



УДК 532;519.6

## МОДЕЛИРОВАНИЕ УСТАНОВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО СОСТОЯНИЯ АРГОНА МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ<sup>1</sup>

*Мальшев В. Л.\* , Михайленко К. И.\*,\*\* , Моисеева Е. Ф.\**

\*Центр «Микро- и наномасштабная динамика дисперсных систем»,  
БашГУ, Уфа

\*\*Институт механики УНЦ РАН, Уфа

**Аннотация.** Производится математическое моделирование испарения жидкого и конденсации газообразного аргона при малых отклонениях от состояния насыщения. Моделирование производится методами молекулярной динамики, с использованием потенциала взаимодействия Леннарда-Джонса. Термодинамические параметры вычисляются исходя из широкодиапазонного уравнения состояния. Результаты вычислений сопоставляются с известными экспериментальными данными.

### 1. Введение

В математическом моделировании микро- и наномасштабных явлений и объектов в настоящее время наметилась серьёзная тенденция активного использования молекулярной динамики. Это определяется тем, что характерные размеры исследуемых объектов или областей не превышают нескольких десятков нанометров, что сравнимо с длиной волны света видимого спектра. По этой причине непосредственное экспериментальное наблюдение явлений и объектов такого размера становится практически невозможным. Также в описанных областях невозможно и адекватное применение классических моделей сплошной среды,

---

<sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (грант 11.G34.31.0040)

что определяется весьма малым количеством молекул, заполняющих наномасштабную область. Поэтому численное исследование методами молекулярной динамики явлений с характерными размерами менее 100 нм не только важно, а нередко является единственно возможным прямым методом исследований.

В представленной работе делается попытка практической верификации метода молекулярной динамики для моделирования паро-жидкостной среды в области термодинамического равновесия (насыщенное состояние) на примере аргона. Рассмотрены состояния аргона в широком диапазоне плотностей и температур, допускающем существование аргона как в газообразном, так и в жидком состоянии, исследуются процессы испарения и конденсации, приводящие к восстановлению термодинамического равновесия при малых отклонениях от него. Проведено сравнение полученных результатов с хорошо известными теоретическими и экспериментальными данными.

Со времени своего появления, молекулярная динамика, с одной стороны, подкупает простотой модели, но, с другой, вызывает определённые сомнения в вопросах границ применимости метода. В этой связи существует большое количество работ по её верификации. Наиболее значимые из них представлены ниже.

В 1979 году Николас с коллегами [1] в своей работе рассчитали и представили таблицы значений конфигурационной энергии и давления для широкого диапазона значений плотности и температуры, а также получили кривые насыщения для системы жидкость—пар, содержащей 256 атомов. В качестве исследуемой системы рассматривался аргон.

В статье Брауна и Кларка [2] приведен сравнительный анализ динамических и статических свойств жидкости при плотности и температуре, близких к тройной точке для 4-х различных ансамблей.

Одна из последних работ по данной теме — это статья Ландри и др. [3], в которой исследовался процесс испарения капли жидкого аргона, окруженного газообразным аргоном, при температуре и давлении, заданных в широком диапазоне значений.

## 2. Математическая модель

Математическая модель среды, описываемой в терминах молекулярной динамики для случая неполярных молекул, достаточно проста. Она основана на предположении о том, что среда состоит из сферических частиц, которые взаимодействуют друг с другом по определённому закону. Взаимодействия происходят между каждой парой атомов, при этом должны выполняться два главных условия, вызываемых действием межатомных сил: сопротивление бесконечному сжатию и возможность концентрирования атомов в твердом и жидком состояниях, для чего атомы должны притягиваться друг к другу на некотором расстоянии.

Функция (потенциал), описывающая такое взаимодействие, может принимать различные формы, и, правильно выбранная, позволяет моделировать реальные вещества. Самая известная потенциальная функция, первоначально предложенная для жидкого аргона — это потенциал Леннарда-Джонса [4]:

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

где  $r$  — расстояние между частицами;  $\varepsilon$  — глубина потенциальной ямы;  $\sigma$  — расстояние, на котором энергия взаимодействия становится равной нулю. Параметры  $\varepsilon$  и  $\sigma$  являются характеристиками молекул соответствующего вещества.

Следует отметить, что потенциал Леннарда-Джонса хорошо описывает взаимодействие частиц в системе с замкнутым электронным облаком, например инертных газов, таких как аргон.

Сила, соответствующая потенциалу, рассчитывается следующим образом

$$f = -\nabla u(r),$$

а уравнения движения атомов следуют из второго закона Ньютона:

$$m\ddot{r}_i = f_i = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N f_{ij}.$$

где  $N$  — количество атомов; а  $m$  — атомная масса.

Расчет соответствующих полученному ансамблю макроскопических параметров производится на основе какого-либо уравнения состояния, описывающего состояния вещества в заданном диапазоне параметров. Нами использовано широкодиапазонное уравнения состояния Бенедикта–Вебба–Рубина следующего вида:

$$\begin{aligned}
 P = & \rho T + \rho^2(x_1 T + x_2 T^{1/2} + x_3 + x_4 T^{-1} + X_5 T^{-2}) + \\
 & + \rho^3(x_6 T + x_7 + x_8 T^{-1} + x_9 T^{-2}) + \\
 & + \rho^4(x_{10} T + x_{11} + x_{12} T^{-1}) + \rho^5(x_{13}) + \\
 & + \rho^6(x_{14} T^{-1} + x_{15} T^{-2}) + \rho^7(x_{16} T^{-1}) + \\
 & + \rho^8(x_{17} T^{-1} + x_{18} T^{-2}) + \rho^9(x_{19} T^{-2}) + \\
 & + \rho^3(x_{20} T^{-2} + x_{21} T^{-3})e^{-\gamma\rho^2} + \\
 & + \rho^5(x_{22} T^{-2} + x_{23} T^{-4})e^{-\gamma\rho^2} + \\
 & + \rho^7(x_{24} T^{-2} + x_{25} T^{-3})e^{-\gamma\rho^2} + \\
 & + \rho^9(x_{26} T^{-2} + x_{27} T^{-4})e^{-\gamma\rho^2} + \\
 & + \rho^{11}(x_{28} T^{-2} + x_{29} T^{-3})e^{-\gamma\rho^2} + \\
 & + \rho^{13}(x_{30} T^{-2} + x_{31} T^{-3} + x_{32} T^{-4})e^{-\gamma\rho^2},
 \end{aligned}$$

где  $P$  — давление;  $\rho$  — плотность; а  $x_1, x_2, \dots, x_{32}, \gamma$  — константы, значения которых получены в соответствии с [1]. Температура  $T$  вычисляется как средняя кинетическая энергия молекул

$$T = \frac{1}{2N} \sum_1^N v_i^2.$$

Здесь  $v_i$  — скорость  $i$ -й молекулы.

Выражение для расчета потенциальной энергии имеет вид:

$$U = \int_0^{\rho} d\rho \frac{1}{\rho^2} \left[ P - T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\rho} \right].$$

### 3. Алгоритм решения

Существует несколько равноправных алгоритмов расчёта движения молекулы под действием суперпозиции потенциалов окружающих молекул. Один из них — метод перешагивания (leapfrog):

$$\mathbf{v}_i(t + h/2) = \mathbf{v}_i(t - h/2) + h\mathbf{a}_i(t),$$

$$\mathbf{r}_i(t + h) = \mathbf{r}_i(t) + h\mathbf{v}_i(t + h/2).$$

Свое название численный метод получил по причине того, что координаты и скорости фактически вычисляются в разные моменты времени. Данный метод при вычислении скоростей даёт второй порядок точности, а при вычислении координат — четвёртый.

Обычно метод Leapfrog разделяется на два этапа также и при вычислении скорости. Перед вычислением значения ускорения, скорости обновляются на половину шага по времени, используя старые значения ускорения, а также обновляются координаты на полный шаг по времени с использованием промежуточного значения скорости:

$$\mathbf{v}_i(t + h/2) = \mathbf{v}_i(t) + (h/2)\mathbf{a}_i(t),$$

$$\mathbf{r}_i(t + h) = \mathbf{r}_i(t) + h\mathbf{v}_i(t + h/2).$$

Затем используются новые координаты для вычисления новых значений ускорения и обновляются скорости на вторую половину шага по времени:

$$\mathbf{v}_i(t + h) = \mathbf{v}_i(t + h/2) + (h/2)\mathbf{a}_i(t + h).$$

В качестве начальных условий для моделирования традиционно используется куб с сеточным расположением частиц. Количество частиц определяется размерами куба и заданной плотностью. Также частицам придаются некоторые случайные значения скорости, определяемые заданной температурой. Когда такая система «отпускается», уже через небольшое количество рас-

чётных шагов частицы в достаточной мере хаотизируются, чтобы полученные результаты можно было считать независимыми от начальных координат частиц.

Граничные условия выбираются исходя из постановки задачи. Наиболее распространённый вариант — периодические граничные условия, при которых покидающая область молекула возвращается с противоположной стороны области с той же скоростью и ускорением (модель бесконечной области). Также нами использовались термостатирующие граничные условия, при которых достигая границы молекула зеркально отражается от неё по правилам соударения, однако приобретает скорость, по модулю соответствующую заданной на границе температуре. Использование термостатирующих граничных условий приводит к тому, что через некоторое время система приобретает среднюю температуру, определяемую температурой стенки.

#### 4. Результаты численного моделирования

На рис. 1–2 приведены результаты проведённых численных экспериментов по установлению термодинамического равновесия аргона в парообразном и жидком состояниях для нескольких заданных значений температур при различных устанавливаемых значениях давления. Полученные значения сравнивались с известными экспериментальными данными, приведёнными, например в [5].

Из приведённых графиков хорошо видно, что использованное в нашей работе уравнение состояния Бенедикта–Вебба–Рубина позволяет получать адекватные значения макроскопических термодинамических параметров для широкого диапазона плотностей и температур.

Кроме того, в рамках проведённого моделирования получены результаты по спонтанной конденсации парообразного аргона при снижении температуры системы (рис. 3). В проведённом вычислительном эксперименте начальная безразмерная плотность и температура полагаются равными  $\rho = 0.0374$  и  $T = 1.0557$  соответственно. Граничные условия выбраны таким образом, что

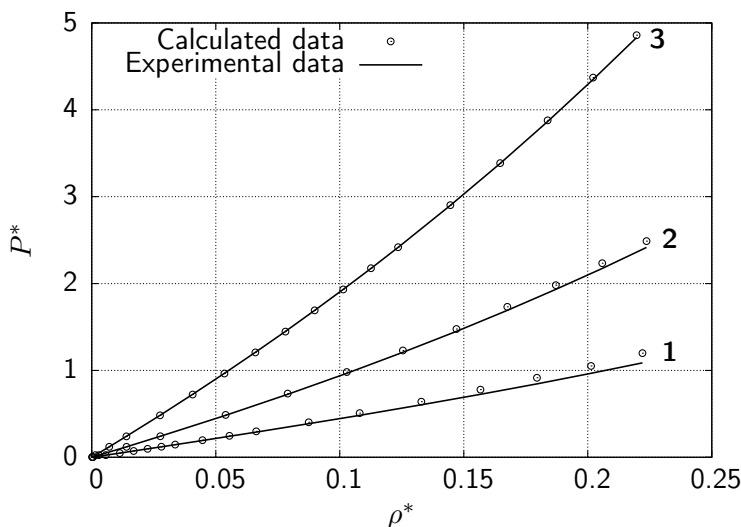


Рис. 1. Сравнение результатов численного моделирования (точки) с известными экспериментальными данными (линия) [5] для аргона в газообразном состоянии. Показаны линии насыщения для температур 500 К (кривая 1), 1000 К (кривая 2) и 2000 К (кривая 3)

на четырёх стенках установлены периодические граничные условия, а ещё на двух противоположных — термостатирующие. Как можно видеть из приведённых данных, в некоторый момент времени при постепенном понижении температуры системы пар достигает пересыщенного состояния. Далее при стохастическом нарушении плотности образуется зародыш капли, на котором начинается конденсация. Дальнейшие расчёты показывают, что при продолжающемся охлаждении системы конденсируется (слипается в жидкую каплю) такое количество молекул аргона, какое требуется для сохранения оставшегося пара в равновесном состоянии.

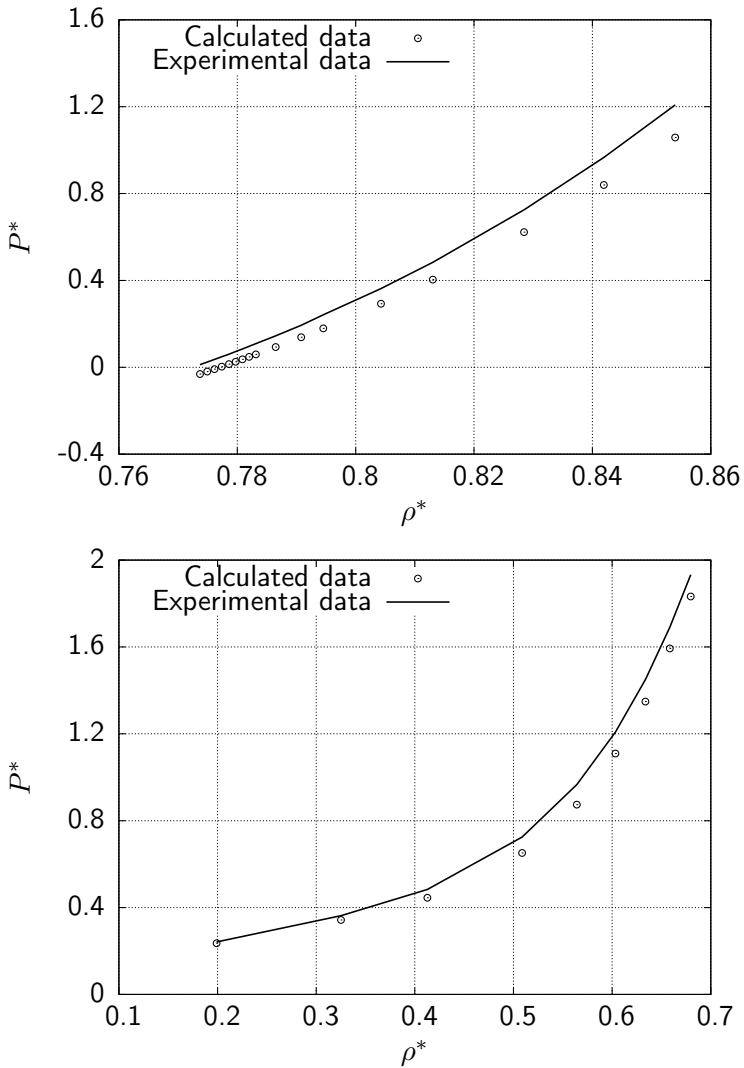


Рис. 2. Сравнение результатов численного моделирования с известными экспериментальными данными [5] для жидкого аргона при температурах 100 К (верхний график) и 200 К (нижний график). Линией показаны экспериментальные данные, точками — результаты моделирования



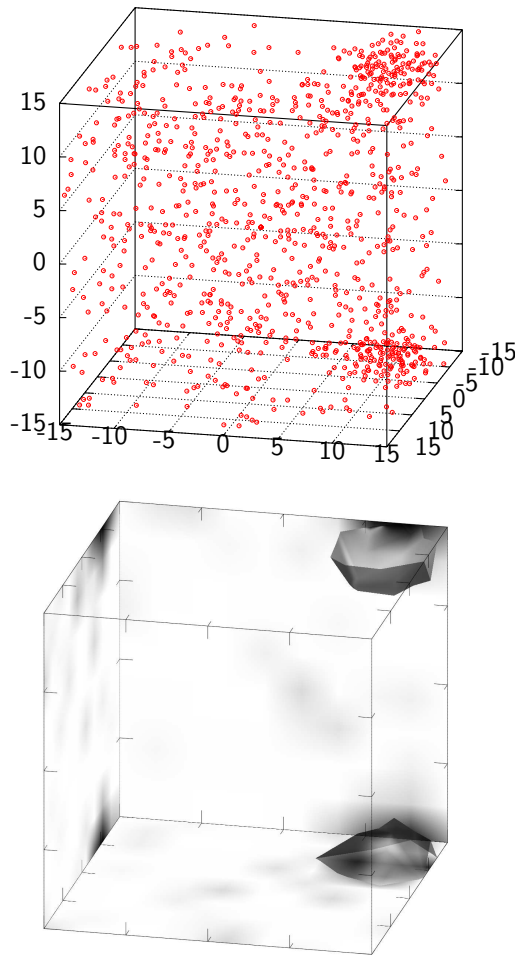


Рис. 3. Моделирование конденсации парообразного аргона. На верхнем рисунке показано пространственное распределение молекул в некоторый момент времени; на нижнем — объёмное распределение плотности. На нижнем рисунке выделяется образующаяся жидкая капля, разделённая периодической границей

## 5. Заключение

В работе показано, что методы молекулярной динамики в случае правильно выбранного потенциала и уравнения состояния позволяют с высокой точностью моделировать процессы, связанные с фазовыми переходами в микро- и наномасштабных пространственных областях. Также из результатов работы можно видеть, что полученные результаты позволяют не только моделировать взаимное стохастическое движение отдельных молекул, но и на основе этого движения восстанавливать термодинамические макропараметры, такие как температура, давление, плотность, энергия, скорость среды. Следует также отметить, что при достаточно большом ансамбле молекул термодинамические параметры можно высчитывать не в среднем для всей расчётной области, но и для небольших подобластей, как это было показано на рис. 3.

## Список литературы

- [1] Nicolas J. J., Gubbins K. E., Streett W. B., Tildesley D. J. Equation of state for the Lennard-Jones fluid // *Molecular Physics: An Int. J. at the Interface Between Chemistry and Physics*. 1979. Vol. 37. № 5. P. 1429–1454.
- [2] Brown D., Clarke J. H. R. A Comparison of Constant Energy, Constant Temperature and Constant Pressure Ensembles in Molecular-Dynamics Simulations of Atomic Liquids // *Molecular Physics*. 1984. Vol. 51. P. 1243–1252.
- [3] Landry E. S., Mikkilineni S., Paharia M., McGaughey A. J. H. Droplet evaporation: A molecular dynamics investigation // *J. of Appl. Phys.* 2007. Vol. 102. № 12. P. 124301–7.
- [4] Jones J. E. On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas // *Royal Society of London Proceedings Series A*. 1924. Vol. 106. P. 463–477.
- [5] Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей // М.: Наука, 1972. 720 с.