

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Физтех-школа физики и исследований им. Ландау

## ВОПРОС ПО ВЫБОРУ

Моделирование частиц в потенциале  
Ленарда-Джонса

Масов Егор  
Б02-204

Долгопрудный  
13 июня 2023 г.

# 1 Аннотация

Вопрос по выбору посвящен численному моделированию частиц (молекул Аргона) в потенциале Ленарда-Джонса. С помощью теоретических данных рассчитаны длина свободного пробега и площадь сечения частиц. Также приведены другие оценки данных величин для подтверждения правильности работы модели.

## 2 Теоретическая часть

### 2.1 Потенциал Ленарда-Джонса

Потенциал Ленарда-Джонса описывает зависимость энергии взаимодействия неполярных молекул от расстояния между ними.

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

где  $\epsilon$  - глубина потенциальной ямы,  $\sigma$  - расстояние, на котором энергия взаимодействия равна нулю. Ниже приведен график зависимости  $U(r)$ :

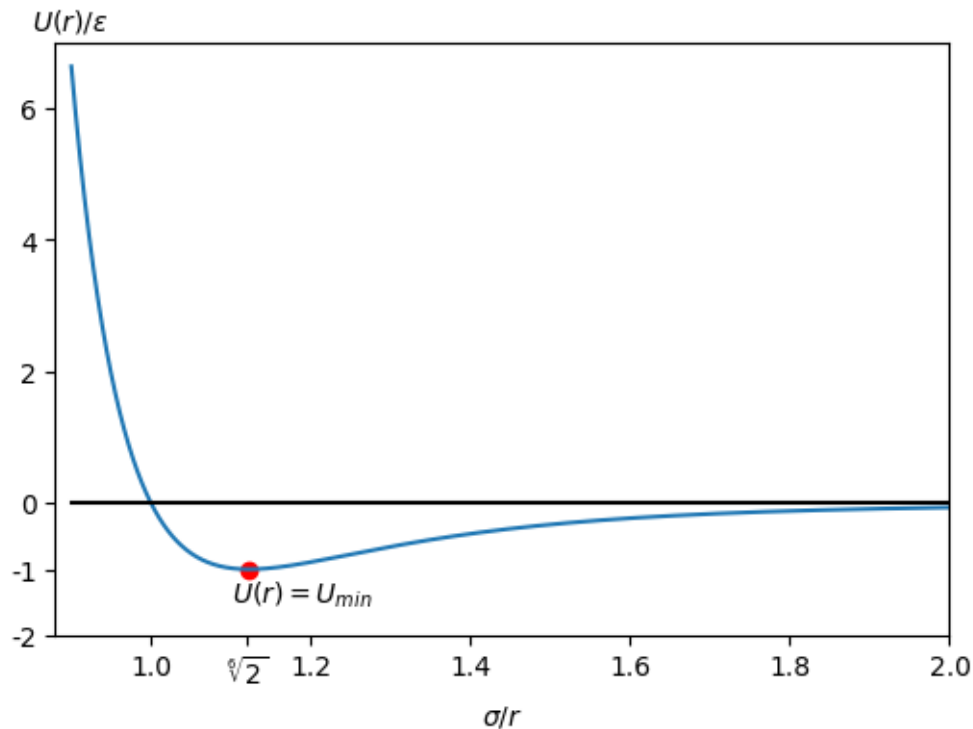


Рис. 1: График зависимости  $\frac{U}{\epsilon} \left( \frac{\sigma}{r} \right)$

Энергия взаимодействия минимальна на расстоянии  $r_{min} = \sqrt[6]{2}\sigma$ , минимальная энергия взаимодействия  $U_{min} = -\epsilon$ .

Из графика видно, что на больших расстояниях частицы притягиваются, что объясняется диполь-дипольным индуцированным взаимодействием. На малых расстояниях частицы отталкиваются из-за перекрытия электронных облаков. Отталкиванию <sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Член  $\left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12}$ , соответствующий отталкиванию на больших расстояниях получен из полуэмпирических соображений

## 2.2 Диффузия

Диффузия – это процесс взаимного проникновения молекул одного вещества между молекулами другого вещества, приводящий к самопроизвольному выравниванию их концентраций по всему занимаемому объёму.

Быстроту диффузии описывает закон Фика:

$$\vec{j} = D \nabla n$$

Получим выражение коэффициента диффузии  $D$ . Рассмотрим пучок частиц, двигающихся вдоль оси  $x$ , перпендикулярной плоскости  $S$ : средний пробег частиц по оси  $x$

$$\lambda_x = \lambda \cdot \cos \alpha$$

их вклад в односторонний поток равен

$$j_+ = v \cos \alpha \cdot \delta n(-\lambda_x)$$

вклад этих частиц в суммарную плотность потока в точке  $x = 0$  равен

$$j_\alpha = -v \lambda \cos^2 \alpha \frac{dn}{dx}$$

$$j = -v \lambda \langle \cos^2 \alpha \rangle \frac{dn}{dx} = -\lambda v \frac{dn}{dx} \cdot \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \alpha \cdot \frac{2\pi \sin \alpha d\alpha}{2\pi} = -\frac{1}{3} \lambda v \frac{dn}{dx}$$

:

$$D = \frac{1}{3} \lambda v$$

## 2.3 Соотношение Эйнштейна-Смолуховского

При случайных блужданиях смещение частицы за  $n$  шагов

$$\langle \Delta r^2 \rangle = N \lambda^2$$

Рассмотрим случайные блуждания частицы в одном измерении: за время свободного пробега  $\tau$  плоскость, перпендикулярную оси  $x$  пересечет поток частиц плотностью

$$j = \frac{N(\frac{-\lambda}{2}) - N(\frac{\lambda}{2})}{2\tau S} = -\frac{\lambda}{2\tau} \cdot n \Big|_{-\lambda/2}^{\lambda/2}$$

разложим  $n(x)$  в ряд Тейлора:

$$n(\pm\lambda) = n(0) \pm \frac{\lambda}{2} \frac{dn}{dx}$$

тогда

$$D = \frac{\lambda^2}{2\tau}$$

отсюда получим соотношение Эйнштейна-Смолуховского для одномерного случая:

$$\langle \Delta x^2 \rangle = 2Dt$$

для трёх измерений

$$\langle \Delta r^2 \rangle = 3 \langle \Delta x^2 \rangle = 6Dt$$

### 3 Описание алгоритма работы модели

Силу взаимодействия молекул вещества найдем из уравнения потенциала:

$$\begin{aligned}\vec{F} &= -\nabla U(r) = 4\frac{\varepsilon}{\sigma} \left[ 6 \left( \frac{\sigma}{r} \right)^7 - 12 \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{13} \right] \cdot \frac{\vec{r}}{r} \\ m\vec{a} &= -\nabla U(r) = 4\frac{\varepsilon}{\sigma} \left[ 6 \left( \frac{\sigma}{r} \right)^7 - 12 \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{13} \right] \cdot \frac{\vec{r}}{r}\end{aligned}\quad (1)$$

Разобьем объем в котором моделируется газ на более мелкие кубы в соответствие с кубической кристаллической решеткой. Начальные координаты задаются случайным образом в окрестности узла кристаллической решетки (размер окрестности меньше размера решетки). Начальные скорости задаются следующим образом: выбирается темпреатура газа, модуль средней скорости частиц выбирается соответствующим этой температуре, затем для каждой частицы случайным образом задается направление скорости.

Задача моделирования системы частиц сводится к численному решению задачи Коши для уравнения (1) и заданных начальных условий.

При этом учитывается взаимодействие моделируемых частиц с "виртуальными частицами": куб, в котором находятся моделируемые частицы, окружен двадцатью шестью такими же кубами, в которых частицы двигаются так же, как и в моделируемом. Для расчетов учитывается только взаимодействие частицы с ближайшими соседями - теми частицами, которые попадают в куб того же размера, что и моделируемый, который окружает частицу (см. рис. 2)

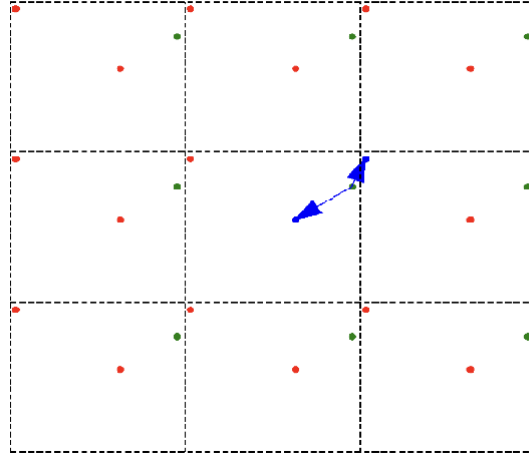


Рис. 2: Виртуальные частицы

Таким образом, если частица вылетает из центрального (он же моделируемый) куба, то вместо нее в противоположную грань куба влетает такая же частица. При этом энергия всей системы и куба сохраняется.

Для расчета будем использовать скоростную схему интегрирования Верле: пусть выбран шаг интегрирования  $\Delta t$ , определены положение и скорость частицы на  $k$ -ом шаге, тогда ее положение и скорость на  $k$ -ом шаге:

$$\begin{aligned}\vec{a}_k &= \frac{\vec{F}_k}{m} \\ \vec{r}_{k+1} &= \vec{r}_k + \vec{v}_k \Delta t + \vec{a}_k \frac{\Delta t^2}{2} \\ \vec{a}_{k+1} &= \vec{F}_{k+1} \\ \vec{v}_{k+1} &= \vec{v}_k + \frac{\vec{a}_{k+1} + \vec{a}_k}{2} \Delta t\end{aligned}$$

## 4 Результаты моделирования

Для того, чтобы убедиться в корректности работы программы, проверим выполнение закона сохранения энергии и соответствие распределения скоростей частиц распределению Максвелла.

### 4.1 Проверка закона сохранения энергии

Ниже приведены графики сумм потенциальных и кинетических энергий частиц, а также график полной энергии всех частиц на каждом шаге моделирования

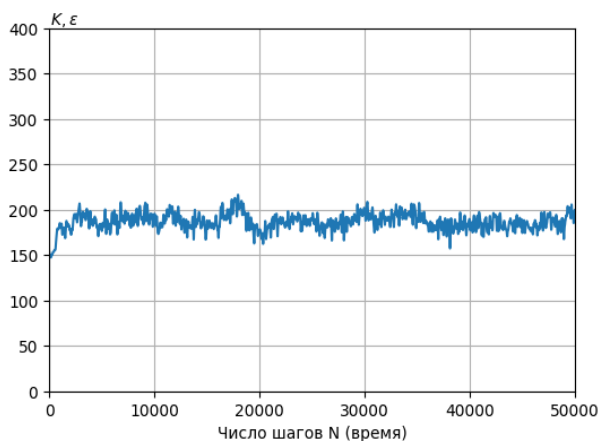
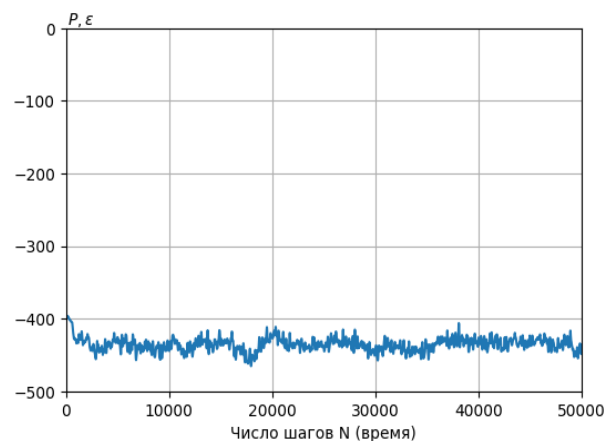


Рис. 3: (а) График кинетической энергии



(б) График потенциальной энергии

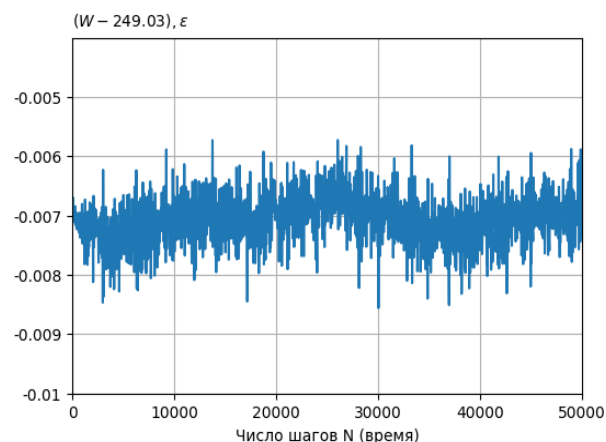
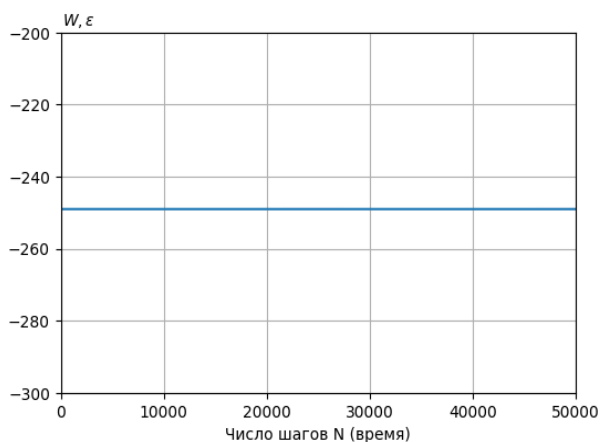


Рис. 4: График полной энергии системы в нормальном и увеличенном масштабе

## 4.2 Распределение частиц по скоростям

Ниже приведен график распределения модуля скорости частиц (были взяты скорости всех частиц во все моменты времени: согласно эргодической гипотезе усреднение по ансамблю эквивалентно усреднению по времени)

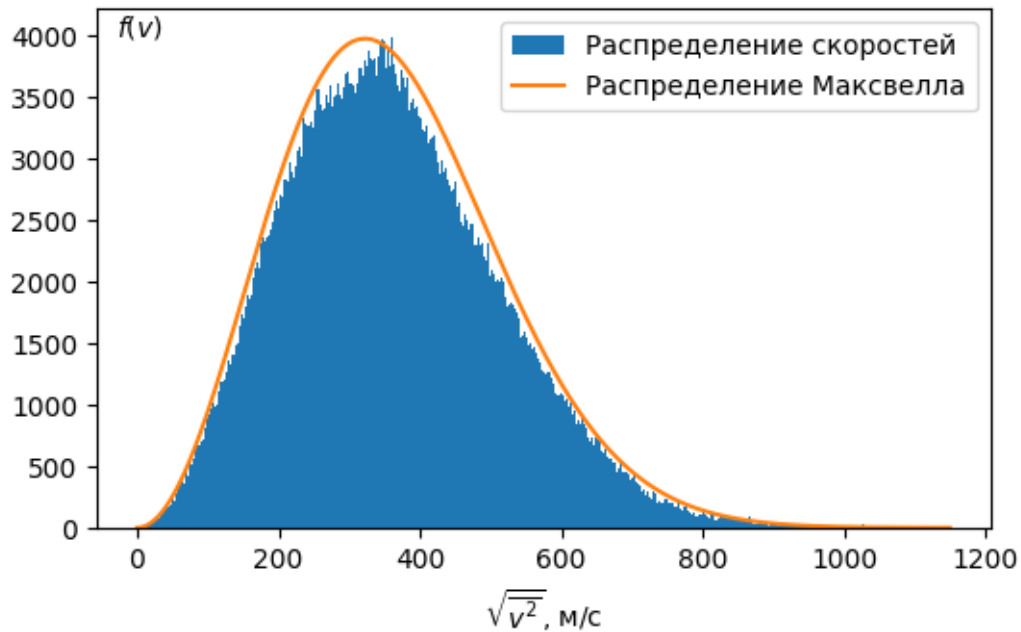


Рис. 5: Распределение скоростей

Видно, что распределение Максвелла  $N(v) = N_0 \cdot 4\pi v^2 \left(\frac{mv^2}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$  с хорошей точностью описывает распределение молекул газа по скоростям.

## 4.3 Длина свободного пробега

Определим по смоделированным данным длину свободного пробега. Построим график среднего по ансамблю квадрату смещения от времени:

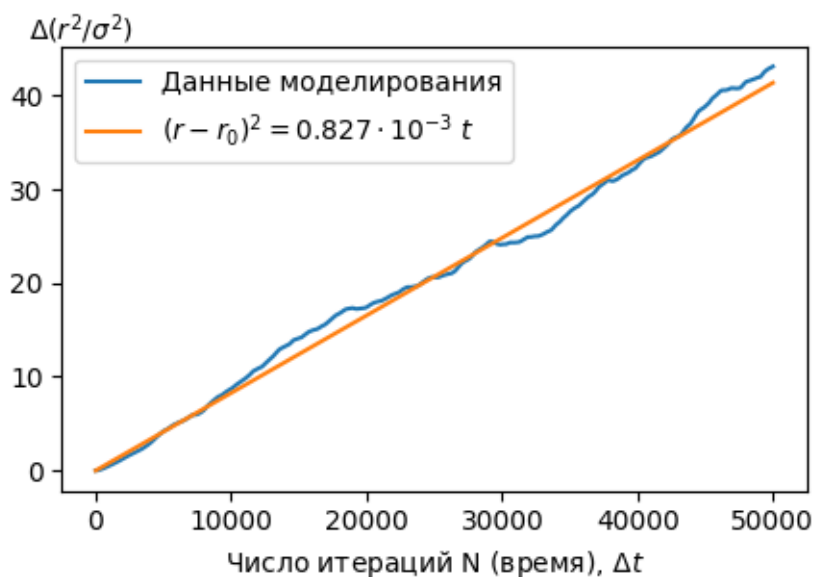


Рис. 6: Зависимость квадрата смещения частицы от времени

Аппроксимируя его линейной функцией получим, используя соотношение Эйнштейна-Смолуховского коэффициент самодиффузии:

$$D = 1.0 \cdot 10^{-4} \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$$

Выразим из него длину свободного пробега:

$$\lambda = \frac{3D}{2\langle v \rangle} = 0.95 \sigma$$

Отсюда пролучим сечение столкновения

$$S = \frac{1}{n\lambda} = 2.1 \sigma^2$$

Дадим грубую оценку сечения столкновения из закона сохранения энергии:

$$2 \cdot \frac{m\langle v \rangle^2}{2} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

Решая квадратное уравнение относительно  $\left( \frac{\sigma}{r} \right)^6$ , получаем диаметр сечения столкновения

$$d = 1.5 \sigma$$

$$S = \frac{\pi d^2}{4} = 2.3 \sigma^2$$

$$\lambda = \frac{1}{nS} = 0.9\sigma$$

Построим график логарифма среднего квадрата смещения частиц от времени:

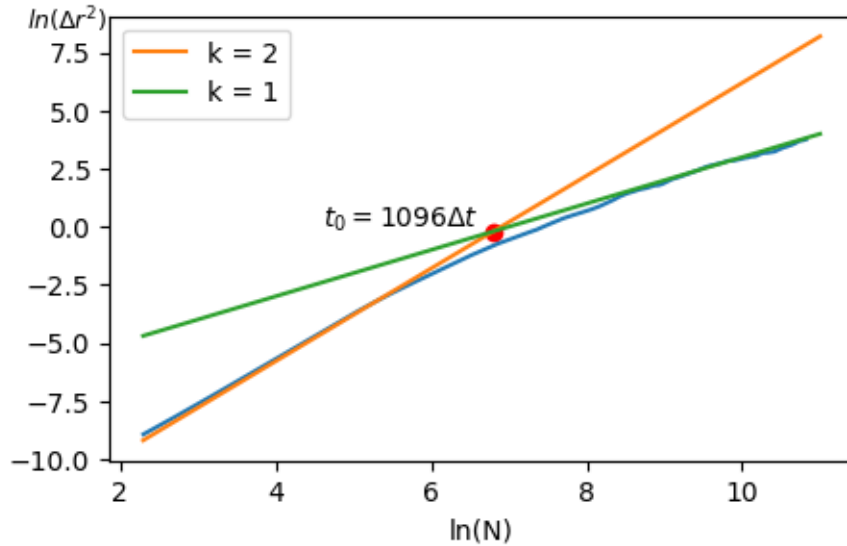


Рис. 7: Зависимость квадрата смещения частицы от времени

Видно, что в течение первых 1100 логарифм среднего квадрата смещения линейно от времени хорошо приближается линейной функцией с коэффициентом 2, а при больших временах - с коэффициентом 1. То есть, сначала частицы движутся прямолинейно, а взаимодействие между ними мало, а со временем начинает выполняться "закон  $\sqrt{N}$ ". Находя точку пересечения прямых, получаем, что первые  $N_0$  = шагов молекулы движутся не сталкиваясь между собой. Так мы получили оценку для времени свободного пробега  $t_0 = N_0 \cdot \Delta t$ , тогда длина свободного пробега

$$\lambda = \langle v \rangle \cdot t_0 = 1096 \cdot \langle v \rangle \Delta t = 1.1\sigma$$

## 5 Выводы и обсуждение результатов

Основным результатом работы является программа, моделирующая поведение Ленард-Джонсоновских частиц. Правильность ее работы косвенно подтверждается выполнением закона сохранения энергии в системе и Максвелловским распределением скоростей частиц. Значения микроскопических параметров системы частиц, рассчитанные с помощью программы совпадают с теоретическими оценками, полученными из общефизических соображений. Очевидным недостатком программы является время ее работы. В качестве решения данной проблемы в будущем предлагаются параллельные вычисления на CUDA-ядрах.

## 6 Список литературы

- [Ссылка на код](#)
- Сивухин Д.В. Общий курс физики: Учеб. пособие: Для вузов. В 5 т. Т. II. Термодинамика и молекулярная физика. - 5-е изд., испр. - М.:ФИЗМАТЛИТ, 2006. - 544 с. - ISBN 5-9221-0601-5
- Попов, П. В. Диффузия. : учебно-методическое пособие по курсу Общая физика / П. В. Попов. — М. : МФТИ, 2016. — 94 с
- А.А. Балакин Численные методы и математическое моделирование: Учебное пособие / А.А. Балакин - Долгопрудный: Издательский Дом "Интеллект 2022. - 288 с.