



Определение поверхностного натяжения методами молекулярной динамики для одноатомных веществ¹

Малышев В.Л.* , Марьин Д.Ф.** , Моисеева Е.Ф.* , Гумеров Н.А.** , Ахатов И.Ш.**

*Центр микро- и наномасштабной динамики дисперсных систем, БашГУ, Уфа

**Институт механики им. Р.Р. Мавлютова УНЦ РАН, Уфа

***University of Maryland, Institute of Advanced Computer Study, College Park, MD, USA

****North Dakota State University, Fargo, ND, USA

В статье представлены результаты вычисления поверхностного натяжения методом молекулярной динамики для системы «жидкость–газ» на примере аргона. Проведена верификация метода путем сравнения численных результатов с экспериментальными данными. Приведены результаты по определению оптимального радиуса обрезки для потенциала взаимодействия.

1. Введение

Явления, связанные с взаимодействием жидкости, пара и твердого тела, играют важную роль в изучении процессов теплообмена при фазовом переходе. Методы, используемые в механике и термодинамике, зачастую не позволяют с должной точностью рассматривать процессы, происходящие вблизи линии контакта фаз, в то время как методы молекулярной динамики описывают их с достаточной точностью. Преимущество такого подхода — возможность производить вычисления макроскопических параметров системы. Одним из важнейших свойств жидкости является поверхностное натяжение. Существует большое количество работ, связанных с определением данного параметра. Наиболее подробно это явление изучено для одноатомных веществ. В 1936 году Фергюсон и Кеннеди предложили уравнение, описывающее зависимость поверхностного натяжения от температуры для простых веществ [1]. В 1948 году, согласно теории Кирквуда и Буффа, был описан метод вычисления поверхностного натяжения с использованием нормальной и касательной составляющих вектора напряжений [2]. Описанный в данной работе алгоритм используется и по сей день. На основе на этой тео-

рии выведены формулы для расчета поверхностного натяжения с использованием функции радиального распределения [3]. Также существует большое число работ по определению поверхностного натяжения экспериментальными способами [4–6].

В данной работе представлены результаты расчетов поверхностного натяжения паро-жидкостной смеси аргона при различных температурах системы. Произведены оценки наименьшего радиуса обрезки потенциала взаимодействия, при котором расчет поверхностного натяжения дает наиболее точные результаты.

2. Математическая модель

В методе молекулярной динамики положения частиц определяются из решения классических уравнений движения:

$$\frac{d^2 r_i}{dt^2} = \frac{F(r_i)}{m_i}, \quad F(r_i) = -\frac{\partial}{\partial r_i} U(r^N),$$

где r_i — радиус-вектор i -й частицы; m_i — масса i -й частицы и v_i — ее скорость.

Однако, прежде всего, необходимо рассчитать силу $F(i)$, действующую на атом i , которая вычисляется в соответствии с потенциалом взаимодействия $U(r^N)$, где $r^N = (r_1, r_2, \dots, r_N)$ представляет собой набор координат всех частиц.

В качестве потенциальной функции выбирается потенциал Леннарда–Джонса [7]:

¹Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (11.G34.31.0040) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12–01–31083–мол_а).

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

Значения параметров потенциала взаимодействия Леннарда-Джонса выбираются следующими: $\sigma = 3.4 \text{ \AA}$, $\epsilon = 1.64 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$, что соответствует аргону. Радиус обрезки потенциала $r_{cutoff} = 6.0\sigma$. Масса молекулы $m = 66.4 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$, временной шаг интегрирования $\Delta t = 10 \text{ фс}$. Число частиц, рассматриваемых при моделировании, $N = 8000$. В данной работе используется обезразмеривание переменных согласно [9].

Область моделирования представляет собой параллелепипед с размерами: $L_x = L_y = 24\sigma$, $L_z = 48\sigma$. В центр помещается жидкий аргон с безразмерными параметрами $\rho^* = 0.7$ и $T^* = 1.0$. Схема области изображена на рис. 1.

К системе во всех направлениях применяются периодические граничные условия. Температура системы поддерживается алгоритмом корректировки скорости (термостат Берендсена) [10] первые 50 000 шагов. Последующие 25 000 шагов система находится в отсутствии термостатирования. Последующие 125000 шагов (с интервалом в 100 шагов) производится отбор макроскопических свойств (плотность, поверхностное натяжение), которые затем осредняются по всему набору частиц.

3. Верификация кода

Для валидации расчетов методом молекулярной динамики рассмотрим свободную динамику паро-жидкостной среды аргона. Для этого разобьем область моделирования на слои вдоль оси z параллельно плоскости $L_x L_y$. Количество таких плоскостей обозначим N_{bin} , которое в данной работе принимается равным 100. Плотность в каждом слое определяется по формуле

$$\rho_i = \frac{N_i \cdot N_{bin}}{L_x L_y L_z},$$

где N_i — число частиц, находящихся в соответствующем i -ом слое. Значение i изменяется от 1 до N_{bin} .

На рис. 2 отображены профили плотностей при различных температурах системы. Для создания симметричной картины каждые 500 шагов производится центрирование частиц относительно центра параллелепипеда с сохранением межмолекулярных расстояний.

Исходя из построенных распределений (рис. 2), можно определить плотность жидкого аргона по центральной части графика и газообразного по крайним участкам. Вычисляя таким способом плотности при различных температурах, можно построить кривую насыщения. Начальная плотность аргона, находящегося в центре параллелепипеда,

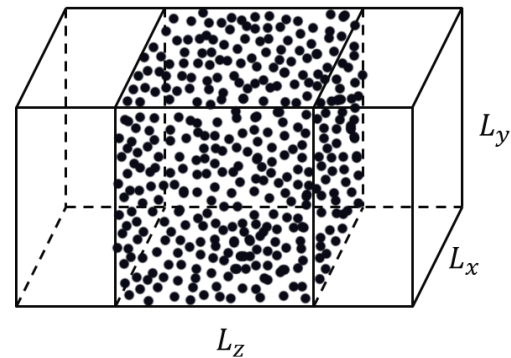


Рис. 1. Область моделирования

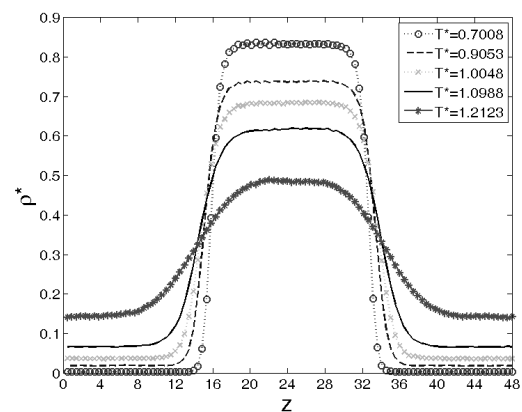


Рис. 2. Профиль плотности при различных температурах

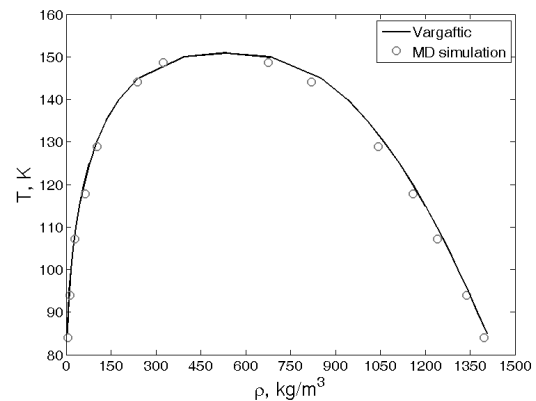


Рис. 3. Линия насыщения

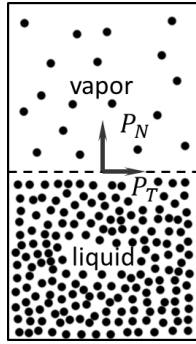


Рис. 4. Схематическое изображение напряжений на поверхности жидкости

$\rho^* = 0.7$. Температура T^* изменяется в диапазоне от 0.7 до 1.25. На рис. 3 отображены полученные результаты в размерных величинах. На графике приведены результаты расчетов методом молекулярной динамики и экспериментальные данные из [4]. Из графика видно, что результаты численных расчетов хорошо согласуются с экспериментом.

4. Поверхностное натяжение

Один из первых способов вычисления поверхностного натяжения с точки зрения межмолекулярных потенциалов и функции радиального распределения вблизи границы раздела фаз был предложен Кирквудом и Буффом в [2]. На рис. 4 схематически изображена поверхность раздела фаз, нормальная и касательная составляющие вектора напряжения.

Согласно описанной авторами теории, поверхностное натяжения можно вычислить по формуле

$$\gamma = \int_{-\infty}^{\infty} [P_N - P_T] dz. \quad (1)$$

Если рассмотреть область моделирования, представленную на рис. 1, компоненты напряжения примут вид:

$$P_N(z) = P_{zz}(z), \quad P_T(z) = \frac{P_{xx}(z) + P_{yy}(z)}{2}.$$

Используя вириальное разложение, можно вывести формулы для осевых компонент тензора напряжений:

$$\begin{aligned} P_{xx} &= \frac{1}{V} \left[\sum_j m_j v_{xj}^2 + \sum_j \sum_{i>j} r_{xij} f_{xij} \right] = \\ &= \frac{1}{V} \left[\sum_j m_j v_{xj}^2 + \sum_j \sum_{i>j} x_{ij} \left(-\frac{dU}{dr_{ij}} \cos \theta_1 \right) \right], \\ P_{yy} &= \frac{1}{V} \left[\sum_j m_j v_{yj}^2 + \sum_j \sum_{i>j} r_{yij} f_{yij} \right] = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{V} \left[\sum_j m_j v_{yj}^2 + \sum_j \sum_{i>j} y_{ij} \left(-\frac{dU}{dr_{ij}} \cos \theta_2 \right) \right], \\ P_{zz} &= \frac{1}{V} \left[\sum_j m_j v_{zj}^2 + \sum_j \sum_{i>j} r_{zij} f_{zij} \right] = \\ &= \frac{1}{V} \left[\sum_j m_j v_{zj}^2 + \sum_j \sum_{i>j} z_{ij} \left(-\frac{dU}{dr_{ij}} \cos \theta_3 \right) \right], \end{aligned} \quad (2)$$

где $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ — углы между вектором r_{ij} и осями x, y, z соответственно:

$$\cos \theta_1 = \frac{x_{ij}}{r_{ij}}, \quad \cos \theta_2 = \frac{y_{ij}}{r_{ij}}, \quad \cos \theta_3 = \frac{z_{ij}}{r_{ij}}, \quad (3)$$

V — объем области моделирования; U_{ij} — потенциал взаимодействия; f_{ij} — сила, соответствующая потенциалу U_{ij} .

Кинетическая энергия системы и температура связаны между собой соотношением

$$\frac{1}{2} \sum_j m_j v_j^2 = \frac{3}{2} N k T.$$

Предполагая, что все направления движения равноправны, можем записать:

$$\sum_j m_j v_{xj}^2 = \sum_j m_j v_{yj}^2 = \sum_j m_j v_{zj}^2 = N k T.$$

Тогда первые слагаемые в формулах (2) можно заменить следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \sum_j m_j v_{xj}^2 &= \frac{1}{V} \sum_j m_j v_{yj}^2 = \\ &= \frac{1}{V} \sum_j m_j v_{zj}^2 = \frac{N}{V} k T = \rho k T. \end{aligned} \quad (4)$$

Для численного вычисления интеграла (1) используется разбиение области моделирования на слои вдоль оси z .

Если обозначить толщину разбиения через dz , т.е. в данном случае $dz = L_z / N_{bin}$, то объем каждого слоя будет равен $V = A dz$, $A = L_x L_y$. Подставляя (3) и (4) в равенства (2) в каждом слое, получим:

$$\begin{aligned} P_{xx}(z) &= k T \rho(z) - \sum_j \sum_{i>j} \frac{x_{ij}^2}{A r_{ij}} \frac{dU}{dr_{ij}}, \\ P_{yy}(z) &= k T \rho(z) - \sum_j \sum_{i>j} \frac{y_{ij}^2}{A r_{ij}} \frac{dU}{dr_{ij}}, \\ P_{zz}(z) &= k T \rho(z) - \sum_j \sum_{i>j} \frac{z_{ij}^2}{A r_{ij}} \frac{dU}{dr_{ij}}. \end{aligned}$$

Таким образом, формулы для нормального и касательного напряжений примут вид:

$$P_N(z) = P_{zz}(z) = k T \rho(z) - \sum_j \sum_{i>j} \frac{z_{ij}^2}{A r_{ij}} \frac{dU}{dr_{ij}}, \quad (5)$$

$$P_T(z) = \frac{P_{xx}(z) + P_{yy}(z)}{2} =$$

$$= kT\rho(z) - \sum_j \sum_{i>j} \frac{x_{ij}^2 + y_{ij}^2}{2Ar_{ij}} \frac{dU}{dz dr_{ij}}. \quad (6)$$

Подставляя формулы (5) и (6) в интеграл (1), после упрощения получим

$$\gamma_{lv} = \sum_j \sum_{i>j} \frac{x_{ij}^2 + y_{ij}^2 - 2z_{ij}^2}{2Ar_{ij}} \frac{dU}{dr_{ij}}. \quad (7)$$

Опишем алгоритм вычисления поверхностного натяжения на границе раздела паро-жидкостной среды.

1. Необходимо разбить область моделирования на слои (k — номер слоя, тогда $k = \overline{1, N_{bin}}$).
2. В каждом k -ом слое вычисляем локальное значение поверхностного натяжения $\gamma_{lv}(k)$ согласно формуле (7). Здесь индекс j относится к частицам принадлежащим k -му слою, индекс i — всем частицам (или их образам согласно периодическим граничным условиям), находящимся в радиусе взаимодействия потенциала r_{cutoff} .
3. Интегральное значение поверхностного натяжения определяется по формуле

$$\gamma_{lv} = \frac{1}{2} \sum_k \gamma_{lv}(k).$$

5. Результаты моделирования

В представленной работе параметры моделирования и интервалы сбора данных описаны выше. Было обнаружено, что поверхностное натяжение очень чувствительно к заданному значению радиуса обрезки r_{cutoff} . В табл. 1 представлены результаты по численному определению поверхностного натяжения, используя вышеописанный алгоритм, для различных радиусов обрезки потенциала. Исследования проводились для числа частиц $N = 8000$ при температуре $T^* = 0.8$. Исходя из таблицы, можно сделать вывод, что малые значения радиуса обрезки неприменимы для расчета поверхностного натяжения. Точный расчет возможен лишь при условии $r_{cutoff} \geq 6.0\sigma$.

Для исследования зависимости поверхностного натяжения от температуры был произведен расчет для системы из $N = 8000$ частиц с радиусом обрезки $r_{cutoff} = \infty$. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

На рис. 5 представлено сопоставление различных значений поверхностного натяжения из [8] и

Таблица 1. Значение поверхностного натяжения при различных радиусах обрезки

r_{cutoff}	γ^*
2.5σ	0.4184
3.0σ	0.5659
3.5σ	0.6646
4.0σ	0.7268
6.0σ	0.7542
8.0σ	0.7413
∞	0.7621

Таблица 2. Значение поверхностного натяжения при различных температурах системы.

T	γ^*
0.6989	0.9556
0.7986	0.7542
0.9020	0.5383
1.0011	0.3640
1.1036	0.1842
1.1998	0.0787
1.2542	0.0347

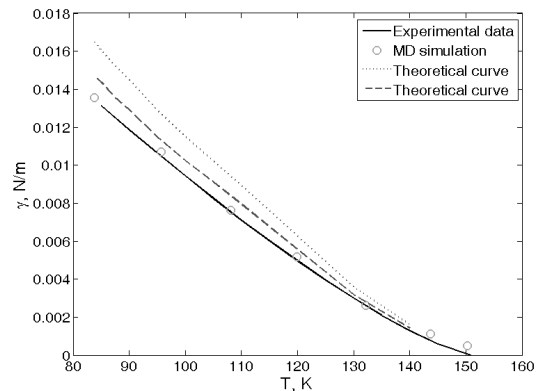


Рис. 5. Зависимость поверхностного натяжения от температуры

численных результатов, полученных в данной работе с использованием метода молекулярной динамики. На графике видно хорошее согласование численных расчетов с экспериментальными данными.

6. Заключение

Метод молекулярной динамики является эффективным средством для исследования поверхностного натяжения паро-жидкостной среды в одноатомных веществах. В работе найден оптимальный радиус обрезки потенциала Ленарда-Джонса. Однако, для систем с наличием твердой границы или для сложных многоатомных молекул необходимы модификация данного метода и проведение дополнительных исследований по численному определению поверхностного натяжения.

Список литературы

- [1] Ferguson A., Kennedy S.J. Free and total surface energies and related quantities // *Transactions of the Faraday Society*. 1936. Vol. 32. P. 1474–1481.
- [2] Kirkwood J.G., Buff F. P. The Statistical Mechanical Theory of Surface Tension // *Journal of Chemical Physics*. 1949. Vol. 17, № 3. P. 338–344.
- [3] Berry M.V., Durrans R.F., Evans R. The calculation of surface tension for simple liquids // *Journal of Physics A: General Physics*. 1972. Vol. 5, № 1. P. 166.
- [4] Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей // М.: Наука, 1972. 720 с.
- [5] Guggenheim E.A. The Principle of Corresponding States // *Journal of Chemical Physics*. 1945. Vol. 13, № 7. P. 253–262.
- [6] Sprow F.B., Prausnitz J.M. Surface tensions of simple liquids // *Transactions of the Faraday Society*. 1966. Vol. 62, № 7. P. 1097–1104.
- [7] 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.
- [8] Wu S-T., Yan G-S Surface tensions of simple liquids // *Journal of Chemical Physics*. 1982. Vol. 77, № 11. P. 5799.
- [9] Allen M.P., Tildesley D.J. Computer simulation of liquids // Clarendon Press, Oxford. 1987. P. 385.
- [10] Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F., DiNola A., Haak J.R. Molecular dynamics with coupling to an external bath // *Journal of Chemical Physics*. 1984. Vol. 81, № 8. P. 3684–3690.