

# Вопрос по выбору

## Исследование коэффициента самодиффузии аргона с помощью молекулярно-динамического моделирования

Потапов С. О. Б04-201

### Аннотация:

В данной работе моделируется поведение молекул аргона в потенциале Леннарда-Джонса при заданной концентрации и температуре. Проверяется корректность модели, и с помощью полученных данных вычисляется коэффициент самодиффузии аргона вблизи критической точки, а также производится оценка длины свободного пробега и сечения столкновения.

### Теоретические сведения:

Потенциал Леннарда-Джонса — простая модель парного взаимодействия неполярных молекул, описывающая зависимость энергии взаимодействия двух частиц от расстояния между ними. Эта модель достаточно реалистично передаёт свойства реального взаимодействия сферических неполярных молекул и поэтому широко используется в расчётах и при компьютерном моделировании.

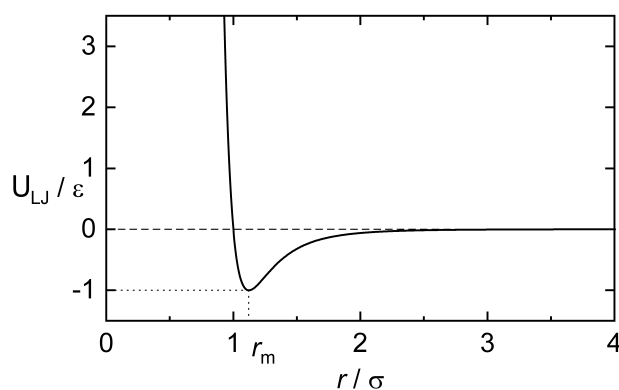


Рис. 1: Характерный вид потенциала Леннарда-Джонса

Потенциал Леннарда-Джонса записывается в следующем виде:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

где  $r$  — расстояние между центрами частиц,  $\varepsilon$  — глубина потенциальной ямы,  $\sigma$  — расстояние, на котором энергия взаимодействия становится равной нулю. Параметры  $\varepsilon$  и  $\sigma$  являются характеристиками атомов соответствующего вещества. В нашем случае  $\varepsilon/k_B = 120$  К и  $\sigma = 0.34$  нм, а также  $T = 1.25 * \varepsilon/k_B = 150$  К и  $n = 0.3 * \frac{1}{\sigma^3} = 7.63 * 10^{27}$  м<sup>-3</sup>

Используя потенциала Леннарда-Джонса, найдем силу взаимодействия молекул между собой:

$$\vec{F} = -\nabla U = 4\varepsilon \left[ 12 \frac{\sigma^{12}}{r^{13}} - 6 \frac{\sigma^6}{r^7} \right] \frac{\vec{r}}{r}$$

То есть, задача сводится к решению дифференциального уравнения Второго закона Ньютона в численном виде:

$$m\ddot{\vec{r}} = 4\varepsilon \left[ 12 \frac{\sigma^{12}}{r^{13}} - 6 \frac{\sigma^6}{r^7} \right] \frac{\vec{r}}{r}$$

Задавая начальные координаты и скорости и решая это дифференциальное уравнение численно, мы можем узнать данные о всех последующих скоростях и координатах, а с помощью них, косвенно высчитать все необходимые величины.

Поскольку на бесконечном удалении молекул друг от друга их взаимодействие стремится к нулю, выберем радиус обрезки  $r_c = 3\sigma$ , расстояние между молекулами, вплоть до которого будет учитываться взаимодействие.

Для решения полученного уравнения будем использовать алгоритм Верле. Суть алгоритма:

$$F_x(x(t)) = 4\varepsilon \left[ 12 \frac{\sigma^{12}}{x(t)^{13}} - 6 \frac{\sigma^6}{x(t)^7} \right]$$

$$x(t + \Delta t) = x(t) + v_x(t)\Delta t + \frac{F_x(x(t))}{m} \frac{\Delta t^2}{2}$$

$$v_x(t + \Delta t) = v_x(t) + \frac{\Delta t}{2} \left( \frac{F_x(x(t))}{m} + \frac{F_x(x(t + \Delta t))}{m} \right)$$

здесь  $\Delta t$  — шаг интегрирования. Аналогичным образом вычисляются и координаты  $y$  и  $z$ .

Сечение столкновения — площадь поперечного сечения цилиндра радиусом, равным максимальному расстоянию между центрами сталкивающихся молекул, т. е.  $\sigma = \pi d^2$ , а его высоту называют длиной свободного пробега молекул

Самодиффузией называют диффузию в смеси одинаковых молекул.

Диффузией называют перемешивание компонентов смеси, возникающее при наличии перепада их концентраций.

Запишем закон Фика, утверждающий, что плотность потока вещества при диффузии пропорциональна градиенту концентрации диффундирующего компонента. В одномерном случае:

$$j = -D \frac{\partial n}{\partial x}$$

где  $n$  — концентрация (объёмная плотность) переносимого компонента,  $j$  — его плотность потока. Коэффициент пропорциональности  $D$  называют коэффициентом диффузии.

Рассмотрим перенос молекул вдоль оси  $x$ :

$$N^+ = \frac{1}{6} n(x + \lambda) S \bar{v} \tau$$

$$N^- = \frac{1}{6} n(x - \lambda) S \bar{v} \tau$$

где  $\bar{v}$  — средняя тепловая скорость, а  $\lambda$  — длина свободного пробега молекулы.

$$j = \frac{N^- - N^+}{S \tau} = \frac{1}{6} \left( n(x) - \frac{dn}{dx} \lambda - n(x) + \frac{dn}{dx} \lambda \right) \bar{v} = -\frac{1}{3} \lambda \bar{v} \frac{dn}{dx}$$

Отсюда легко заметить, что

$$D = \frac{1}{3} \lambda \bar{v} = \frac{1}{3} \frac{1}{n \sigma} \bar{v}$$

здесь  $\sigma$  — сечение столкновения.

Также коэффициент самодиффузии можно найти воспользовавшись законом Эйнштейна-Смолуховского:

$$\langle \Delta r^2 \rangle = 6kT B t$$

Пусть  $u$  — средняя скорость дрейфа молекул под действием силы  $F$ . Тогда  $u = BF$ . Под действием силы возникает поток  $j_x^F = nu_x = nBF_x$ . Пусть сила является потенциальной, тогда  $F_x = -\frac{\partial U}{\partial x}$ . Согласно распределению Больцмана:

$$n(r) = n_0 \exp \left( -\frac{U(r)}{kT} \right) \Rightarrow j_x^D = -D \frac{\partial n}{\partial x} = \frac{D}{kT} n_0 \exp \left( -\frac{U(r)}{kT} \right) \frac{\partial U}{\partial x} = -n \frac{D}{kT} F_x$$

В состоянии равновесия сумма потоков от силы  $F$  и диффузионного равна:

$$j_x^F + j_x^D = 0$$

Отсюда получаем формулу Эйнштейна, демонстрирующую связь между коэффициентом диффузии и подвижностью:

$$D = kTB$$

Тогда закон Броуновского движения можно записать в виде:

$$\langle \Delta r^2 \rangle = 6Dt$$

В работе используются безразмерные величины, всвязи с их удобством в данной работе (Рис. 2).

Property	Symbol	Reduced form
Length	$r^*$	$\frac{r}{\sigma}$
Time	$t^*$	$t\sqrt{\frac{\varepsilon}{m\sigma^2}}$
Temperature	$T^*$	$\frac{k_B T}{\varepsilon}$
Force	$F^*$	$\frac{F\sigma}{\varepsilon}$
Energy	$U^*$	$\frac{U}{\varepsilon}$
Pressure	$p^*$	$\frac{p\sigma^3}{\varepsilon}$
Density	$\rho^*$	$\rho\sigma^3$
Surface tension	$\gamma^*$	$\frac{\gamma\sigma^2}{\varepsilon}$

Рис. 2: Безразмерные величины

#### Проверка корректности модели:

Изначально случайным образом были сгенерированы координаты и скорости молекул. Затем скорости были преобразованы так, чтобы суммарный импульс системы был равен нулю. Затем скорости преобразовывались так, чтобы их кинетическая энергия была равна теоретической, то есть каждая их скоростей домножалась на коэффициент равный:

$$\lambda = \sqrt{\frac{3NkT}{\sum_i m v_i^2}}$$

После установления равновесия системы для того чтобы убедиться в корректности модели, проверим выполняются ли закон сохранения энергии и распределение Максвелла. В данном случае рассматривается ячейка, в которой сто молекул.

Для начала проверим сохраняется ли энергия в нашей системе, а также сравним теоретическое значение кинетической энергии ( $E_k = \frac{3}{2}NkT$ ) с кинетической энергией в системе. Как можно заметить, на Рис. 3, несмотря на то, что потенциальная и кинетическая энергии колеблются во времени, полная энергия остаётся постоянной. Также значение кинетической энергии колеблется около ее теоретического значения.

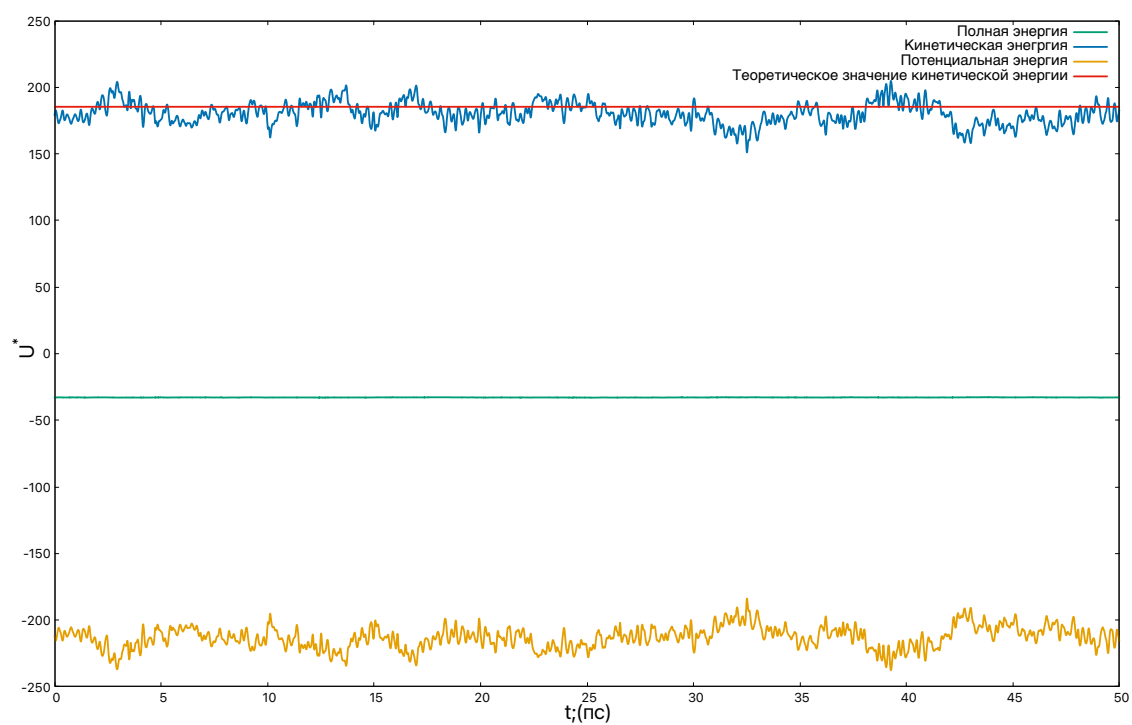


Рис. 3: Энергия системы

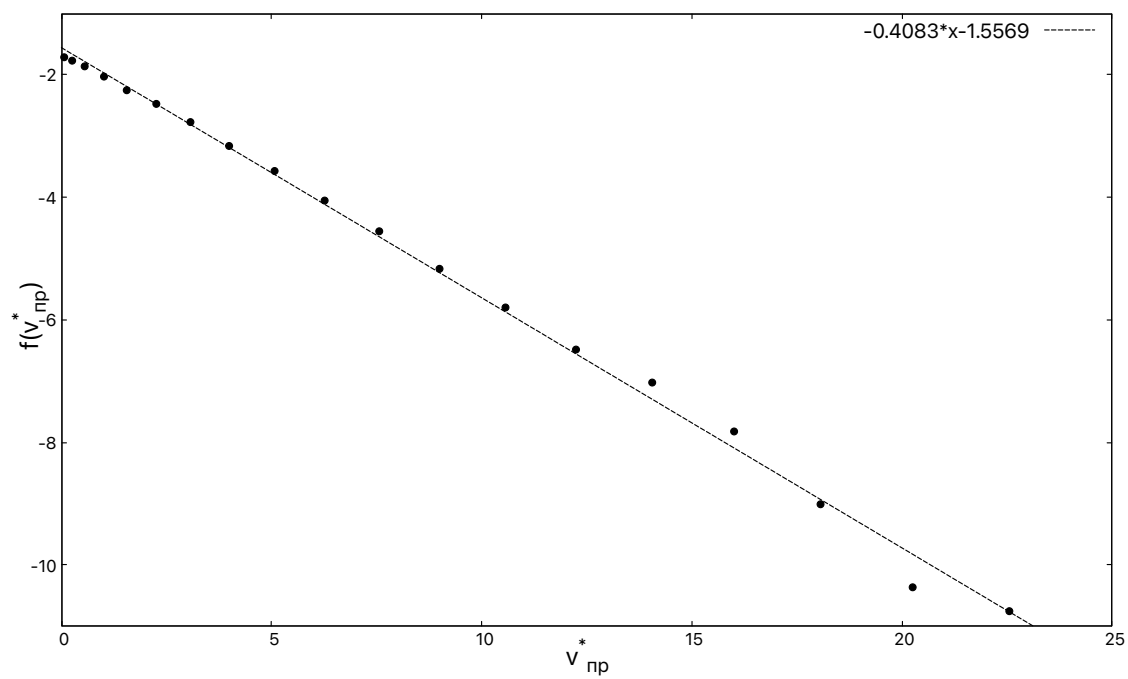


Рис. 4: Распределение Максвелла

Теперь посмотрим выполняется ли распределение Максвелла. Наиболее удобный вид в данном случае имеет распределение по проекции скорости:

$$f(v_{\text{пр}}) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp \left[ -\frac{mv_{\text{пр}}^2}{2kT} \right]$$

прологарифмировав данное выражение получим:

$$\ln(f(v_{\text{пр}})) = -\frac{m}{2kT}v_{\text{пр}}^2 + \frac{1}{2}\ln\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)$$

где  $-\frac{m}{2kT} = -0.4$ , а  $\frac{1}{2}\ln\left(\frac{m}{2\pi kT}\right) \approx -6.09$

В данном случае был взят карман 0.25 для  $v_{\text{пр}}^*$ .

$v_{\text{пр}}^*$	$N_{v_{\text{пр}}^*}$	$v_{\text{пр}}^{*2}$	$\ln(f(v_{\text{пр}}^*))$
0.00 - 0.25	544033	0.0000 - 0.0625	-1.71
0.25 - 0.50	515336	0.0625 - 0.2500	-1.76
0.50 - 0.75	461713	0.2500 - 0.5625	-1.87
0.75 - 1.00	391957	0.5625 - 1.0000	-2.04
1.00 - 1.25	317680	1.0000 - 1.5625	-2.25
1.25 - 1.50	251263	1.5625 - 2.2500	-2.48
1.50 - 1.75	186198	2.2500 - 3.0625	-2.78
1.75 - 2.00	127857	3.0625 - 4.0000	-3.16
2.00 - 2.25	84703	4.0000 - 5.0625	-3.57
2.25 - 2.50	52446	5.0625 - 6.2500	-4.05
2.50 - 2.75	31612	6.2500 - 7.5625	-4.55
2.75 - 3.00	17150	7.5625 - 9.0000	-5.16
3.00 - 3.25	9027	9.0000 - 10.5625	-5.81
3.25 - 3.50	4613	10.5625 - 12.2500	-6.48
3.50 - 3.75	2677	12.2500 - 14.0625	-7.02
3.75 - 4.00	1207	14.0625 - 16.0000	-7.82
4.00 - 4.25	369	16.0000 - 18.0625	-9.00
4.25 - 4.50	95	18.0625 - 20.2500	-10.36
4.50 - 4.75	64	20.2500 - 22.5625	-10.76

Поскольку точки на Рис. 4 хорошо ложатся на прямую, можно сделать вывод, что в нашей системе выполняется распределение Максвелла. По МНК были получены коэффициенты  $k = -0.408$  и  $b = -1.557$ . Как можем заметить, значение  $k$  почти идеально сходится с теоретическим, чего нельзя сказать о втором коэффициенте. Это можно объяснить тем, что его значение зависит от выбранного кармана, так как, например, при кармане равном 0.01  $b = -4.91$ , а при равном 0.005  $b = -5.6$ .

### Расчет коэффициента самодиффузии:

Для нахождения коэффициента самодиффузии построим график зависимости среднего квадрата смещения от времени.

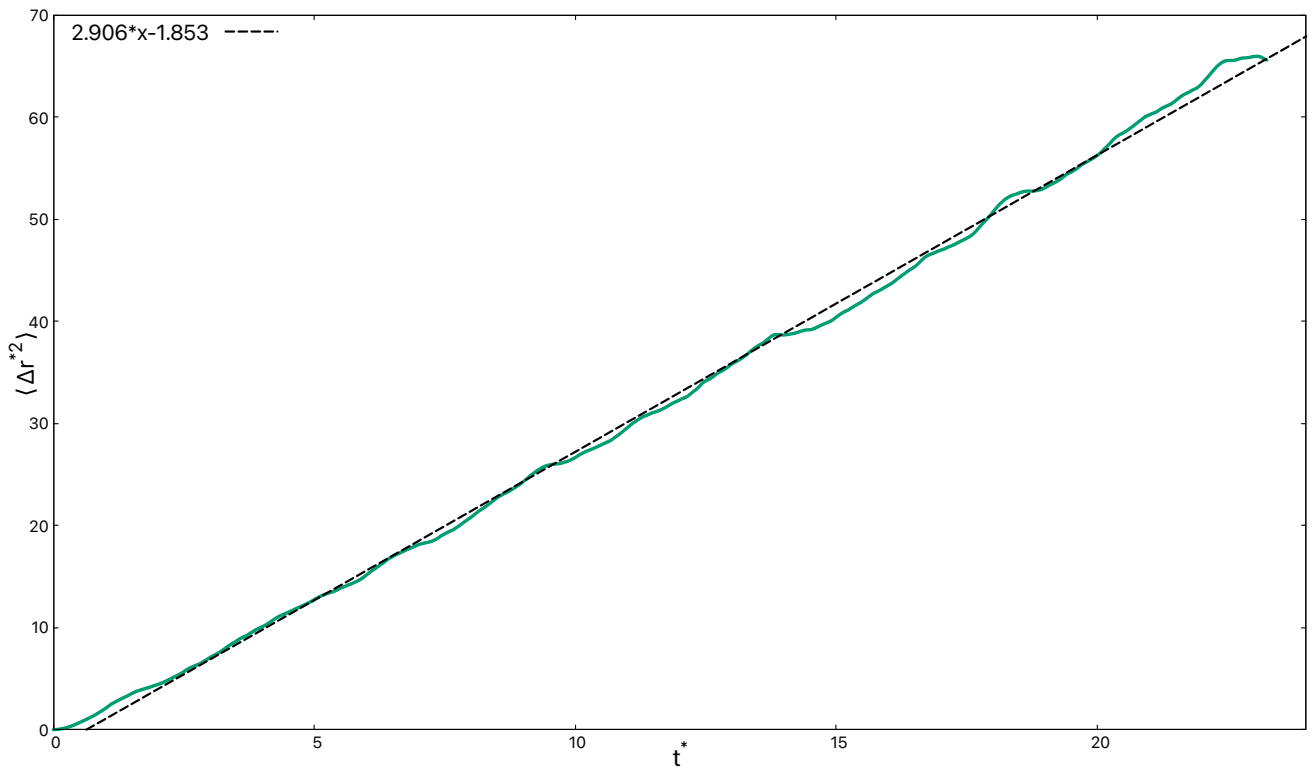


Рис. 5: Зависимость среднего квадрата смещения от времени

По МНК получим коэффициент наклона графика  $k = 2,906$ . Тогда поскольку:

$$\langle \Delta r^2 \rangle = 6Dt \Rightarrow k = 6D \Rightarrow D^* = \frac{k}{6} = 0.484$$

Отсюда получим также длину свободного пробега и сечение столкновения приняв  $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ , поскольку в данной системе выполняется распределение Максвелла.

$$\lambda^* = \frac{3D^*}{\bar{v}^*} \approx 0.814$$

$$\sigma^* = \frac{1}{\lambda^* n^*} \approx 4.10$$

Прологарифмировав данные, полученные для построения предыдущего графика, можно заметить, что изначально средний квадрат смещения имеет квадратичную зависимость от времени, а затем зависимость постепенно переходит в линейную. Это можно объяснить тем, что изначально молекула газа движется с постоянной скоростью (смещение линейно зависит от времени), но затем она сталкивается с другими молекулами газа, в результате чего и начинается процесс диффузии (средний квадрат смещения линейно зависит от времени). Тогда расстояние, которое прошла молекула, до столкновения с другими, есть не что иное, как длина свободного пробега. Тогда, продолжив прямые на Рис. 6 и найдя координаты их точки пересечения, найдем примерное время, за которое молекула проходит длину свободного пробега, и, найдя средний квадрат смещения в этот момент, узнаем длину свободного пробега.

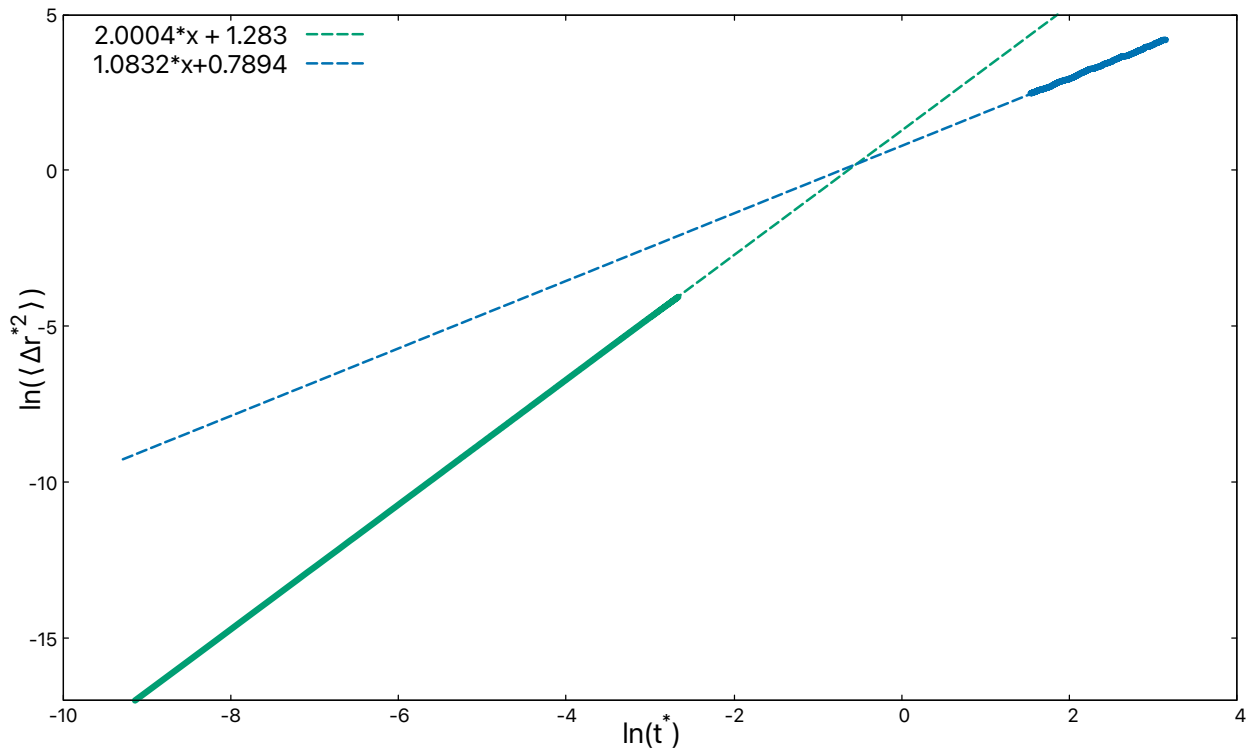


Рис. 6: Прологарифмированная зависимость

Точка пересечения имеет координаты  $(-0.538; -0.206)$ , то есть:

$$\ln(t^*) = -0.538 \Rightarrow t^* = 0.584 \Rightarrow \langle \lambda^{*2} \rangle = \langle \Delta r^{*2} \rangle = 0.882 \Rightarrow \lambda^* \approx 0.905$$

$$\sigma^* = \frac{1}{\lambda^* n} \approx 3.68$$

$$D^* = \frac{1}{3} \lambda^* \bar{v}^* \approx 0.538$$



Также можем найти сечение столкновения через закон сохранения энергии. Рассмотрим две не взаимодействующие молекулы, их энергия равна:

$$2 \langle E_k \rangle = 2 \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = m * \frac{3kT}{m} = 3kT$$

Тогда при максимальном сближении молекул вся их кинетическая энергия перейдет в потенциальную. Найдя расстояние между ними в момент максимального сближения, получим радиус столкновения.

$$3kT = U(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \Rightarrow d_{\text{ст}}^* = r^* \approx 0.926$$

$$\sigma^* = \pi d_{\text{ст}}^{*2} \approx 2.69$$

$$\lambda^* = \frac{1}{n^* \sigma^*} \approx 1.24$$

$$D^* = \frac{1}{3} \lambda^* \bar{v}^* \approx 0.737$$

### Вывод:

В данной работе была проверена корректность применяемой модели, а также тремя способами получены значения коэффициента диффузии, длины свободного пробега и сечения столкновения.

Способ	$D^*$	$\lambda^*$	$\sigma^*$	$D; 10^{-4} \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$	$\lambda; \text{\AA}$	$\sigma; \text{\AA}^2$
I	0.484	0,814	4.10	2.60	2.77	47.4
II	0.538	0,905	3.68	2.89	3.08	42.5
III	0.737	1.240	2.69	3.96	4.22	31.1
Таблица	0.456	0,827	4.03	2.45	2.81	46.6

Табличные значения коэффициента диффузии и сечения столкновения были взяты из открытых источников, длина свободного пробега была получена через сечение столкновения.

Как можем заметить первый способ дал результаты наиболее близкие к табличным значениям. Второй же способ оказался менее точным, это можно объяснить тем, что время свободного пробега оценивалось лишь приблизительно. Третий же способ является грубой оценкой длины свободного пробега и коэффициента самодиффузии сверху, поскольку выбранный ранее радиус столкновения минимальный из возможных.

### Источники:

Naghizadeh, Jamshid; Rice, Stuart A. Kinetic Theory of Dense Fluids. X. Measurement and Interpretation of Self-Diffusion in Liquid Ar, Kr, Xe, and CH<sub>4</sub>. — J. Chem. Phys. 15 May 1962 (Значение коэффициента самодиффузии)

Чёрный Г.Г., Лосев С.А. (ред.) Физико-химические процессы в газовой динамике, том 1 — М.: Изд. Моск. ун-та, 1995. - 350 с. (с. 56 сечение столкновения в потенциале Ленарда-Джонса)