

УДК 536.421.4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. К. АШУРОВ, А. М. ЕВСЕЕВ, академик АН ТаджССР А. А. АДХАМОВ

**РАСЧЕТ КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ  
В МОЛЕКУЛЯРНО-МЕХАНИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ЖИДКОГО АРГОНА**

Методом молекулярной динамики (м.д.) <sup>(1, 2)</sup> в молекулярно-механической модели жидкого аргона из 108 и 540 молекул рассчитаны кинетические коэффициенты, где в качестве потенциала межмолекулярного взаимодействия был взят потенциал Леннарда-Джонса (ЛД)

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

и «модифицированный» потенциал ЛД

$$U_M(\mathbf{r}_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{\mathbf{r}_{ij}} \right)^{15} - \left( \frac{\sigma}{\mathbf{r}_{ij}} \right)^6 \right], & \mathbf{r}_{ij} \leq \sigma, \\ 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{\mathbf{r}_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{\mathbf{r}_{ij}} \right)^6 \right], & \mathbf{r}_{ij} > \sigma, \end{cases}$$

со следующими параметрами  $\epsilon/k \approx 119,8^\circ \text{ К}$  и  $\sigma = 3,405 \text{ \AA}$ .

Выражения для кинетических коэффициентов были получены в работах <sup>(3, 4)</sup>, следуя этим работам, в общем виде можно записать:

$$L = (kT)^{-1} \int_0^\tau \langle \varphi(t) \psi(t+\tau') \rangle d\tau', \quad (1)$$

где  $L$  — кинетический коэффициент,  $\tau$  — время, после которого корреляционная функция равна нулю, а  $\varphi(t)$  и  $\psi(t+\tau')$  — поток соответствующих динамических переменных: либо тензор (поток импульса), либо вектор (поток тепла), либо скаляр (давление). Вышеуказанные потоки можно записать в виде суммы  $N$  членов ( $N$  — число молекул). Так как потенциальная энергия есть аддитивная величина, то выражение (1) можно записать:

$$L = (kT)^{-1} \int_0^\tau \int \left\langle \sum_{k=1}^N \varphi(t) \sum_{l=1}^N \psi_l(t+\tau') \delta(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}_l - \mathbf{r}) \right\rangle d\tau dr'. \quad (2)$$

Для расчета кинетических коэффициентов методом м.д. удобно во второй сумме по  $l$  ограничиться учетом только тех частиц, которые входят в некоторую сферу радиуса  $a$  около  $k$ -й молекулы. Поскольку можно предположить, что корреляция между потоками в точке  $\mathbf{r}_k$  и  $\mathbf{r}_l$  близка к нулю, если расстояние  $|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l|$  есть достаточно большая величина. Все дальнейшие расчеты приведены при  $a = 1,7\sigma$ . Поэтому в методе м.д. удобно вести расчет кинетических коэффициентов по следующей формуле:

$$L = (kTV)^{-1} f(t) \int_0^\tau f'(\tau') d\tau', \quad (3)$$

где

$$f(t) = \left\langle \sum_{k=1}^N \varphi(t) \sum_l \psi(t) \right\rangle,$$

$$f'(\tau') = \left\langle \sum_{k=1}^N \varphi(t) \sum_l \psi(t+\tau') \right\rangle / \left\langle \sum_{k=1}^N \varphi(t) \sum_l \psi(t) \right\rangle$$

В формуле (3) согласно эргодической гипотезе произведена замена среднего по ансамблю на среднее по времени ( $\langle \dots \rangle_t$ ). Практически можно ограничиться порядком нескольких времен корреляции в системе жидкого аргона из 108 молекул при шаге интегрирования  $\Delta t = 10^{-14}$  сек., если время корреляции равно  $\tau_{\text{кор}} \approx 10^{-12}$  сек., тогда время для усреднения в фазовом пространстве достаточно взять  $t \approx 2 \cdot 10^{-11}$  сек., а в системе из 540 молекул  $t \approx 4 \cdot 10^{-12}$  сек. Это время позволяет с достаточной точностью определить временные корреляционные функции.

Коэффициент сдвиговой вязкости, рассчитанной по формуле (3), с использованием потока тензора напряжения и компоненты этого тензора в системе из 108 молекул с потенциалом взаимодействия ЛД при высоких плотностях и низких температурах занижены по сравнению с экспериментальными данными работы (5) на 25—35% (см. рис. 1).

Чтобы уяснить причину такой большой заниженности, нами была изучена система из 540 молекул с потенциалом взаимодействия ЛД. Потенциальная энергия взаимодействия рассчитывалась для выбранной частицы в сфере радиуса  $r_{ij} \leq 2,5\sigma$  и максимальном  $r_{ij} \leq 3,5\sigma$ , который можно использовать в рассматриваемой системе. Значение коэффициента сдвиговой вязкости при указанных радиусах взаимодействия изменяется в пределах ошибки расчета, которая составляет 5—10%. Поэтому из полученных данных можно сделать вывод, что причина отклонений при высокой плотности не в ограниченности числа частиц в основной ячейке. Дальнейшие расчеты кинетических коэффициентов были продолжены в системе из 108 молекул. Потенциальная энергия взаимодействия принималась равной нулю при  $r_{ij} > 2,5\sigma$ , считая вклад остальных пар в потенциальную энергию взаимодействия незначительным. Из рис. 1, на котором приведена плотностная зависимость коэффициента сдвиговой вязкости, можно заметить, что использование «модифицированного» потенциала ЛД увеличивает значение коэффициента сдвиговой вязкости на 15—20% относительно значения сдвиговой вязкости, рассчитанной для потенциала ЛД.

На рис. 2 приведена зависимость коэффициента теплопроводности от плотности при использовании потенциалов взаимодействия ЛД и «модифицированного» потенциала ЛД. Значения коэффициента теплопроводности в области высоких плотностей, рассчитанных с потенциалом ЛД, завышены на 10—15%, а в области низких плотностей занижены на 15—20%. Однако применение «модифицированного» потенциала ЛД увеличивает значение коэффициента теплопроводности как в области высоких плотностей, так и в области низких плотностей на 15—20% относительно расчетных данных с потенциалом ЛД.

Нами были также проведены расчеты объемной вязкости, анализ которых усложняется тем, что отсутствуют прямые измерения объемной вязкости, а косвенные измерения приводят к большим погрешностям. На рис. 3 представлены экспериментальные (6), теоретические (7) и наши данные по объемной вязкости. Расчетные значения по формуле (3) с потенциалом взаимодействия ЛД и с «модифицированным» потенциалом ЛД

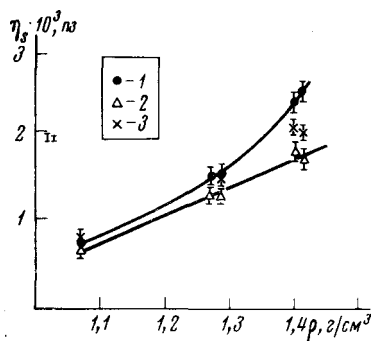


Рис. 1. Зависимость коэффициента сдвиговой вязкости от плотности: 1 — экспериментальное значение по (5).  $T_1 = 131,2^\circ \text{K}$ ,  $P_1 = 27$  ат.,  $\rho_1 = 1,068$  г/см<sup>3</sup>;  $T_2 = 110,2^\circ \text{K}$ ,  $P_2 = 122$  ат.,  $\rho_2 = 1,280$  г/см<sup>3</sup>;  $T_3 = 106^\circ \text{K}$ ,  $P_3 = 32$  ат.,  $\rho_3 = 1,294$  г/см<sup>3</sup>;  $T_4 = 90,5^\circ \text{K}$ ,  $P_4 = 99$  ат.,  $\rho_4 = 1,402$  г/см<sup>3</sup>;  $T_5 = 88,2^\circ \text{K}$ ,  $P_5 = 79$  ат.,  $\rho_5 = 1,408$  г/см<sup>3</sup>. Расчет  $\eta_s$  по формуле (3) для потенциала ЛД (2) и  $T_1 = 130,2^\circ \text{K}$ ;  $T_2 = 109,9^\circ \text{K}$ ,  $P_2 = 39,85$  ат.,  $T_3 = 110,55^\circ \text{K}$ ,  $P_3 = 96,25$  ат.;  $T_4 = 91,51^\circ \text{K}$ ,  $P_4 = 86,7$  ат.;  $T_5 = 88,35^\circ \text{K}$ ,  $P_5 = 54,087$  ат.; для «модифицированного» потенциала ЛД (3)  $T_1 = 117,12^\circ \text{K}$ ;  $T_5 = 88,88^\circ \text{K}$ ,  $P_5 = 101,7$  ат.

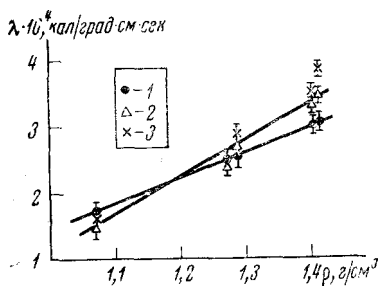


Рис. 2. Зависимость коэффициента теплопроводности от плотности. 1 — экспериментальное значение по (5); расчет  $\lambda$  по формуле (3) для потенциала ЛД (2) и для «модифицированного» потенциала ЛД (3). Температуры, давления и плотности те же, что на рис. 1

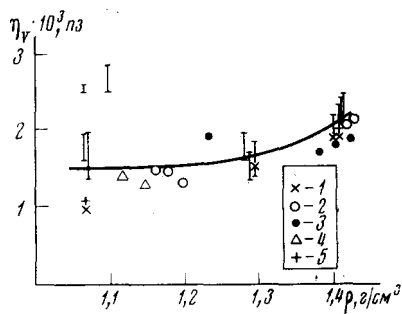


Рис. 3. Зависимость коэффициента объемной вязкости от плотности и температуры. 1 — расчет  $\eta_v$  по формуле (3) для потенциала ЛД; 2, 3, 4 — экспериментальные данные по (5); 5 — расчет  $\eta_v$  по формуле (3) для «модифицированного» потенциала ЛД. Температуры, давления и плотности те же, что на рис. 1

в области высоких плотностей входят в интервал, указанный на рис. 3. Между тем значение объемной вязкости, рассчитанное с потенциалом ЛД и «модифицированным» потенциалом ЛД в области малых плотностей занижено на 55—65% по отношению к величине, оцененной из рис. 3. Причину такого большого отклонения можно объяснить двояким образом: во-первых, экспериментальные значения объемной вязкости получены в этой области с большой погрешностью; во-вторых, не совсем удачным подбором потенциала межмолекулярного взаимодействия.

Из приведенных расчетных значений кинетических коэффициентов теплопроводности, сдвиговой и объемной вязкости можно сказать, что полученные результаты удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Варьирование потенциала межатомного взаимодействия указывает на улучшение согласия с экспериментом по коэффициенту вязкости и ухудшение согласия по коэффициенту теплопроводности в области высоких плотностей. Отсюда следует вывод о необходимости варьирования всего потенциала в целом, а не только части, описывающей отталкивание частиц.

При наличии таких мощных методов, как метод молекулярной динамики и метод Монте-Карло, статистическая теория жидкости пуждается теперь в основном в подборе достаточно хороших потенциалов взаимодействия между молекулами.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
24 IX 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. М. Евсеев, М. Я. Френкель, А. П. Шинкарев, Вестн. Московск. ун-в., Химия, № 2 (1970). <sup>2</sup> А. Rahman, Phys. Rev., v. A136, 405 (1964). <sup>3</sup> R. I. Kubo, Phys. Soc. Japan, v. 12, 1203 (1957). <sup>4</sup> Д. Н. Зубарев, Неравновесная статистическая термодинамика, «Наука», 1971. <sup>5</sup> D. G. Naugle, I. H. Lunsford, I. R. Singer, J. Chem. Phys., v. 45, 4669 (1966). <sup>6</sup> I. Naghizaden, S. A. Rice, J. Chem. Phys., v. 36, 2710 (1962). <sup>7</sup> P. Gray, S. A. Rice, J. Chem. Phys., v. 41, 3689 (1964).