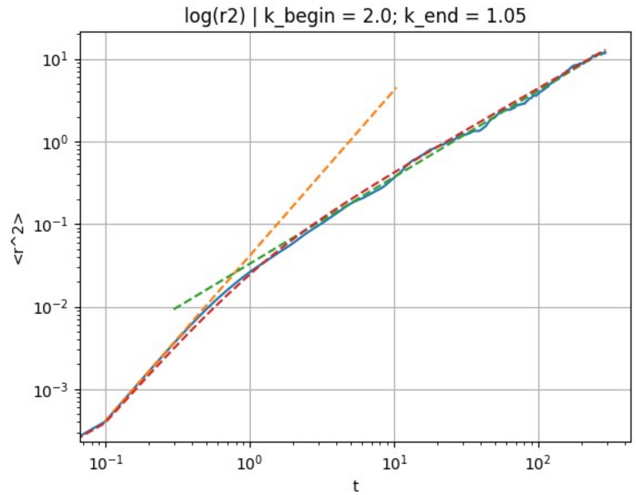


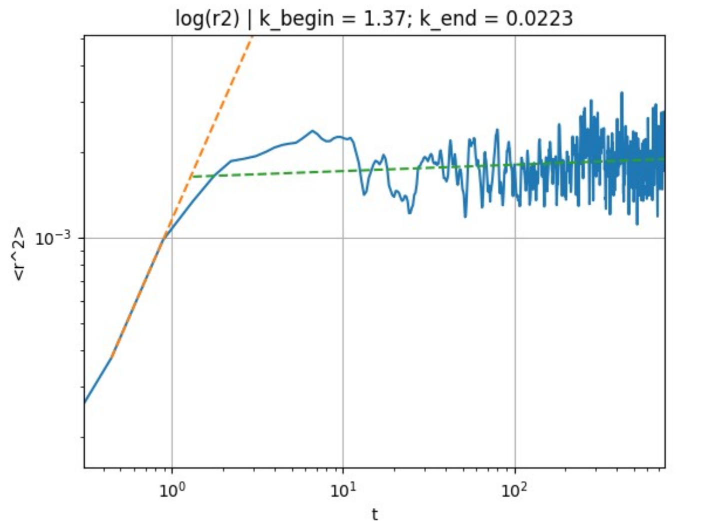
Линейный масштаб

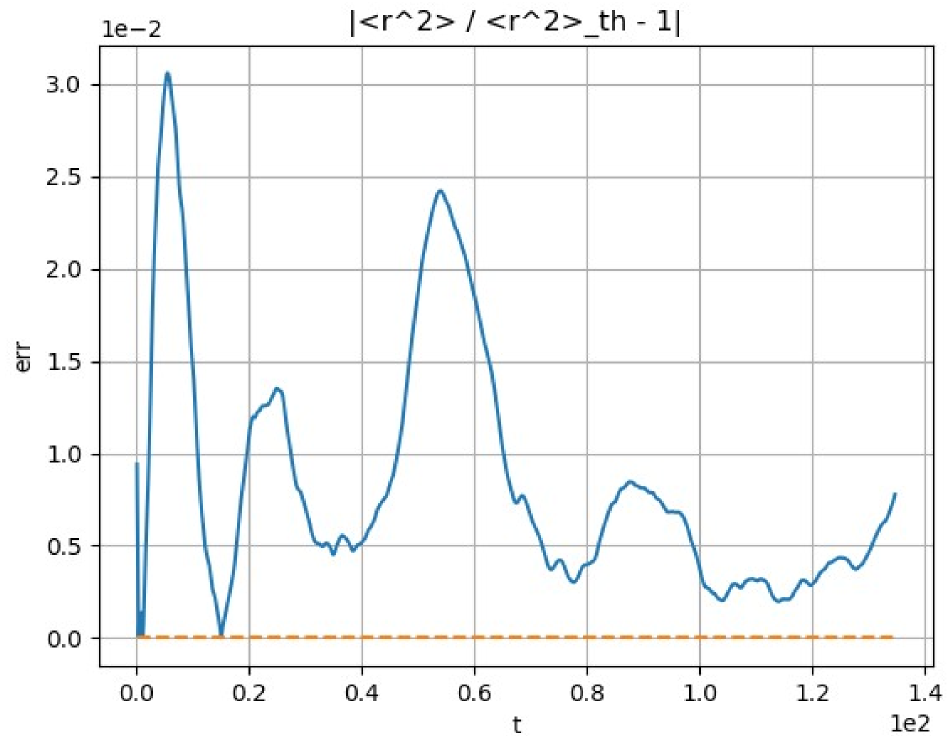
газ жидкость тв. тело

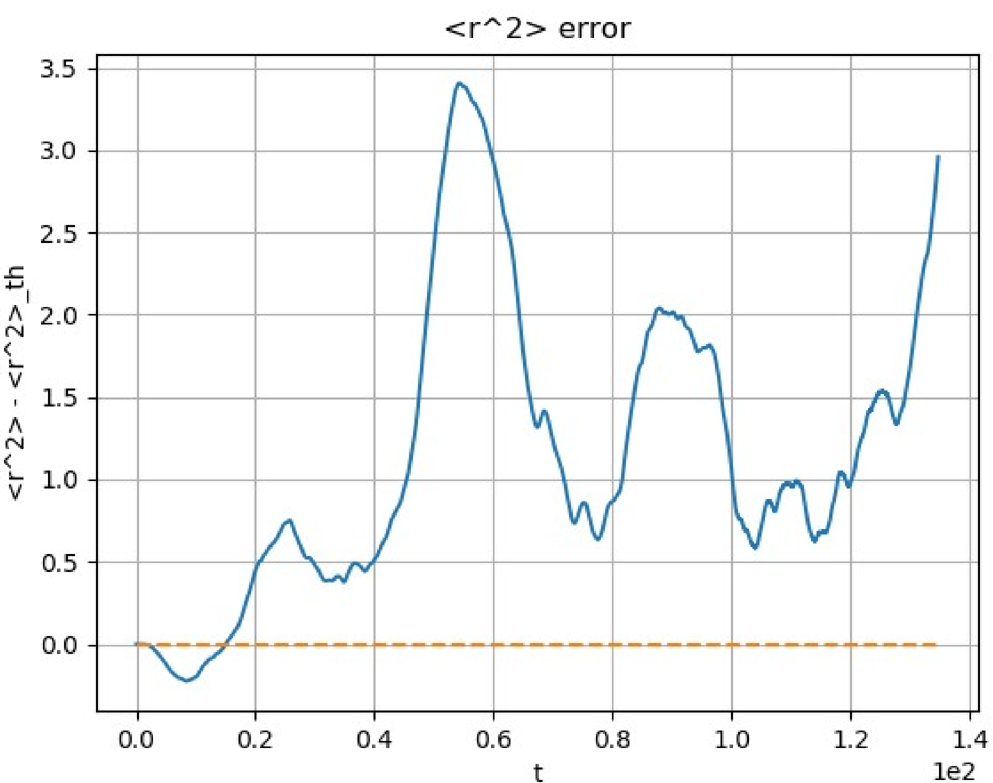
Логарифмический масштаб

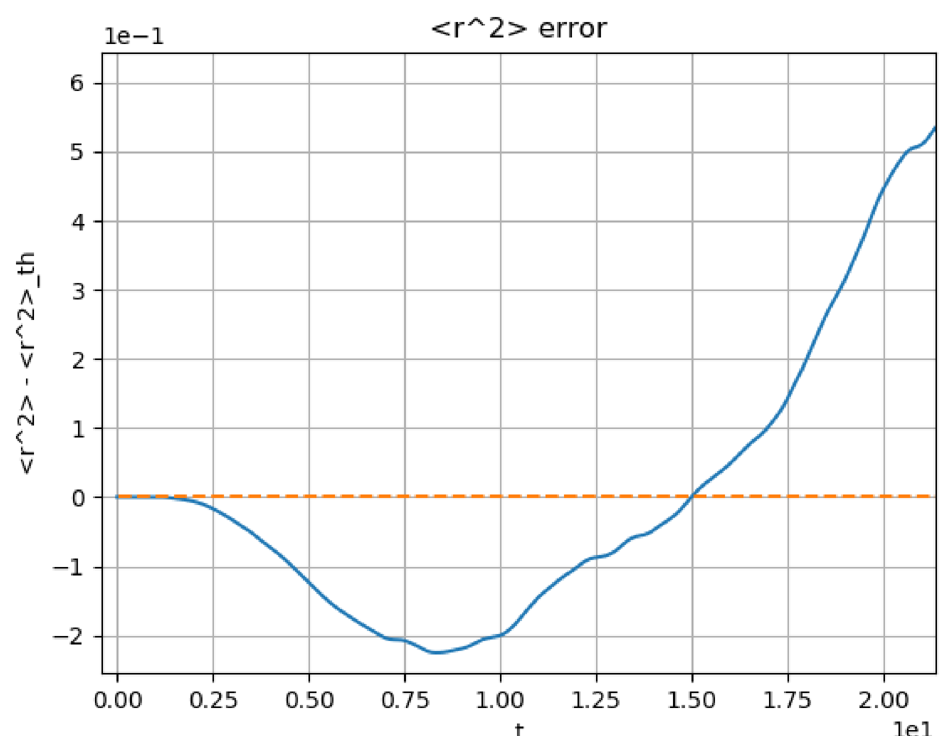


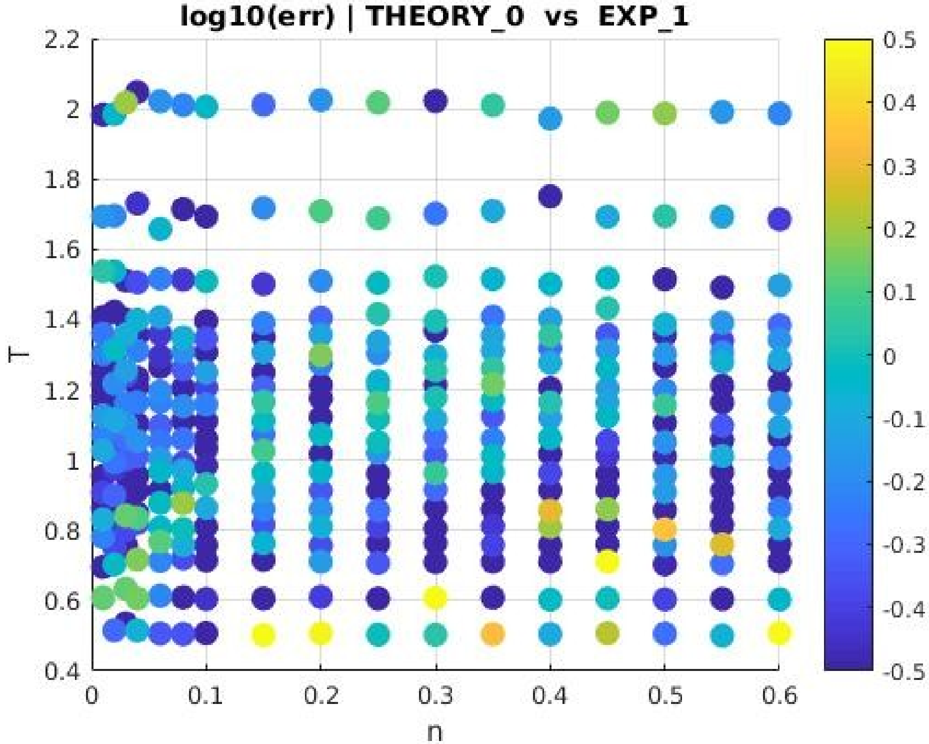


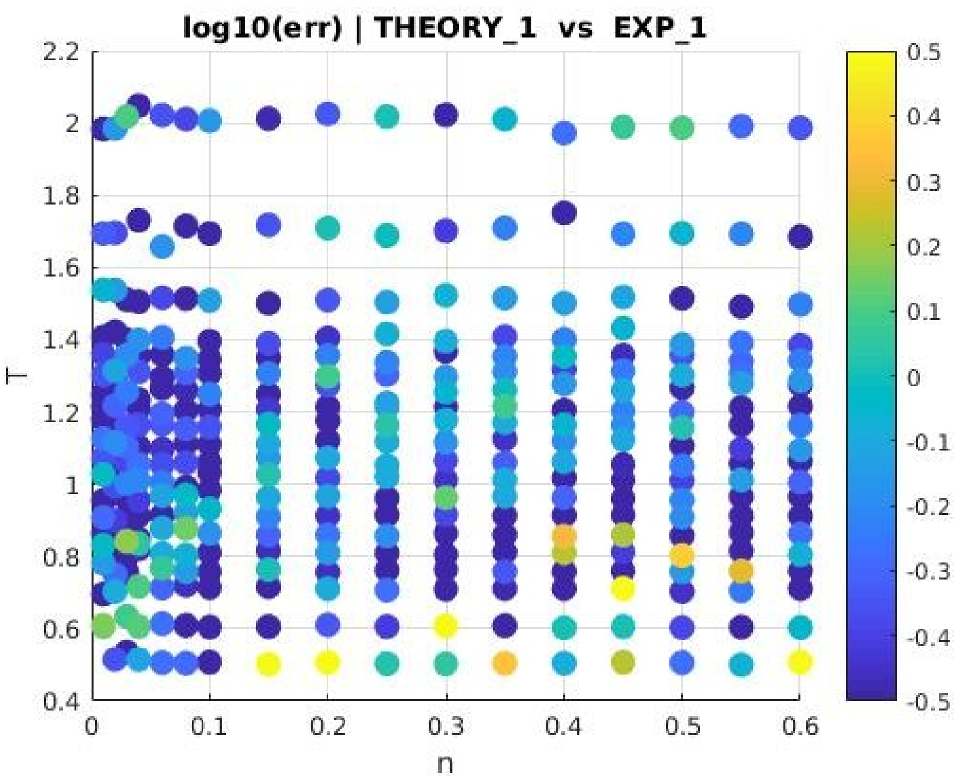


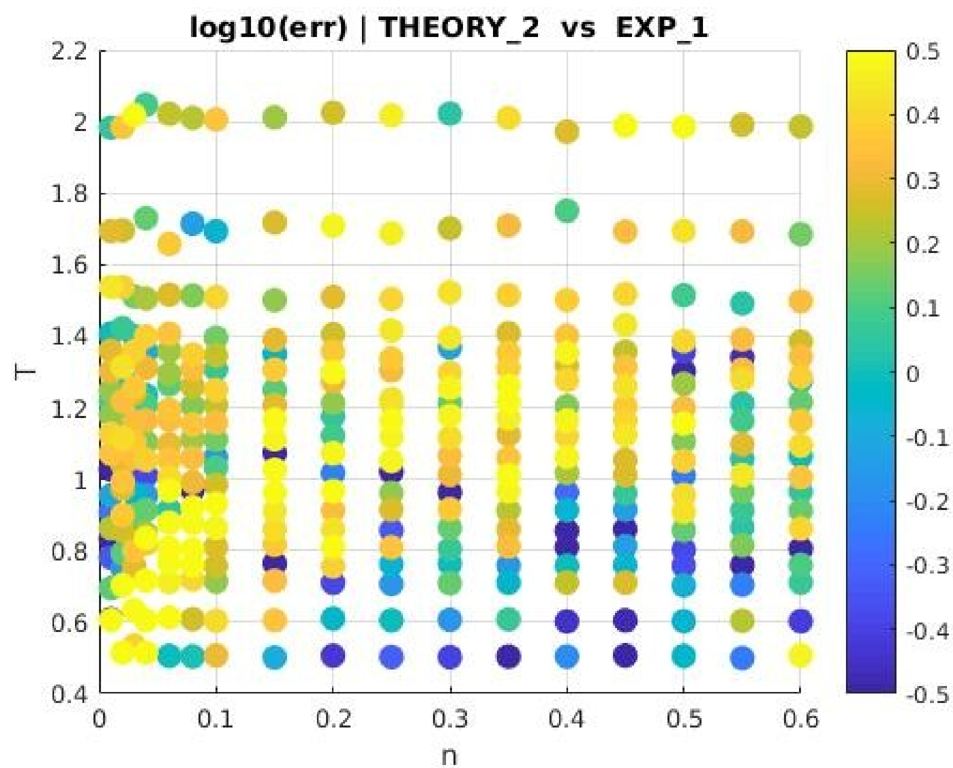

|<r^2> / <r^2>_th - 1|
1e−2
err
t
1e2


<r^2> error
<r^2> - <r^2>_th
t
1e2


<r^2> error
1e−1
<r^2> - <r^2>_th
t
1e1


log10(err) | THEORY_0 vs EXP_1
T
n


log10(err) | THEORY_1 vs EXP_1
T
n


log10(err) | THEORY_2 vs EXP_1
T
n

Обоснование r^{-6}

1) Дипольная молекула создает вокруг себя электростатическое поле и ориентирует остальные диполи системы, что приводит к снижению энергии. Средняя энергия ориентационного диполь-дипольного взаимодействия (энергия Кеезома):
Это взаимодействие постоянно-поятоянных диполей.

$\mu_{1,2}$ – дипольные моменты.

$$U_{kees}=-\frac{\mu_1^2\mu_2^2}{24\pi^2\varepsilon_0^2\varepsilon^2 k_B T r^6}$$

2) Энергия Дебая – постоянно-индуцированные диполи. Поле постоянного диполя индуцирует дипольный момент у изначально нейтральной в этом смысле частицы.

μ – дипольный момент
α - поляризуемость

$$U_{deb}=-\frac{\mu^2\alpha}{16\pi^2\varepsilon_0^2\varepsilon^2 k_B T r^6}$$

3) Энергия Лондона (дисперсионное взаимодействие) – случайные флуктуации плотности электонных облаков в атоме создают флуктуирующий дипольный момент. Эти моменты ведут себя скореллировано в близлежащих частицах, что приводит к уменьшению энергии.

I – Энергия ионизации
α - поляризуемость

$$U_{disp}=-\frac{3}{4}\frac{I\alpha^2}{r^6}$$

Литература

- [1] Сивухин Д. В. Общий курс физики: Учеб. пособие: Для вузов. В 5 т. Т. II. Термодинамика и молекулярная физика. – 5-изд., испр. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 544 с. ISBN 5-9221-0601-5.
- [2] Кириченко II. А. Термодинамика, статистическая и молекулярная физика/ учебное пособие 3-е изд. – М.: Физматкнига, 2005. – 176 с. ISBN 5-89155-130-6.
- [3] Г.Э.Норман, В.В.Стегайлов. Стохастическая теория метода классической молекулярной динамики. // Математическое моделирование, 2012 год, том 24, номер 6, стр. 3-44.
- [4] Рапапорт Д. К. Искусство молекулярной динамики. — Ижевск: ИКИ, 2012. — 632 с. — ISBN 978-5-4344-0083-1.
- [5] Самарский А.А. Введение в численные методы. – М.: Наука, 1982, 269 с.
- [6] Межмолекулярные взаимодействия // Химическая энциклопедия. Т. 3. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1992.