



ISSN 2071-2898 (Print)
ISSN 2071-2901 (Online)

[Подрыга В.О.](#), [Вихров Е.В.](#),
[Поляков С.В.](#)

Молекулярно-динамический
расчет коэффициента
диффузии газов на примере
аргона, азота, водорода,
кислорода, метана и
углекислого газа

Рекомендуемая форма библиографической ссылки: Подрыга В.О., Вихров Е.В., Поляков С.В. Молекулярно-динамический расчет коэффициента диффузии газов на примере аргона, азота, водорода, кислорода, метана и углекислого газа // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2019. № 96. 24 с. doi:[10.20948/prepr-2019-96](https://doi.org/10.20948/prepr-2019-96)
URL: <http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2019-96>

**Ордена Ленина
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ
имени М.В.Келдыша
Российской академии наук**

В.О. Подрыга, Е.В. Вихров, С.В. Поляков

**Молекулярно-динамический расчет
коэффициента диффузии газов
на примере аргона, азота, водорода,
кислорода, метана и углекислого газа**

Москва — 2019

Подрыга В.О., Вихров Е.В., Поляков С.В.

Молекулярно-динамический расчет коэффициента диффузии газов на примере аргона, азота, водорода, кислорода, метана и углекислого газа

Данная работа посвящена молекулярно-динамическим расчетам свойств газовых сред, исследование которых является традиционной проблемой физики вещества. Основное внимание уделено методикам расчетов и непосредственно расчетам коэффициентов самодиффузии газов. Для моделирования динамики газовых систем используются уравнения механики Ньютона, интегрирование которых выполняется с помощью разностной схемы Верле в скоростной форме. Для вычисления коэффициентов диффузии используются формулы Грина-Кубо. Исследование выполнено для таких газов, как аргон, азот, водород, кислород, метан и углекислый газ при давлении 1 атм, в диапазоне температур 100-900 К. Полученные расчетные данные газов хорошо согласуются с известными теоретическими оценками и данными экспериментов.

Ключевые слова: молекулярная динамика, коэффициент диффузии, аргон, водород, азот, кислород, метан, углекислый газ.

Podryga V.O., Vikhrov E.V., Polyakov S.V.

Molecular dynamic calculation of diffusion coefficient of gases by the example of argon, nitrogen, hydrogen, oxygen, methane and carbon dioxide

This work is devoted to molecular dynamics calculations of the properties of gaseous media, the study of which is a traditional problem in the physics of matter. The main attention is paid to calculation methods and directly to the calculation of gas self-diffusion coefficients. To simulate the dynamics of gas systems, the equations of Newtonian mechanics are used, the integration of which is carried out using the Velocity Verlet difference scheme. To calculate the diffusion coefficients, Green-Kubo formulas are used. The study was carried out for such gases as argon, nitrogen, hydrogen, oxygen, methane and carbon dioxide at a pressure of 1 atm, in the temperature range of 100-900 K. The obtained calculated gas data are in good agreement with the known theoretical estimates and experimental data.

Key words: molecular dynamics, diffusion coefficient, argon, hydrogen, nitrogen, oxygen, methane and carbon dioxide.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты 18-37-20062-мол_а_вед, 16-29-15095-офи_м, 17-01-00973-а.

1. Введение

Исследование свойств газов является традиционной проблемой физики вещества. В настоящее время наблюдается повышенный интерес к данной проблеме в связи с развитием нанотехнологий и их внедрением в различные отрасли промышленности. В частности, свойства технических газов очень важны при создании новых перспективных наноматериалов и нанопокровтий.

Отдельные свойства газов хорошо изучены экспериментально в определенных диапазонах температур и давлений и описаны в литературе. Однако имеются свойства, которые можно предсказать лишь теоретически на основе кинетической теории газов [1]. При этом получаемые теоретические данные соответствуют весьма ограниченному диапазону температур и давлений и могут сильно отличаться от реальных свойств газа.

Одним из способов получения информации о реальных свойствах газовой среды является молекулярно-динамическое моделирование [2-6]. С его помощью можно определять необходимые свойства газов и их смесей в широком диапазоне температур и давлений.

Одними из важных параметров газов являются кинетические коэффициенты, а именно коэффициенты диффузии, сдвиговой и объемной вязкости, теплопроводности.

В работе [7] предложены численные процедуры расчета кинетических коэффициентов газовой среды. Приведено описание трех методик определения транспортных коэффициентов чистых газов. С помощью метода молекулярной динамики производился расчет коэффициентов сдвиговой вязкости, теплопроводности и самодиффузии реального газа. В качестве примера газодинамической системы рассмотрена система молекул азота при нормальных условиях. Полученные в расчетах результаты продемонстрировали адекватность предложенного численного подхода современным теоретическим представлениям о моделируемом физическом процессе.

В данной работе используются численные процедуры, описанные в [7]. В качестве метода моделирования выбран метод молекулярной динамики [2-6], численная реализация которого основана на применении схемы Верле в скоростной форме [8]. Целью данной работы являются расчеты макропараметров технических газов. Основное внимание уделяется моделированию газовой среды с учетом молекулярных процессов и расчетам транспортных свойств, а именно коэффициентов диффузии. Для вычисления коэффициентов диффузии используются формулы Грина-Кубо [6, 7].

Первым этапом вычислений является приведение газодинамической системы в состояние равновесия при выбранных температуре и давлении, после чего из молекулярно-динамических расчётов определяются интересующие макропараметры системы. Рассматриваются наиболее популярные газы, используемые в технических системах и в перспективных технологиях, а также газы, составляющие компоненты воздуха, такие как аргон, азот, водород,

кислород, углекислый газ и метан. В работе приведены результаты моделирования газовых систем при давлении 101325 Па (1 атм), в диапазоне температур 100-900 К. Полученные результаты сравнивались с известными экспериментальными данными и теоретическими оценками. В результате таких исследований предполагается накопление базы данных по свойствам газов.

2. Математическая постановка

В молекулярной динамике исследуемая система представляет собой множество частиц (атомов, молекул), описывается уравнениями Ньютона [2-6]:

$$m_{l,i} \frac{d\mathbf{v}_{l,i}}{dt} = \mathbf{F}_{l,i}, \quad \mathbf{v}_{l,i} = \frac{d\mathbf{r}_{l,i}}{dt}, \quad i = 1, \dots, N_l. \quad (1)$$

Здесь i – номер частицы, l – тип частиц, N_l – полное число частиц типа l , $m_{l,i}$ – масса частицы типа l с номером i , $\mathbf{r}_{l,i} = (r_{x,l,i}, r_{y,l,i}, r_{z,l,i})$ и $\mathbf{v}_{l,i} = (v_{x,l,i}, v_{y,l,i}, v_{z,l,i})$ – радиус-вектор и вектор скорости i -й частицы типа l , $\mathbf{F}_{l,i} = (F_{x,l,i}, F_{y,l,i}, F_{z,l,i})$ – суммарная сила, действующая на данную частицу.

Силы представляют собой сумму компоненты взаимодействия i -ой частицы с окружающими частицами, зависящей от потенциальной энергии, и компоненты, отвечающей за внешнее воздействие:

$$\mathbf{F}_{l,i} = -\frac{\partial U(\mathbf{r}_{l,1}, \dots, \mathbf{r}_{l,N_l})}{\partial \mathbf{r}_{l,i}} + \mathbf{F}_{l,i}^{ext}, \quad i = 1, \dots, N_l. \quad (2)$$

Здесь U – суммарная потенциальная энергия системы частиц, $\mathbf{F}_{l,i}^{ext}$ – сила взаимодействия i -й частицы типа l с внешней средой.

Потенциальная энергия системы представляется в виде суммы парциальных энергий, вычисление которых происходит по формуле выбранного потенциала взаимодействия. В данной работе была рассмотрена упрощенная модель, в которой молекулы, состоящие из 2 и более атомов, представляются шаром. В соответствии с такой моделью подбирались потенциалы взаимодействия. Суммарная потенциальная энергия примет следующий вид:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_l} \sum_{j=1, j \neq i}^{N_l} \varphi_{ll}(|\mathbf{r}_{l,i} - \mathbf{r}_{l,j}|), \quad (3)$$

где φ_{ll} – соответствующий потенциал взаимодействия для систем частиц одного типа газа между собой. В данной работе рассматривались такие газы,

как аргон, азот, водород, кислород, углекислый газ и метан, для описания взаимодействий систем газов использовались парные потенциалы. В расчете свойств систем частиц кислорода и углекислого газа использовался стандартный потенциал Леннарда-Джонса [1, 9]. В качестве потенциальной функции при расчетах свойств систем частиц аргона, азота, водорода и метана использовался потенциал Ми в форме "n-6" [10], адаптированный в работах [11-14] к расчетам как чистых газовых компонент, так и смесей указанных газов.

Решение системы уравнений (1)-(3) проводится с помощью разностной схемы Верле в скоростной форме [8]:

$$\mathbf{r}_{l,i}^{n+1} = \mathbf{r}_{l,i}^n + \mathbf{v}_{l,i}^n \Delta t + \frac{\mathbf{F}_{l,i}^n (\Delta t)^2}{m_{l,i}}, \quad \mathbf{v}_{l,i}^{n+1} = \mathbf{v}_{l,i}^n + \frac{\mathbf{F}_{l,i}^{n+1} + \mathbf{F}_{l,i}^n}{2m_{l,i}} \Delta t, \quad i=1, \dots, N_l. \quad (4)$$

Здесь Δt – шаг интегрирования (по времени), n – номер шага, \mathbf{F}^{n+1} – значение силы на данном шаге.

В начальный момент времени задаются координаты и скорости всех частиц. Далее на каждом временном шаге решаются уравнения движения, в том числе вычисляются новые значения векторов сил взаимодействия, новые координаты и скорости частиц. Расчеты проводятся с учетом граничных условий и внешнего воздействия на систему, если воздействие присутствует.

Кинетическая энергия системы E_K , кинетическая энергия теплового движения E_T , полная энергия системы E и внутренняя энергия E_I вычисляются следующим образом:

$$E_K = \sum_i E_{K,l,i}, \quad E_T = \sum_i E_{T,l,i}, \quad E = E_K + U, \quad E_I = E_T + U,$$

$$E_{K,l,i} = \frac{m_{l,i} |\mathbf{v}_{l,i}|^2}{2}, \quad E_{T,l,i} = \frac{m_{l,i} |\mathbf{v}_{l,i} - \mathbf{v}_{l,m}|^2}{2},$$

$$\mathbf{v}_{l,m} = \frac{1}{N_l} \sum_i \mathbf{v}_{l,i}, \quad i=1, \dots, N_l.$$

Здесь $E_{K,l,i}$ – кинетическая энергия частицы с номером i , $E_{T,l,i}$ – тепловая кинетическая энергия частицы с номером i , $|\mathbf{v}_{l,i}|$ – длина вектора скорости i -й частицы типа l , $\mathbf{v}_{l,m}$ – вектор скорости центра масс системы частиц типа l .

Температура T системы частиц газа определяется следующим образом:

$$T = \frac{2 \langle E_T \rangle}{3 N k_b}. \quad (5)$$

Здесь k_b – постоянная Больцмана.

Диагональные компоненты тензора давления для системы частиц типа l определяются по соотношению (6). Индекс типа частиц из формулы удален для наглядности выражения.

$$P_{\alpha\alpha} = \frac{1}{V} \sum_i m_i (v_{i,\alpha} - v_{m,\alpha})^2 + \frac{1}{V} \sum_i \sum_{j>i} r_{ij,\alpha} \cdot F_{ij,\alpha}, \quad i=1, \dots, N_l. \quad (6)$$

Здесь V – объем рассматриваемой системы, $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, $\mathbf{F}_{ij} = \mathbf{F}_i - \mathbf{F}_j$ – сила взаимодействия между i -й и j -й частицами, α – координата x , y или z соответственно.

Давление в системе в трехмерной постановке задачи определяется следующим образом:

$$P = \frac{1}{3} (P_{xx} + P_{yy} + P_{zz}). \quad (7)$$

Для определения коэффициентов диффузии D газов используется формула Грина-Кубо [6, 7, 15, 16]:

$$D = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} \langle C^{DIFF} \rangle dt, \quad C^{DIFF} = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} C_{\alpha\alpha}^{DIFF}, \quad (8)$$

$$C_{\alpha\alpha}^{DIFF} = \sum_i [v_{\alpha,i}(t_0 + t) \cdot v_{\alpha,i}(t_0)], \quad \alpha = x, y, z, \quad i = 1 \dots N.$$

Здесь C^{DIFF} – автокорреляционная функция скорости, t_0 – начальный момент времени при расчетах коэффициентов, $\langle \rangle$ – усреднение.

Время расчета коэффициентов по формуле (8) определяется временем релаксации автокорреляционной функции. Автокорреляционная функция будет затухать (стремиться к нулю) и через некоторое время выйдет на стационар, близкий к нулевому значению. Поэтому кинетические коэффициенты следует рассчитывать на интервале времени затухания автокорреляционной функции.

Начальные условия на микроуровне определяются равновесным термодинамическим состоянием системы частиц. Для этого системы частиц приводятся к термодинамическому равновесию при заданных температуре и давлении [17]. В результате распределение частиц по выбранному объему становится равномерным, распределение скоростей частиц по модулю приближается к максвелловскому, а направления скоростей соответствуют заданному среднему импульсу газовой среды.

Граничные условия на молекулярном уровне выбираются в зависимости от моделируемой ситуации. В частности, когда расчеты направлены на определение свойств среды, то рассматривается некоторый выделенный трехмерный ее объем и на границах используются периодические условия. Для

контроля за изменением температуры используются термостаты, в данной работе достижение необходимой температуры осуществлялось с помощью термостата Берендсена [18].

3. Определение размеров системы

Рассматривалась система газовых частиц, заключенных в некотором микрообъеме. Выбранный микрообъем представлял собой куб со сторонами $Lx = Ly = Lz$, объем которого $V = Lx^3$. При указанных условиях распределение частиц по данному кубу соответствовало примитивной кубической кристаллической решетке с длиной элементарной ячейки r_{cr} и числом ячеек по каждому направлению nc . Число частиц соответствовало $N = nc^3$, длина стороны куба $Lx = nc \cdot r_{cr}$.

Стартовое распределение координат частиц по объему полагалось равномерным и согласованным с плотностью, соответствующей выбранным значениям температуры и давления. Стартовое распределение скоростей частиц задавалось согласно выбранной температуре в соответствии с распределением Максвелла по модулю и нулевым суммарным импульсом по направлению.

Такой параметр, как плотность газа, можно найти в литературе по экспериментальным данным или теоретическим оценкам (например, в [19]), масса для разных газов тоже является известной величиной. Тогда, зная плотность и массу, можно было бы найти общий объем $V = m \cdot N / \rho$ микросистемы и определить длину элементарной ячейки как $r_{cr} = \sqrt[3]{m / \rho}$. Однако данные из литературы могут отличаться, к тому же рассматривается математическая модель, работающая по определенным правилам, и меньшее или большее значение ребра элементарной ячейки может привести к меньшему или большему соответственно значению давления системы. Целью же проводимых исследований является получить данные по коэффициентам при выбранном давлении для определенной температуры. В такой ситуации есть две стратегии определения ребра элементарной ячейки.

Первая стратегия заключается в том, чтоб взять данные по плотности из литературы, найти по написанным выше формулам ребро элементарной ячейки и далее путем использования специального алгоритма – баростата (например, [18]) – добиться нужного давления в системе.

Вторая стратегия заключается в том, чтоб взять данные по плотности из литературы, найти по написанным выше формулам ребро элементарной ячейки, определить его за некое стартовое значение и затем методом подбора получить такое значение ребра элементарной ячейки, что для конкретного значения температуры системы давление системы будет иметь нужное значение. В данной работе была выбрана вторая стратегия: подбор ребра элементарной

ячейки осуществлялся для каждой выбранной температуры при выбранном давлении.

Следующий важный момент – это определение числа частиц. При расчете коэффициента диффузии его значение можно определять путем усреднения только по времени, а можно путем усреднения по времени и по ансамблю.

В случае усреднения только по времени число частиц необходимо выбирать таким образом, чтобы, с одной стороны, оно было не очень велико и позволяло быстро рассчитать состояние термодинамического равновесия микросистемы. С другой стороны, выборка частиц должна быть представительной и позволить получение результатов с наименьшими отклонениями от истинных значений, известных из экспериментов. Наименьшим представительным размером микросистемы для расчета коэффициента диффузии в случае усреднения только по времени является размер в 27000 частиц [7], что соответствует $nc = 30$. Для меньшего числа частиц получаются заметные отклонения результирующих параметров от экспериментальных данных. Для большего числа частиц точность оказывается выше, но объем необходимой машинной памяти и число операций увеличиваются в разы.

В случае усреднения по времени и по ансамблю число частиц можно брать не столь большим, достаточно 1000 частиц, что соответствует $nc = 10$, но ансамбль должен быть представительным (от 100 измерений и более).

В данной работе вычисления проводились как для больших систем с усреднением только по времени, так и для малых с усреднением и по времени, и по ансамблю.

4. Этапы моделирования

Предварительно, до начала выполнения основных расчетов, подбирались потенциалы межмолекулярного взаимодействия, которые наиболее хорошо подходят для выполнения данных расчетов и наиболее экономичны в плане вычислительных операций. Для выбранных потенциалов рассматривались разные значения их параметров и выбирались наиболее подходящие под условия моделирования.

Расчет для каждого газа производился в 4 этапа.

Сначала выполнялся подготовительный этап, во время которого для каждой температуры подбиралось ребро элементарной ячейки, такое, чтоб давление системы принимало необходимое значение.

Далее система приводилась в равновесие в условиях включенного термостата. Время термостатирования составляло 1 нс, что соответствует числу шагов 500000. При этом 1 шаг вычислений соответствовал интервалу времени $\Delta t = 2\text{фс} = 0.002\text{пс}$. В условиях термостатирования проводился первый расчет средних макропараметров газа.

Затем в условиях выключенного термостата проводился второй расчет средних макропараметров газа. Сравнение макропараметров газа в первом и втором расчетах подтвердило достижение газовой системой состояния газодинамического равновесия.

Выходными данными проведенных расчетов стали распределения координат и скоростей частиц системы, находящейся в термодинамическом равновесии, при выбранных температуре и давлении. Полученные массивы использовались в дальнейших расчетах в качестве стартовых данных.

Далее проводились расчеты температурных зависимостей макропараметров газа.

Расчеты коэффициентов диффузии выполняются по формуле (8) до момента полного затухания автокорреляционной функции, далее значение коэффициента диффузии выйдет на некоторое плато и впоследствии изменяться не будет. Это плато и соответствует полученному значению коэффициента. Время выхода на данное плато назовем временем диффузии и обозначим t_D .

Общий счет в задачах, где основной целью является вычисление коэффициента диффузии, необходимо вести до нескольких времен диффузии. Достижение необходимого времени можно отслеживать самостоятельно во время выполнения расчетов или же можно заранее оценить время диффузии путем прогонки небольшой системы, такой, чтобы затрачиваемое машинное время на ее счет не было большим, например из 1000 частиц.

5. Подготовительные расчеты

Расчет объёмной газовой микросистемы проводился для размера $30 \times 30 \times 30$, измеряемого в длинах элементарных ячеек (рёбер). Данный размер системы соответствует количеству частиц $N_l = 27000$. Термостат применялся по всей области моделирования. Время взаимодействия частиц с тепловым резервуаром было принято $\tau_t = 1$ пс. Данное значение параметра термостата приводит к наиболее быстрому достижению релаксации системы при малых осцилляциях макропараметров [20].

5.1. Потенциалы взаимодействия

В данной работе рассматриваются одно-, двух-, трех- и пятиатомные частицы, которые представлены в виде шаров, т.е. каждая частица рассматривается как единое целое, атомы по отдельности не изучаются. Ввиду такого приближения необходимо убедиться, что выбранные потенциалы корректно описывают систему. В данном подпункте рассматриваются аргон и

метан – самый простой и самый сложный по составу газы из представленных в работе.

Для аргона были рассмотрены потенциал Леннарда-Джонса и потенциал Ми с параметрами, адаптированными в работе [11]. Были рассчитаны коэффициенты диффузии при давлении 101325 Па для трех высоких температур 500, 700, 900 К. Полученные результаты представлены в табл. 1. Как видно из таблицы, значения близки, но лучше себя показывает потенциал Ми. Поэтому в работе был использован данный потенциал, хотя он и имеет более высокую вычислительную сложность.

Таблица 1

**Коэффициент самодиффузии аргона при $P = 101325 \text{ Па}$, $T = 500; 700; 900 \text{ К}$
для разных потенциалов взаимодействия**

T, К	500	700	900	Источник
$D, 10^{-4} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$	0.46	0.83	1.27	[11]
	0.46	0.82	1.26	расчет по потенциалу Ми
	0.45	0.81	1.22	расчет по потенциалу Леннарда-Джонса

Для метана были рассмотрены потенциал Леннарда-Джонса и потенциал Ми. Параметры для обоих потенциалов в литературе отличаются. В табл. 2 представлены параметры потенциала Ми в форме “n-6”, где потенциал Леннарда-Джонса является частным случаем потенциала Ми при n=12. Для данных параметров были проведены расчеты коэффициентов диффузии при давлении 101325 Па для трех температур 194.65, 273.15, 900 К. Полученные результаты для наиболее отличающихся параметров представлены в табл. 3. Значения холодных температур колеблются и в экспериментах, для горячих же температур ближе результаты потенциала Ми с параметрами из работы [14]. Потенциал в работе [14] адаптирован к моделированию не только чистого газа, а также газовых смесей метан-азот. По описанным причинам в работе используется данный потенциал.

Таблица 2

Параметры потенциала Ми “n-6” для метана

n	σ , нм	ε/k_B , K	Источник
17	0.3586	200.7	[13]
17.37	0.3578	203.62	[14]
12	0.38	148.0	[21]
12	0.373	148.1	[22]
12	0.373	147.995	[23, 24]
12	0.3697	163.6	[25]
12	0.3882	137	[1, 26]
12	0.3796	144	[1]
12	0.3817	148,2	[1]
12	0.3758	148,6	[27]
12	0.381	148.2	[28]

Здесь ε – энергия молекулярного взаимодействия, σ – эффективный радиус взаимодействия, k_B – постоянная Больцмана.

Таблица 3

**Результаты расчета коэффициента самодиффузии метана при
 $P = 101325 \text{ Па}$, $T = 194.5; 273.15; 900 \text{ K}$ для разных параметров потенциала**

T, K	194.65	273.15	900	Источник параметров
$D, 10^{-4} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$	0.094995	0.187429	1.527551	[13]
	0.097266	0.183604	1.538223	[14]
	0.101594	0.192074	1.579559	[22]
	0.097171	0.189001	1.565841	[25]
	0.097513	0.192319	1.512419	[1, 26]
	0.098688	0.194878	1.502083	[1]
	0.094495	0.183035	1.516601	[1]

5.2. Длина ребер элементарных ячеек

В работе рассматриваются разные значения температуры в диапазоне 100-900 К, для которых определяются ребра элементарных ячеек. Значения ребер элементарных ячеек, соответствующие условию $P = 101325$ Па, при выбранных температурах для исследуемых газов в качестве примера представлены в табл. 4.

Таблица 4

Значения ребер элементарных ячеек для $P = 101325$ Па

Т, К	a_{cr} , нм					
	Аргон	Азот	Водород	Метан	Кислород	Углекислый газ
90.15	2.287075	2.302655	2.307336	2.300192	-	-
100.00	2.377145	2.382678	2.388484	2.370323	-	-
194.65	2.978674	2.982222	2.982226	2.982103	2.978129	2.977528
200.00	3.009302	3.009298	3.009301	3.009177	-	-
273.15	3.338339	3.338788	3.338796	3.338656	3.337072	3.330623
295.15	3.426421	3.426121	3.426126	3.425985	-	-
300.00	3.444790	3.444786	3.444790	3.444649	3.43637	3.431274
326.65	3.543915	3.543910	3.543915	3.543769	-	-
353.15	3.637269	3.637264	3.637269	3.637121	3.636495	3.633237
500.00	4.084487	4.084811	4.084625	4.083991	4.084412	4.083127
700.00	4.569424	4.569651	4.569257	4.569004	4.56946	4.568913
900.00	4.968253	4.968857	4.968406	4.968245	4.968529	4.968517

После того, как значения ребер ячеек были определены, был сформирован образец в форме куба. Далее каждая система была приведена в состояние термодинамического равновесия при выбранных давлении и температуре. Таким образом, равновесие в образце установилось, необходимая температура достигнута, т.е. газовая система подготовлена к дальнейшему расчету макропараметров.

6. Результаты расчетов

В данном пункте представлены результаты расчетов коэффициента самодиффузии для газов, состоящих из одно-, двух-, трех- и пятиатомных молекул. Расчеты проводились для разных температур, методика вычисления коэффициента единая и не зависит от структуры исследуемых частиц.

Для всех произведенных расчетов также вычислялась автокорреляционная функция скорости, затухание которой и выход на значение, близкое к нулю, подтверждало время установления значения коэффициента самодиффузии.

Результаты расчетов коэффициента самодиффузии аргона по формулам Грина-Кубо представлены на рис. 1. Как видно из графика, в этом случае коэффициент самодиффузии растет до тех пор, пока не достигнет некоторого значения, с которого начинается плато. Для подтверждения полученного результата расчет проводился до момента 6 нс, что является даже избыточным в данном случае. Полученные итоговые результаты с высокой точностью согласуются с данными из литературы, представленными в табл. 1 и 5.

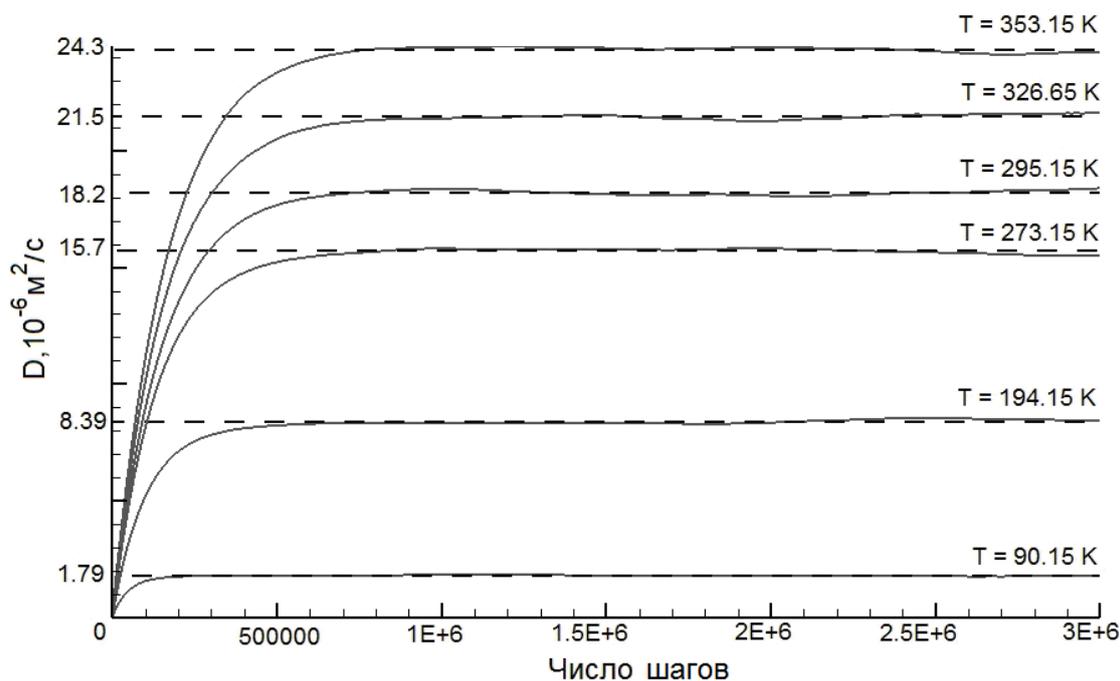


Рис. 1. Иллюстрация расчета коэффициента самодиффузии аргона по формулам Грина-Кубо. Показана зависимость коэффициента от времени для разных температур при $P=101325$ Па и выход его на стационарное значение.

Коэффициент самодиффузии аргона для $P = 101325 \text{ Па}$

T, К	90.15	194.65	273.15	295.15	326.65	353.15	Источник
$D, 10^{-4} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$	0.0186	0.0814	0.156	0.181	0.220	0.255	[29]
	0.0178	0.0822	0.154	0.178	0.213	0.246	[30]
	0.0277	0.0833	0.158	0.180	0.215	-	[31]
	0.0180	0.0830	0.156	0.180	0.212	0.249	[32]
	0.0187	0.0820	0.157	0.186	0.222	0.257	[33]
	0.0179	0.0839	0.157	0.182	0.215	0.243	расчет

Результаты расчетов коэффициента самодиффузии азота по формулам Грина-Кубо представлены на рис. 2.

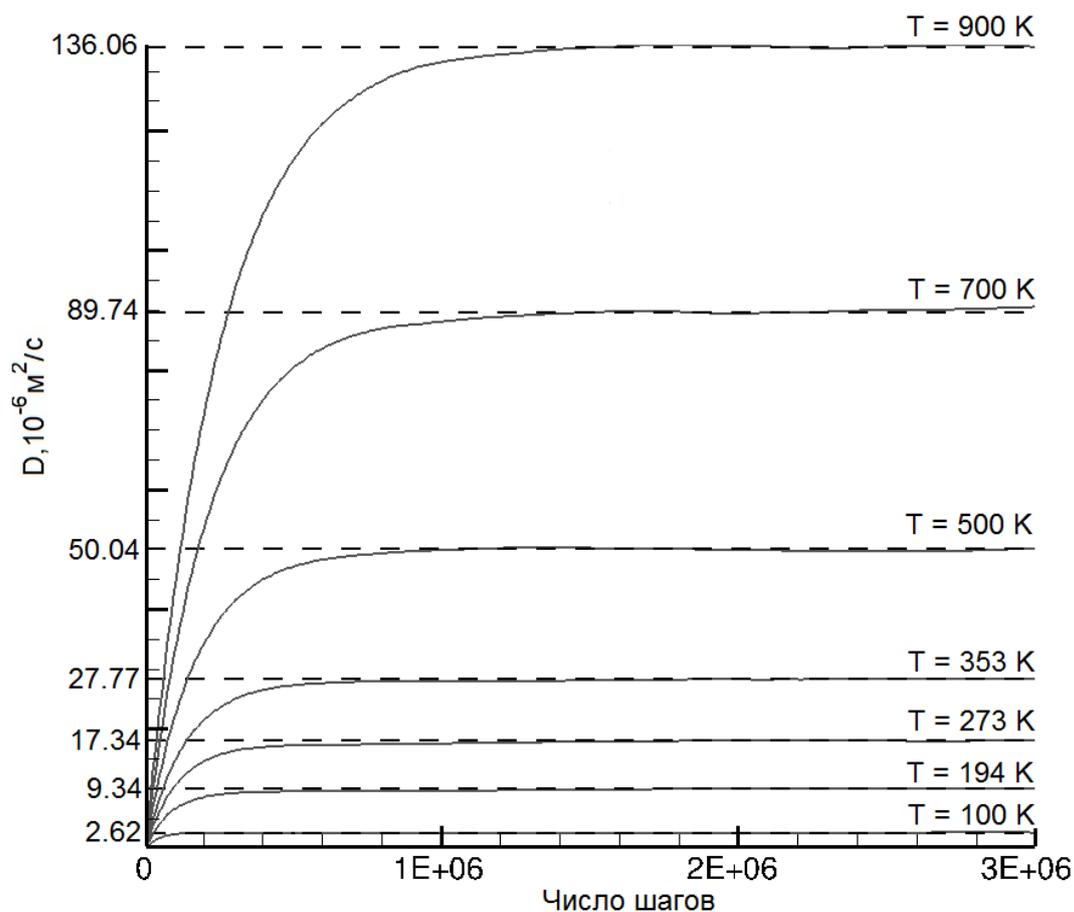


Рис. 2. Иллюстрация расчета коэффициента самодиффузии азота по формулам Грина-Кубо. Показана зависимость коэффициента от времени для разных температур при $P = 101325 \text{ Па}$ и выход его на стационарное значение.

Как видно из графика, коэффициент самодиффузии растет до тех пор, пока не достигнет некоторого значения, с которого начинается плато. Для подтверждения полученного результата для температур порядка 500 К и менее достаточно проводить расчеты до 1.5 нс, для более горячих температур выход на плато происходит дольше, потому расчет проводился до момента 3 нс. Полученные итоговые результаты согласуются с данными из литературы, представленными в табл. 6.

Таблица 6

Коэффициент самодиффузии азота для $P = 101325 \text{ Па}$

Т, К	100.00	194.65	273.15	298.15	353.15	500	700	900	Источ-ник
$D,$ $10^{-4} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$	0.025	0.0893	0.170	0.201	0.277	-	-	-	[29]
	-	0.0946	0.174	0.203	0.273	-	-	-	[30]
	-	-	-	0.219	-	-	-	-	[31]
	0.026	0.0936	0.1782	0.2064	0.2903	-	-	-	[33]
	0.028	-	0.1821	-	0.2845	-	-	-	[34]
	0.030	-	-	-	-	0.50	0.89	1.36	[11]
	0.0262	0.0934	0.1734	0.1984	0.2777	0.50	0.897	1.36	расчет

Результаты расчетов коэффициента самодиффузии водорода по формулам Грина-Кубо представлены на рис. 3. Как видно из графика, коэффициент самодиффузии растет до тех пор, пока не достигнет некоторого значения, с которого начинается плато. Для подтверждения полученного результата расчет проводился до момента 1.5 нс, что является достаточным для рассматриваемого диапазона температур. Полученные итоговые результаты согласуются с данными из литературы, представленными в табл. 7.

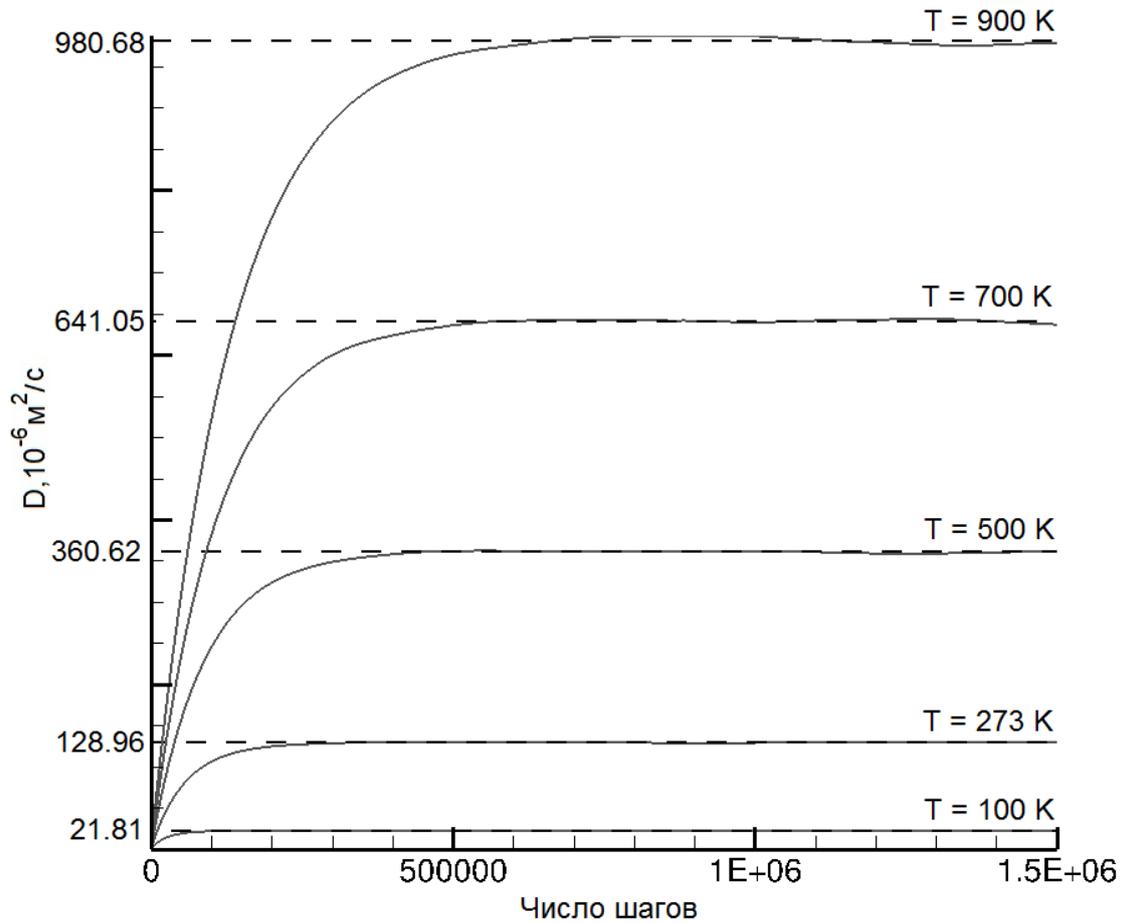


Рис. 3. Иллюстрация расчета коэффициента самодиффузии водорода по формулам Грина-Кубо. Показана зависимость коэффициента от времени для разных температур при $P=101325$ Па и выход его на стационарное значение.

Таблица 7

Коэффициент самодиффузии водорода для $P=101325$ Па

T, K	100.00	200.00	273.15	300.00	500	700	900	Источ-ник
$D,$ $10^{-4} \frac{m^2}{c}$	0.2298	0.7518	1.2812	-	-	-	-	[29]
	0.220	-	-	1.50	3.58	6.34	9.73	[12]
	-	-	1.285	-	-	-	-	[33]
	-	0.75	-	1.50	3.58	6.34	9.74	[11]
	-	0.75	-	1.50	3.57	6.34	9.73	[13]
	0.2181	0.7464	1.2896	1.5145	3.6062	6.4105	9.8068	расчет

Результаты расчетов коэффициента самодиффузии метана по формулам Грина-Кубо представлены на рис. 4. Как видно из графика, коэффициент самодиффузии растет до тех пор, пока не достигнет некоторого значения, с которого начинается плато. Для подтверждения полученного результата расчет проводился до момента 2.3 нс. Полученные итоговые результаты с высокой точностью согласуются с данными из литературы, представленными в табл. 8.

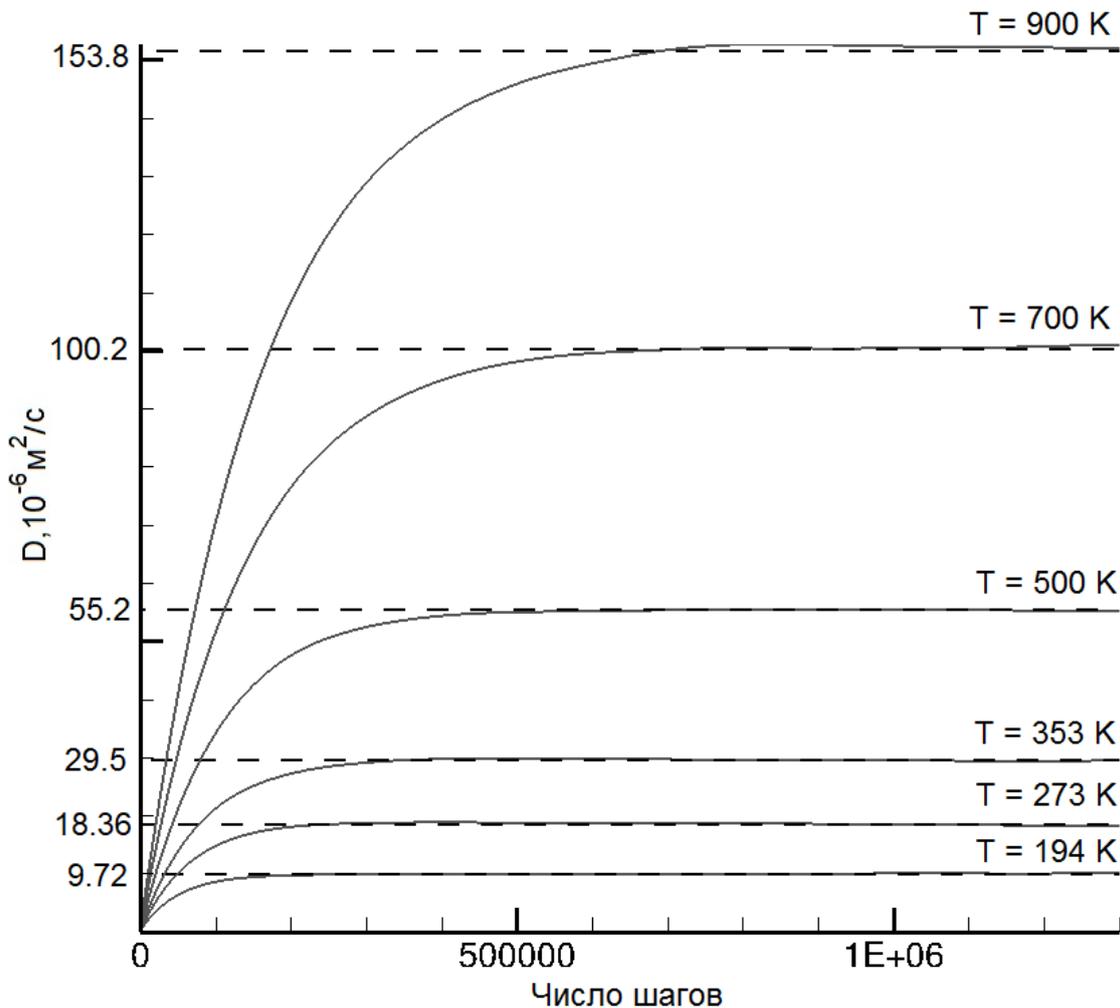


Рис. 4. Иллюстрация расчета коэффициента самодиффузии метана по формулам Грина-Кубо. Показана зависимость коэффициента от времени для разных температур при $P=101325$ Па и выход его на стационарное значение.

Таблица 8

Коэффициент самодиффузии метана для $P = 101325 \text{ Па}$

Т, К	194.65	273.15	298.15	353.15	500	700	900	Источ- ник
$D,$ $10^{-4} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$	0.1075	0.206	0.244	0.337	-	-	-	[29]
	0.0968	0.183	0.215	0.293	-	-	-	[30]
	-	-	0.234	-	-	-	-	[31]
	0.1129	0.2002	0.2282	0.3090	-	-	-	[33]
	-	0.1999	-	0.3193	-	-	-	[34]
	-	-	-	-	0.56	1.01	1.54	[13]
	0.0972	0.1836	0.2305	0.2950	0.552	1.002	1.538	расчет

Результаты расчетов коэффициента самодиффузии кислорода по формулам Грина-Кубо представлены на рис. 5. Как видно из графика, коэффициент самодиффузии растет до тех пор, пока не достигнет некоторого значения, с которого начинается плато. Для подтверждения полученного результата для температур порядка 500 К и менее достаточно проводить расчеты до 1.5 нс, для более горячих температур выход на плато происходит дольше, потому расчет проводился до момента 2 нс. Полученные итоговые результаты с высокой точностью согласуются с данными из литературы, представленными в табл. 9.

Таблица 9

Коэффициент самодиффузии кислорода для $P = 101325 \text{ Па}$

Т, К	194.65	273.15	298.15	353.15	573	873	Источ- ник
$D,$ $10^{-4} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$	0.104	0.187	0.232	0.301	-	-	[30]
	0.0939	0.18	0.213	0.295	-	-	[29]
	0.097	0.186	0.22	0.305	-	-	[33]
	-	0.1851	-	0.2914	0.6699	1.3618	[34]
	0.096	0.181	0.211	0.285	0.6388	1.3453	расчет

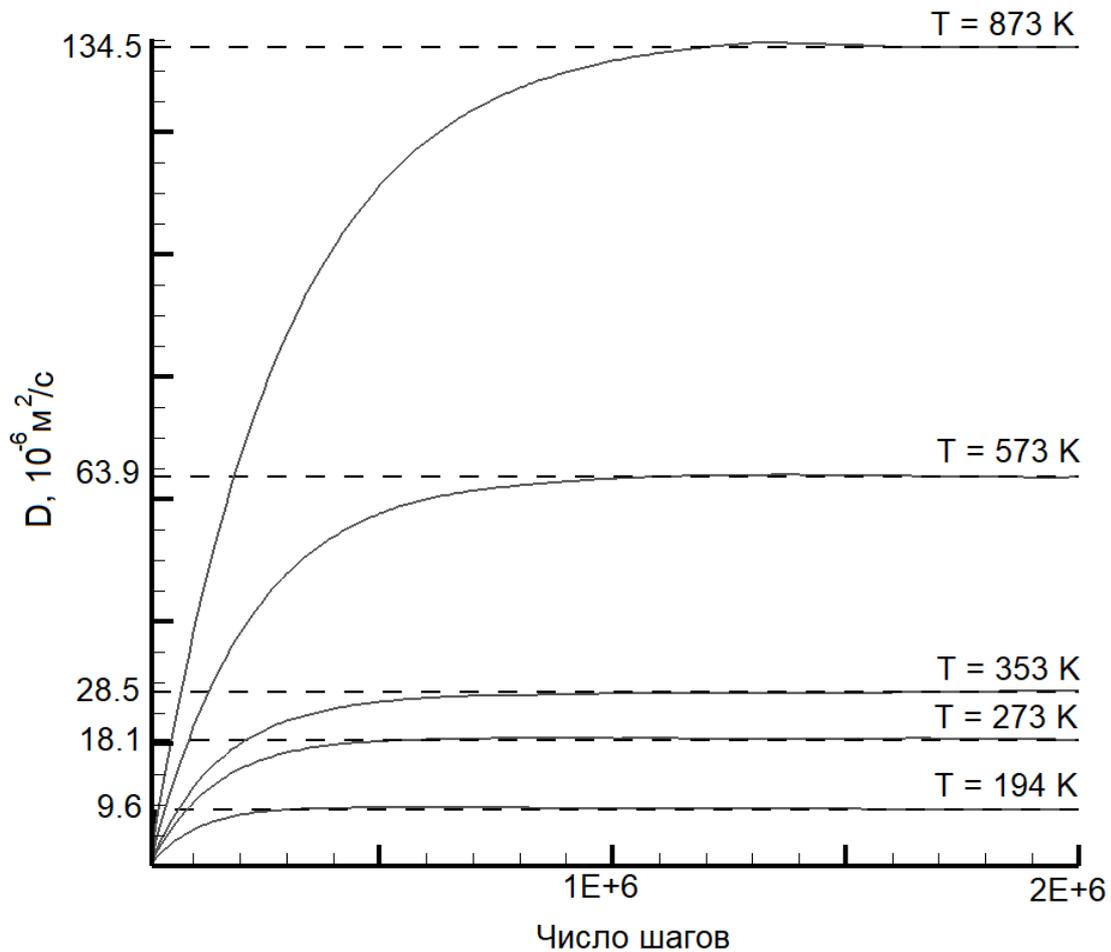


Рис. 5. Иллюстрация расчета коэффициента самодиффузии кислорода по формулам Грина-Кубо. Показана зависимость коэффициента от времени для разных температур при $P=101325$ Па и выход его на стационарное значение.

Результаты расчетов коэффициента самодиффузии углекислого газа по формулам Грина-Кубо представлены на рис. 6. Для подтверждения полученного результата для температур порядка 400 К и менее достаточно проводить расчеты до 1.5 нс, для более горячих температур выход на плато происходит дольше, потому расчет проводился до момента 3 нс. Полученные итоговые результаты с высокой точностью согласуются с данными из литературы, представленными в табл. 10.

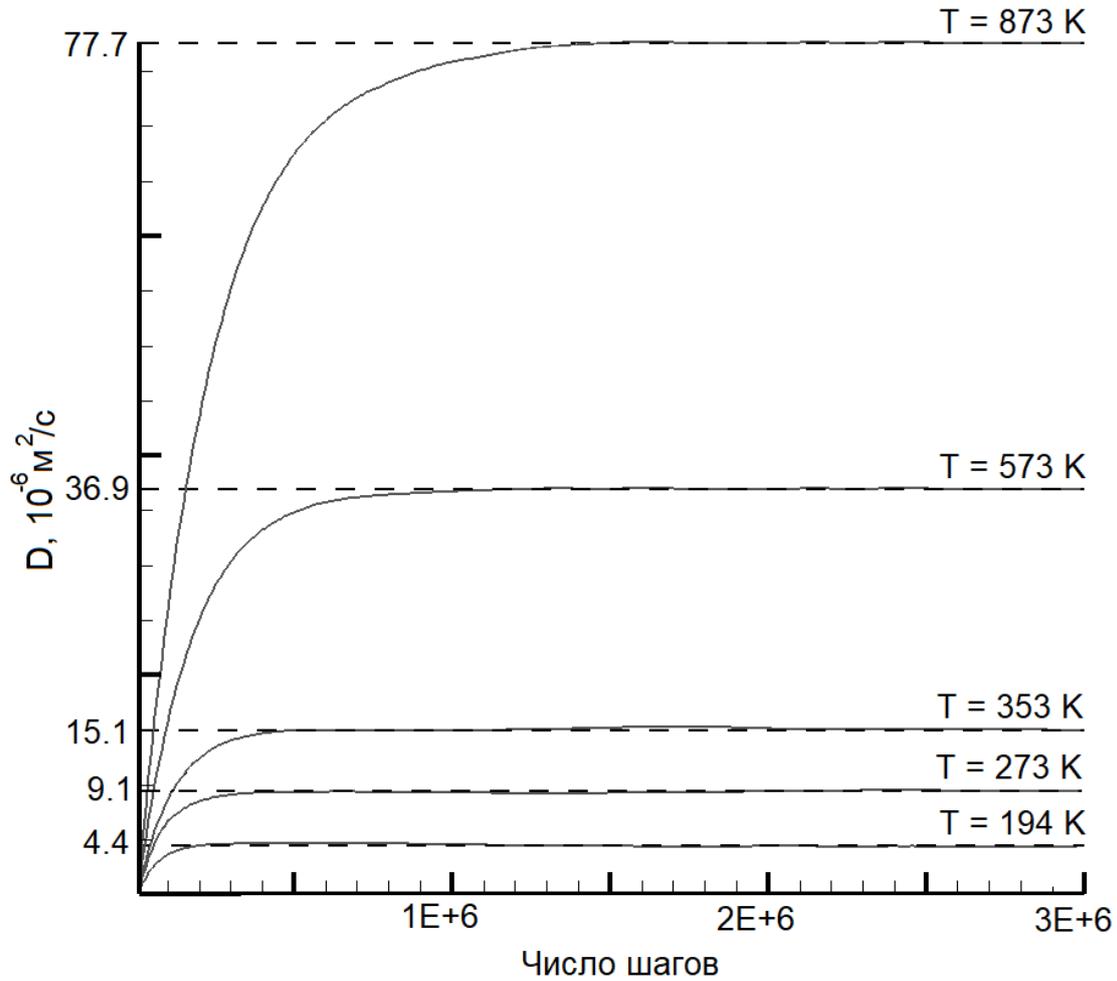


Рис. 6. Иллюстрация расчета коэффициента самодиффузии углекислого газа по формулам Грина-Кубо. Показана зависимость коэффициента от времени для разных температур при $P=101325$ Па и выход его на стационарное значение.

Таблица 10

Коэффициент самодиффузии углекислого газа для $P=101325$ Па

Т, К	194.65	273.15	298.15	353.15	573	873	Источ-ник
$D, 10^{-4} \frac{m^2}{c}$	0.05	0.0974	0.113	0.153	-	-	[30]
	0.0509	0.097	0.115	0.158	-	-	[29]
	0.0507	0.0965	0.114	0.157	-	-	[33]
	-	0.0991	-	0.1629	0.3959	0.8271	[34]
	0.044	0.091	0.109	0.151	0.3694	0.7768	расчет

Заключение

Рассмотрена проблема расчета макропараметров газовых сред. Для ее решения использована математическая модель на основе уравнений классической механики Ньютона. Численная реализация модели выполнена на основе схемы Верле. В численных экспериментах рассчитывались коэффициенты самодиффузии газов. Исследование проводилось для таких технических газов, как аргон, азот, водород, кислород, метан и углекислый газ при давлении 101325 Па в диапазоне температур 100-900 К. Полученные численные результаты хорошо согласуются с известными теоретическими и экспериментальными данными.

Библиографический список

1. J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. – NY.: Wiley & Sons, 1964, 1249 p.
2. M.P. Allen, D.J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. – NY: Oxford University Press, 1987, 385 p.
3. А.Н. Лагарьков, В.М. Сергеев. Метод молекулярной динамики в статистической физике // *Успехи физических наук*, 1978, т. 125, №3, с. 409–448.
4. J.M. Haile. *Molecular Dynamics Simulations. Elementary Methods*. – NY: John Wiley & Sons Inc., 1992, 489 p.
5. D. Frenkel, B. Smit. *Understanding Molecular Simulation. From Algorithm to Applications*. – NY: Academic Press, 2002, 638 p.
6. D.C. Rapaport. *The Art of Molecular Dynamics Simulations. Second Edition*. – Cambridge University Press, 2004, 565 p.
7. В.О. Подрыга, С.В. Поляков. Молекулярно-динамический расчет макропараметров газа в потоке и на границе // *Препринты ИПМ им. М.В. Келдыша*, 2016, № 80, 26 с.
8. L. Verlet. Computer «experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules // *Phys. Rev.*, 1967, v. 159, p. 98–103.
9. J.E. Lennard-Jones. Cohesion // *Proceedings of the Physical Society*, 1931, v. 43, №5, p. 461–482.
10. G. Von Mie. Zur kinetischen theorie der einatomigen korper // *Ann. Phys. Leipzig*, 1903, v. 11, №8, p. 657–697.
11. А.Г. Шашков, А.Ф. Золотухина, Л.Р. Фокин, А.Н. Калашников. Транспортные свойства смесей разреженных нейтральных газов. Система водород–аргон // *Инженерно-физический журнал*, 2010, т. 83, № 1, с. 179–188.

12. Л.Р. Фокин, А.Н. Калашников. Транспортные свойства смеси разреженных газов N₂-H₂ в базе данных ЭПИДИФ // Теплофизика высоких температур, 2009, т. 47, №5, с. 675–687.
13. Л.Р. Фокин, А.Н. Калашников, А.Ф. Золотухина. Транспортные свойства смесей разреженных газов. Система водород–метан // Инженерно-физический журнал, 2011, т. 84, №6, с. 1306–1317.
14. Л.Р. Фокин, А.Н. Калашников. Транспортные свойства смеси разреженных газов CH₄-N₂ // Инженерно-физический журнал, 2016, т. 89, №1, с. 240–249.
15. K. Meier. Computer Simulation and Interpretation of the Transport Coefficients of the Lennard-Jones Model Fluid // PhD Thesis. Aachen: Shaker Publishers, 2002, 265 p.
16. D. Levesque, L. Verlet, J. Kurkijarvi. Computer “experiments” on classical fluids. IV. Transport properties and time-correlation functions of the Lennard-Jones liquid near its triple point // Phys. Rev. A., 1973, v. 7, №5, p. 1690–1700.
17. В.О. Подрыга. Определение макропараметров реального газа методами молекулярной динамики // Математическое моделирование, 2015, т. 27, №7, с. 80–90.
18. H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath // J. Chem. Phys., 1984, v. 81, p. 3684–3690.
19. E.W. Lemmon, M.O. McLinden, D.G. Friend. Thermophysical Properties of Fluid Systems. In: P.J. Linstrom, W.G. Mallard (eds.) NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899., <http://webbook.nist.gov>.
20. В.О. Подрыга, С.В. Поляков. Молекулярно-динамическое моделирование процесса установления термодинамического равновесия нагретого никеля // Препринты ИПМ им. М.В. Келдыша, 2014, № 41, 20 с.
21. А.М. Бубенчиков, М.А. Бубенчиков, А.И. Потехаев, О.В. Усенко, А.А. Шерстобитов. Проницаемость туннеля из сферических наночастиц // Вестн. Томск. гос. ун-та. Матем. и мех., 2014, № 5(31), с. 69–75.
22. И.В. Гринев. Исследование адсорбционных слоев на плоских и искривленных поверхностях с использованием классического метода функционала плотности // Дисс. к.ф.-м.н., ТГУ, 2014, 159 с.
23. Р.К. Жданов. Численное моделирование термодинамических функций и фазовых равновесий в системах вода—водород—этан/метан/аргон // Дисс. к.ф.-м.н., Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН. Новосибирск, 2014, 113 с.

24. J.C. Platteeuw, J.H. van-der Waals Thermodynamic properties of gas hydrates // *Mol. Phys.*, 1958, v. 1, №1, p. 91–96.
25. О.Б. Цветков, Ю.А. Лаптев, Д.Г. Волков. Методы расчета свойств переноса рабочих веществ холодильной техники // Учеб.-метод. пособие. СПб.: УН-т ИТМО, 2016, 63 с.
26. H.L. Johnston, E.S. McCloskey. Viscosities of several common gases Between 90° K and Room Temperature // *Journ. Phys. Chem.*, 1940, v. 44, p. 1038–1058.
27. Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. Свойства газов и жидкостей. Пер. с англ. – Л.: Химия, 1982, 592 с.
28. Y. He, N.A. Seaton. Monte Carlo simulation of the isosteric heats – implications for the characterisation of porous materials // *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2007, v. 160, p. 511–518.
29. Таблицы физических величин. Справочник / Ред. И.К. Кикоин. – М.: Атомиздат, 1976, 1008 с.
30. E.B. Winn. The Temperature Dependence of the Self-Diffusion Coefficients of Argon, Neon, Nitrogen, Oxygen, Carbon Dioxide, and Methane // *Phys. Rev.*, 1950, v. 80, №6, p. 1024–1027.
31. F. Hutchinson. Self-Diffusion in Argon // *J. Chem. Phys.*, 1949, v. 17, №11, p. 1081–1086.
32. В.Г. Фастовский, А.Е. Ровинский, Ю.В. Петровский. Инертные газы. – М.: Атомиздат, 1972, 352 с.
33. Н.Б. Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей, издание второе, дополненное. – М.: Наука, 1972, 720 с.
34. A. Boushehri, J. Bzowski, J. Kestin, E.A. Mason. Equilibrium and transport properties of eleven polyatomic gases at low density // *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1987, v. 16, №3, p. 445–466.

Оглавление

1. Введение	3
2. Математическая постановка.....	4
3. Определение размеров системы	7
4. Этапы моделирования.....	8
5. Подготовительные расчеты	9
5.1. Потенциалы взаимодействия	9
5.2. Длина ребер элементарных ячеек.....	12
6. Результаты расчетов.....	13
Заключение.....	21
Библиографический список.....	21