

# Моделирование газа

Теперь для моделирования газа воспользуемся периодическими граничными условиями: вокруг ячейки газа расставим ее копии и при выходе молекулы из ячейки создадим ее копию, вылетающую из противоположной стенки.

## 1. Реальный газ

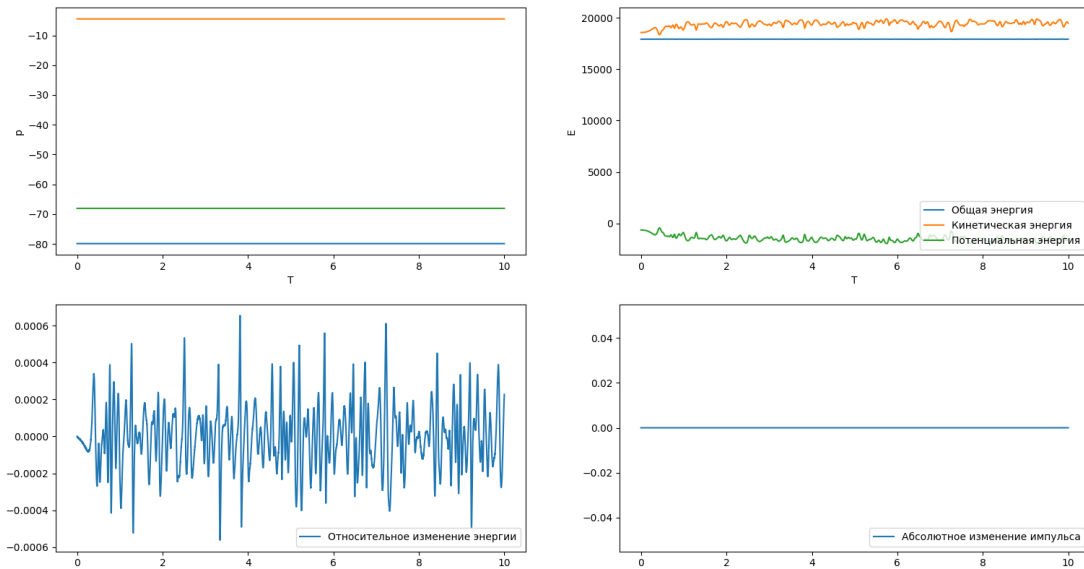


Рис. 1: Выполнение законов сохранения при моделировании реального газа

Как можно увидеть на рис. 1, импульс системы не меняется. Потенциальная энергия намного меньше кинетической, а изменение общей энергии имеет характер флуктуации, так как система не замкнута.

Отметим, что приход к равновесию осуществляется не мгновенно. Так, рассмотрим распределение молекул по скоростям в начале моделирования.

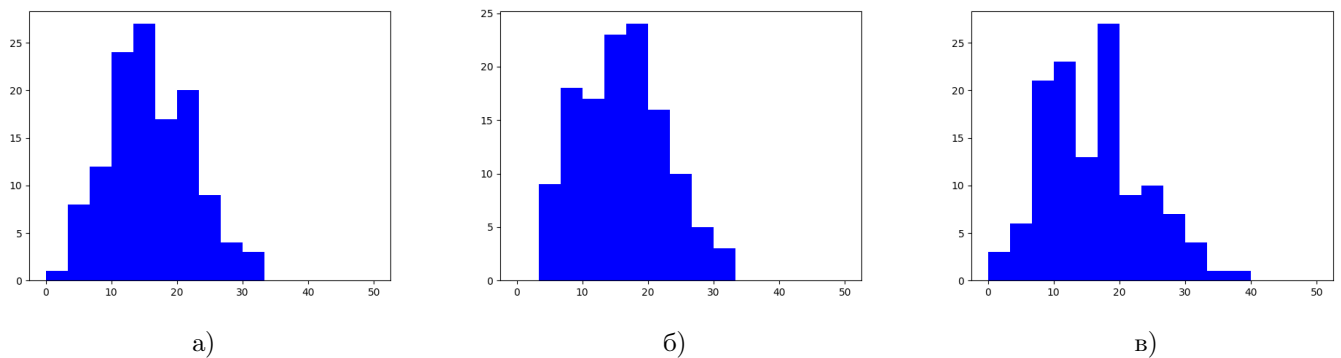


Рис. 2: Распределение молекул через 0 секунд (а), 1 секунду (б), 5 секунд (в).

Как мы видим, приход к равновесию осуществляется почти сразу. В дальнейшем все свойства системы будем изучать с двух секунд.

Перейдем к изучению транспортных свойств. Найдём зависимость среднеквадратического смещения от времени. Линеализируем ее согласно закону Эйнштейна-Смолуховского и найдём коэффициент самодиффузии, а из него — длину свободного пробега. Сравним полученную оценку с визуальной траекторией одной из молекул.

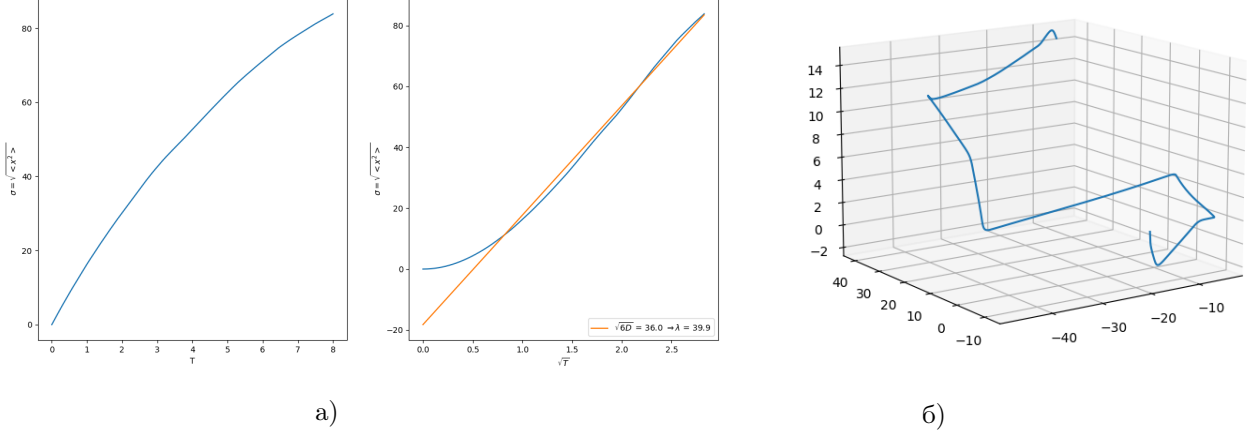


Рис. 3: а) Зависимость среднеквадратического отклонения от времени. б) Траектория молекулы.

Увидим, что численная оценка совпадает с визуальной по порядку.

Отметим, что такой подход справедлив при больших временах. При малых временах есть еще один способ определения коэффициента диффузии. Для этого используем закон Эйнштейна-Смолуховского:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\mathbb{E}((\vec{r} - \vec{r}_0)^2)}{6t}. \quad (1)$$

Так же воспользуемся следующим равенством:

$$\vec{r} - \vec{r}_0 = \int_0^t \vec{v}(t_1) dt_1. \quad (2)$$

Из этих двух уравнений вытекает следующая формула:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \int_0^t \int_0^t \mathbb{E}(\vec{v}(t_1) \vec{v}(t_2)) dt_1 dt_2 = \frac{1}{3} \int_0^\infty \mathbb{E}(\vec{v}(0) \vec{v}(t)) dt, \quad (3)$$

где учтено, что функция  $\mathbb{E}(\vec{v}(0) \vec{v}(t))$  — четная и  $\mathbb{E}(\vec{v}(t) \vec{v}(t + \Delta t)) = \mathbb{E}(\vec{v}(0) \vec{v}(\Delta t))$ . Сама функция  $f(t) = \mathbb{E}(\vec{v}(0) \vec{v}(t))$  — автокорреляционная функция. Построим график этой функции для нашего газа и найдём коэффициент диффузии.

Как можно увидеть, автокорреляционная функция быстро убывает, поэтому проинтегрировать можно только первые несколько секунд. Итоговое значение  $D = 234.9$  отличается от полученного выше  $D = 216.0$  на 8%. Тем не менее, более точным следует считать значение, полученное с помощью автокорреляционной функции. Закон Эйнштейна-Смолуховского работает на больших временах, что можно увидеть из нелинейного "хвоста" на графике 3 а) при малых значениях. Это приводит к возникновению ошибки на малых временах. Добавка же к интегралу автокорреляционной функции намного меньше, поскольку через большое время скорость частицы после множества столкновений не зависит от исходной.

Теперь исследуем структуру относительного расположения атомов при помощи радиальной функции распределения — функции зависимости плотности от расстояния. Для этого возьмем опорную частицу и в разные моменты времени будем регистрировать расстояния остальных частиц до неё. По полученным данным построим гистограмму, разделив возможные расстояния на множество малых отрезков, где каждая зарегистрированная частица будет давать вклад в соответствующий ей столбик, пропорциональный  $\sim 1/r^2$ , где  $r$  — расстояние до молекулы (т.к. объем элементарной сферы с малой толщиной  $\sim r^2$  — площади сферы). Таким образом, высота каждого столбика будет пропорциональна  $\sim N/r^2$  ( $N$  — число молекул в промежутке расстояний для данного столбика гистограммы), т. е. средней плотности за все время на данном расстоянии, что и будет являться искомой радиальной функцией распределения.

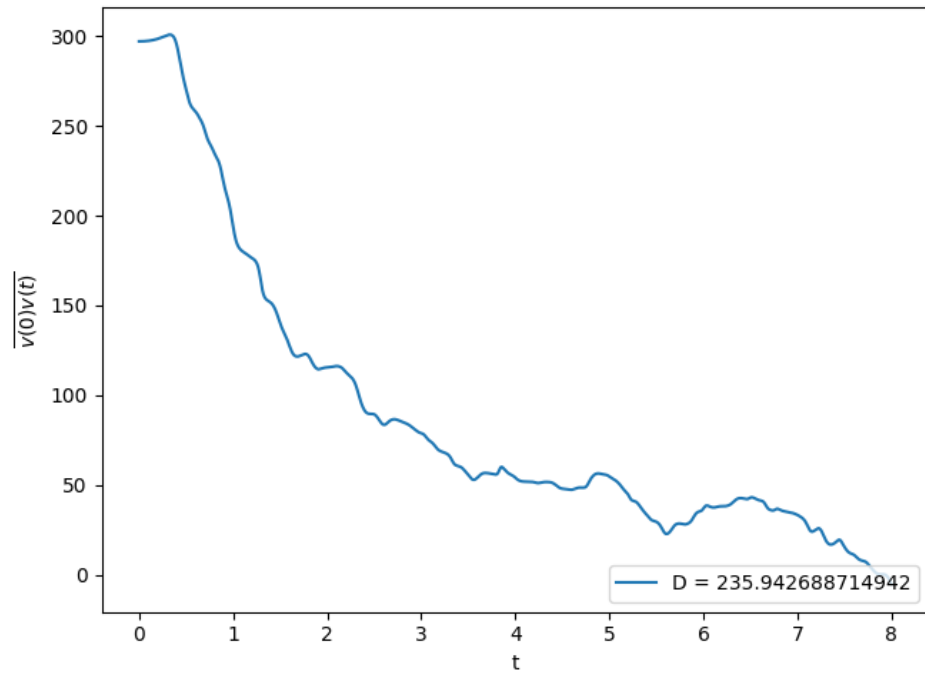


Рис. 4: Автокорреляционная функция газа

Отметим, что для идеального газа такая функция будет горизонтальной прямой, так как молекулы не взаимодействуют и распределены однородно относительно друг друга. В случае реального газа из-за отталкивания близко существовать молекулы не могут, что выражается на гистограмме отсутствием значений на малых расстояниях. Также есть небольшие скачки при значениях около 20 и 50, смысл которых будет раскрыт ниже после приведения данной функции для твердой и жидкой фазы.

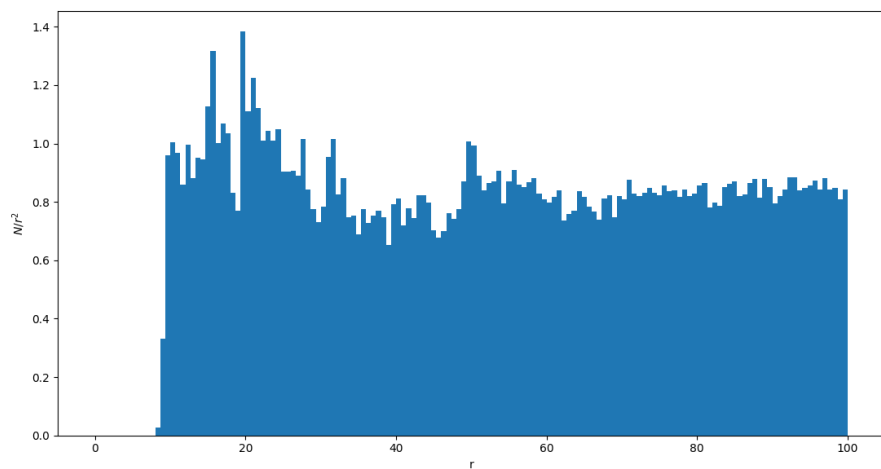


Рис. 5: Радиальная функция распределения газа

## 2. Жидкость

Приведем аналогичные графики для жидкости.

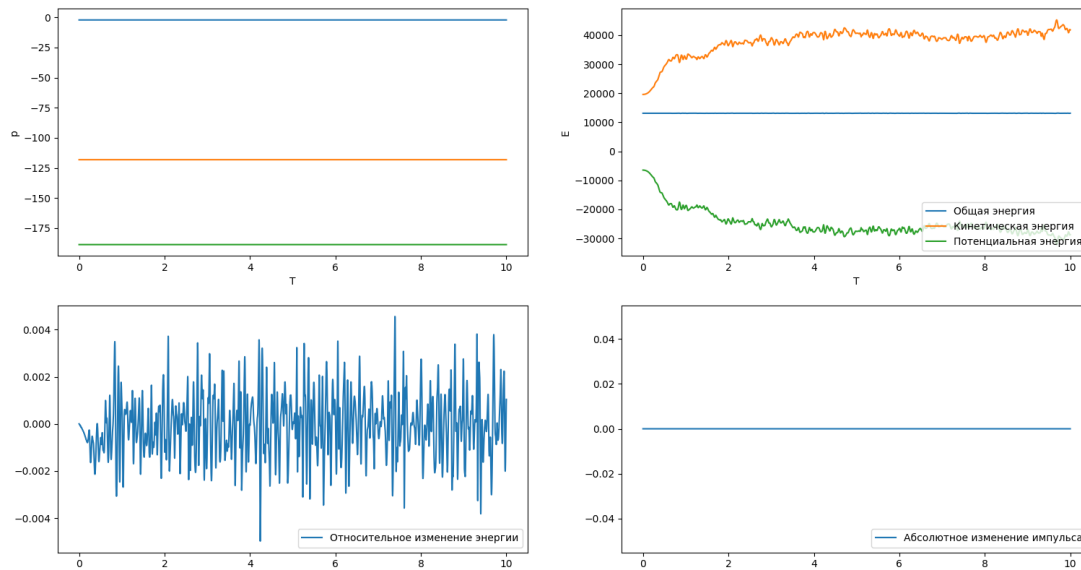


Рис. 6: Законы сохранения для жидкости

Аналогично относительное изменение флуктуирует. Значения потенциальной и кинетической энергии по порядку равны, что говорит о жидкой фазе. При этом равновесие достигается после 4 секунд, когда кинетическая и потенциальная энергия прекращает дрейф. Чтобы убедиться в этом, взглянем на распределения молекул по скоростям в разные моменты времени.

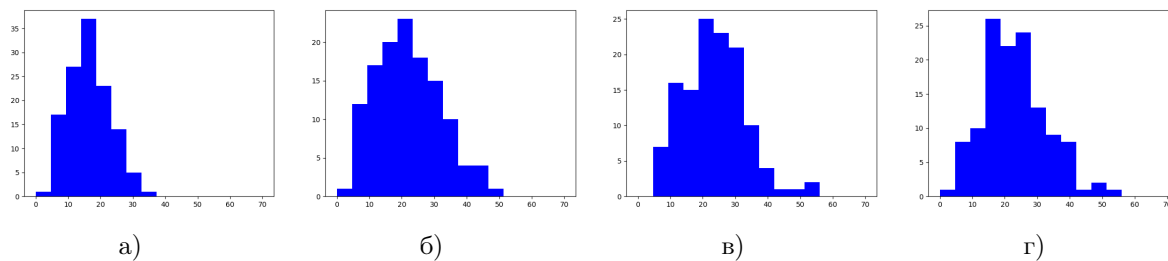


Рис. 7: Распределение молекул через 0 секунд (а), 2 секунды (б), 4 секунды (в), 6 секунд (г).

Далее все свойства будем изучать начиная с 4 секунд. Аналогично исследуем транспортные свойства.

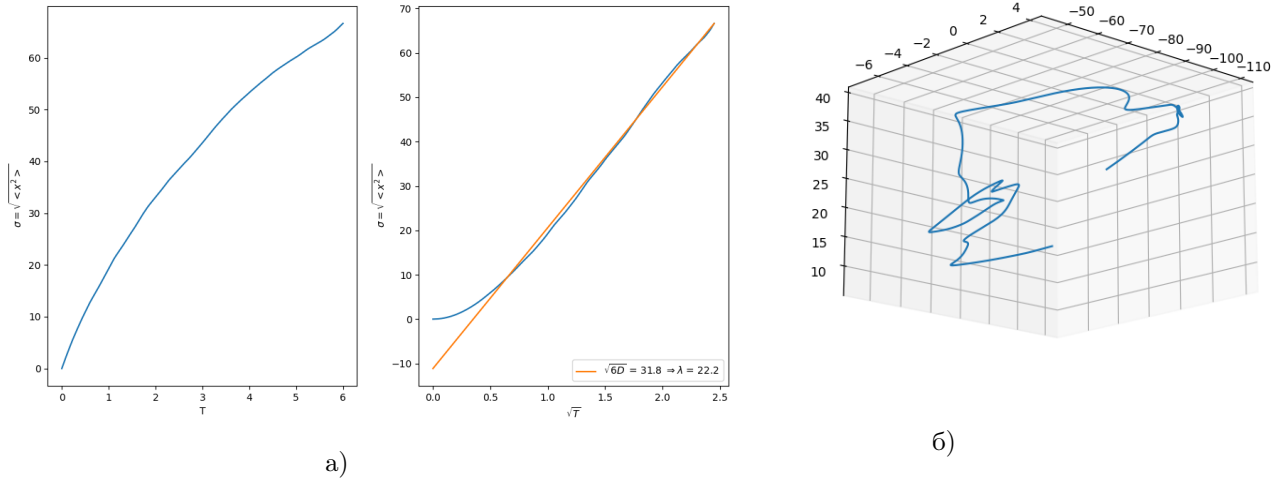


Рис. 8: а) Зависимость среднеквадратического отклонения от времени. б) Траектория молекулы.

Для воды расхождение значений коэффициентов диффузии, полученных двумя методами, отличается на 20%:  $D = 137.4$  для автокорреляционной функции и  $D = 168.5$  для закона Эйнштейна-Смолуховского. Отличие в значениях было объяснено выше.

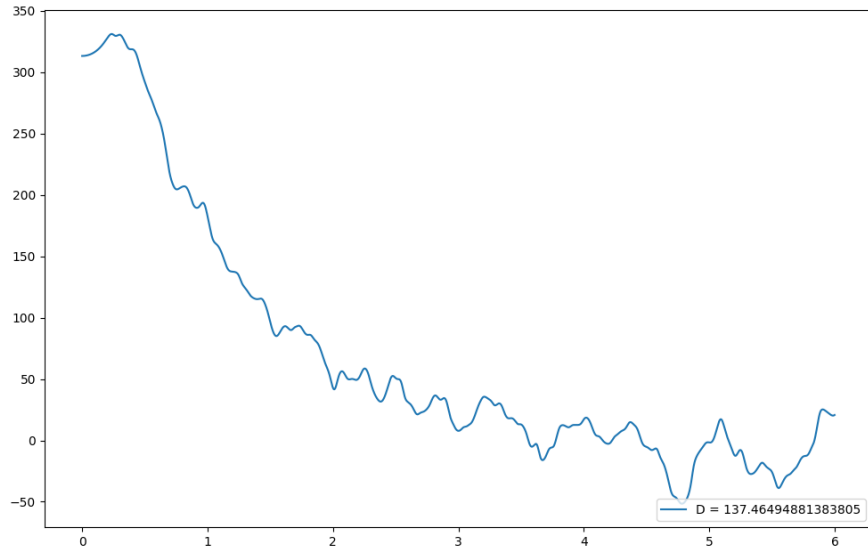


Рис. 9: Автокорреляционная функция жидкости

Намного более интересным будет сравнение радиальных функций распределения. Отметим большой скачки при значениях  $r = 10; 23; 32$ , после чего распределение становится равномерным. Причина состоит в природе существования данной фазы. Движение молекул в жидкости состоит из малых периодов колебания на месте, после которых следует переход в новое положение. Таким образом, за малое время вокруг молекулы успевает выстроиться структура благодаря существованию сил притяжения. Эта структура и проявляется в трех наблюдаемых скачках. Тем не менее, такие структуры существуют не долго и быстро разрушаются, не успевая создавать подобный порядок на больших расстояниях, из-за чего скачка в радиальной функции лишь три и они уменьшаются по мере отдаления. Отметим, что более слабо мы наблюдали эти скачки и в реальном газе, на там силы притяжения слабые, что не дает такую отчетливую картину.

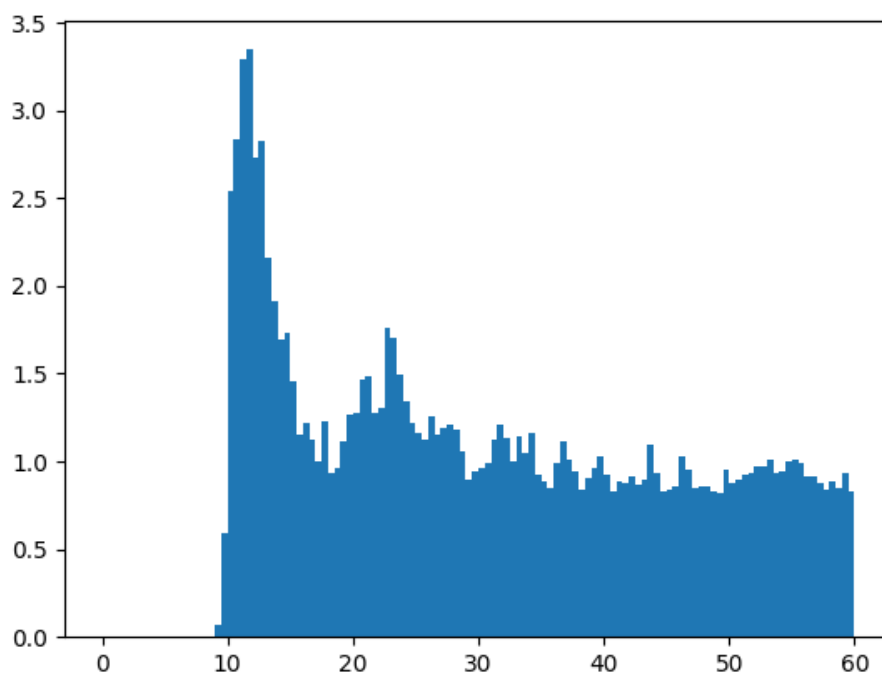


Рис. 10: Радиальная функция распределения для жидкости

## 2. Твердое тело

Отметим, что при моделировании мы создаем молекулы, расположенные на одинаковом расстоянии. Тем не менее, такая кристаллическая решетка неустойчива, из-за чего система находит положение с меньшей потенциальной энергией, получая кинетическую энергию, "разогреваясь" и превращаясь в жидкость. Это не даст нам создать твердое тело без изначально выстроенной устойчивой решетки.

Тем не менее, можно выбрать более интересный метод, чем просто подобное выстраивание. Для этого нам необходимо искусственно "охладить" тело. Сделаем это используя предположение о том, что после выстраивания решетки молекулы будут колебаться в положении устойчивого равновесия и почти не будут пересекать стены. Тогда охлаждение газа будем осуществлять путем обнуления скорости молекул, пересекающих стенки.

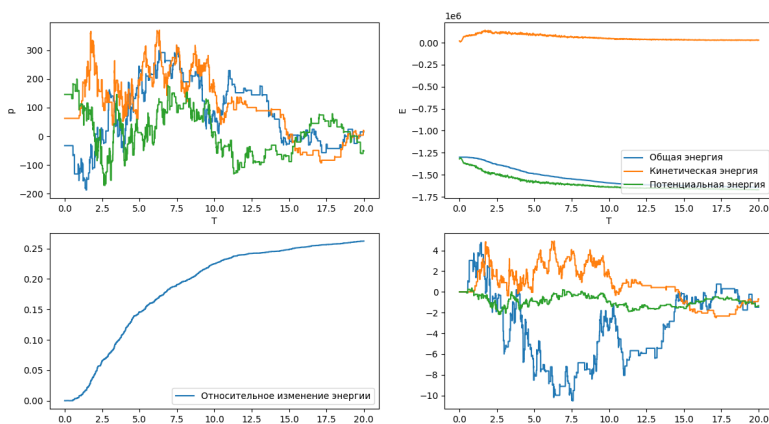


Рис. 11: Изменение энергии в твердом теле при охлаждении.

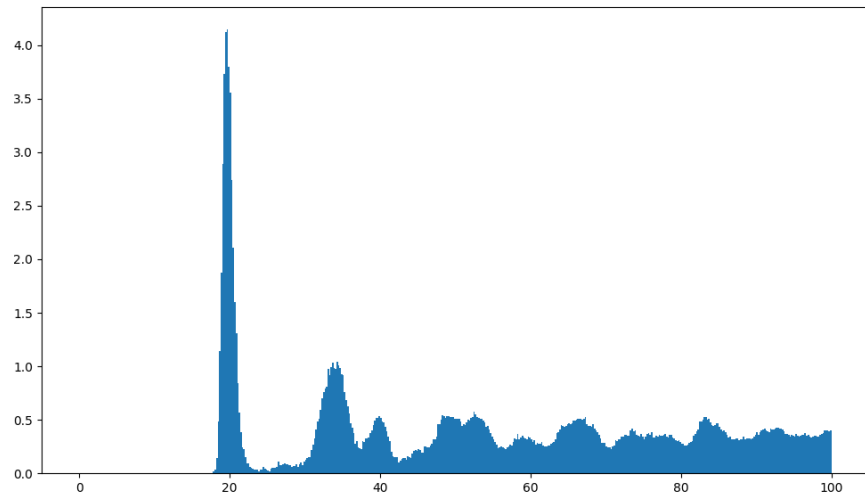


Рис. 12: Радиальная функция распределения в твердом теле

Рассмотрим изменение энергии и увидим, что система теряет ее медленнее всего в последние 8.5 секунд. Будем считать, что система находится в равновесии в данный отрезок, несмотря на дальнейший дрейф значения полной энергии.

В радиальной функции распределения твердого тела существование структуры расположения молекул уже четко выражено и на дальних расстояниях, несмотря на то, что она "стирается" при  $r \rightarrow \infty$ .