

Лекция №15. Тасымалдау коэффициенттері. Тығыз газдар мен сұйықтықтардың өздік диффузиясы.

Термодинамикалық тепе-теңдік күйден жүйенің аз ауытқуы кезінде сызықты кері әсер теориясы пайда болған ағындарды анықтайды және сәйкес тасымалдау коэффициенттері келесі өрнектермен анықталады:

диффузия коэффициенті

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle v_{ix}(0)v_{ix}(t) \rangle dt; \quad (18)$$

ығысқан тұтқырлық коэффициенті

$$\eta = \frac{1}{Vk_B T} \int_0^{\infty} \langle J_{xy}(0)J_{xy}(t) \rangle dt; \quad (19)$$

жылуөткізгіштік коэффициенті

$$\lambda = \frac{1}{k_B T^2 V} \int_0^{\infty} \langle Q_x(0)Q_x(t) \rangle dt, \quad (20)$$

мұндағы v_x - жылдамдық компоненті, J_{xy} - кернеулер тензорының компоненті, Q_x - жылу ағынының компоненті.

Осы тұжырымдар кесте 1-де берілген.

Кесте 1. Динамикалық айнымалылар мен тасымалдау коэффициенттерінің байланысы.

Динамикалық айнымалылар	Тасымалдау коэффициенттері
Бөлшектердің жылдамадықтары $-\dot{r}_i(t)$	өздік диффузия - D
Энергия ағыны $\frac{d}{dt} \sum_i \vec{r}_i(t) E_i(t)$	жылуөткізгіштік - λ
Кернеулер тензорының диагоналды емес компоненттері $m \frac{d}{dt} \sum_i x_i(t) y(t)$	ығысқан тұтқырлық - η

Тығыз газдар мен сұйықтықтардың өздік диффузиясы

1964 жылы Раман [2] автокорреляциялық функцияны есептеу үшін молекулалық динамиканы есептеуді ұсынды. Раман бөлшектердің квадраттық орташа ығысуын және $\langle \Delta R^2 \rangle = 6Dt$ қатынасы арқылы сұйық аргонның өздік диффузиясын тапты.

Өзара әсерлесетін бөлшектердің өздік диффузия коэффициенті мына қатынастан алынуы мүмкін:

$$D(t) = \frac{\left\langle \left\langle \vec{r}(t) - \vec{r}(0) \right\rangle_N^2 \right\rangle}{6t} \cong \frac{1}{N_p 6N_t t_{jk}} \sum_{(j-k)=const}^{N_t} \sum_{i=1}^{N_p} \left[\Delta \vec{r}_i(t_{jk}) \right]^2, \quad (21)$$

мұндағы $\Delta_i \vec{r}(t_{jk}) = \vec{r}(t_j) - \vec{r}(t_k)$ - “i” бөлшектің t_k уақыт мезетінде $\vec{r}(t_k)$ орынынан $t = t_{jk} = (j-k)\Delta t$ уақытта ішінде ығысуы, $k = 1 + N_t$, $j = k + (N_t + k)$, Δt - уақыттық ажырату (мысалы, видеофильм кадры жиілігімен немесе бөлшектің орны туралы ақпарат шығару уақытымен сандық әдіс арқылы анықталады), $t_{\Sigma} = 2N_t \Delta t$ - өлшеудің толық уақыты (мысалы, видеофильм ұзақтығы немесе сандық есептеу уақыты), ал $\langle \rangle$ - сәйкес ансамбль (N) және уақыт (t) бойынша орташалау.

(21) –ші қатынас (18) қатынас сияқты өздік диффузия коэффициентін есептейтін формуланы береді. Ол біртекті ортаның бірлік ауданы арқылы бөлшектердің диффузиялық тасымалдауын қарастырудан алынған. Бұл формуланы қорытып шығарғанда жылудың қозғалыс сипаттамасы туралы ешқандай болжам жасалынған емес, сондықтан ол газдар үшін де, сұйықтар мае қатты денелер үшін де дұрыс болып табылады. Сондықтан, өздік диффузия коэффициентін екі әдіс: жылдамдықтың автокорреляциялық функциясы немесе орташа квадраттық ығысу арқылы есептеуге болады.

Тығыз газдар мен сұйықтықтардың ығысқан тұтқырлығы

Бұл лабораториялық жұмыста жүйенің тұтқырлығы компьютерлік моделдеу негізінде алынған автокорреляциялық функция көмегімен есептелінеді. Бөлшектердің координата мен жылдамдықтарының бастапқы таралуы кездейсоқ түрде беріледі, бірақ жылдамдықтың компоненттері берілген температурамен гаусс заңы бойынша таралуы керек. Моделдеудің алғашқы қадамында жүйе бірқалыпты күйге ауысу қажет. Моделдеу каноникалық ансамбль үшін жүргізілетін болғандықтан, тұрақты температураны ұстап тұру үшін термостат қолданылады. Жүйе қалыпты күйге жеткеннен кейін, бөлшектердің координаталары мен жылдамдықтарының мәндері сақталынуы керек. Ол мәндер алдағы есептеулер үшін керек болады.

Тұтқырлық коэффициентін анықтау үшін кернеулік микроскопиялық тензорының автокорреляциялық функциясын алу керек. Ол тензордың x_y компоненті мына түрде жазылады

$$J_{xy}(t) = \sum_{i=1}^N m \mathcal{G}_{ix} \mathcal{G}_{iy} - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{x_{ij} y_{ij}}{r_{ij}} \frac{dU_{ij}}{dr_{ij}} \quad (22)$$

мұндағы бірінші қосынды кинетикалық деп аталатын бөлікті, ал екіншісі – потенциалдық бөлікті береді. Барлық координаталар мен жылдамдықтар t уақыт мезетінде алынған. U_{ij} - өзара әсерлесу потенциалы, N – негізгі ұяшықтағы барлық бөлшек саны., r_{ij} – бөлшектер арасындағы арақашықтық.

Жүйенің изотропты болуынан xz және yz екі қалған компоненттері xy компонентіне тең, сондықтан тұтқырлық коэффициентін есептеу үшін кернеулік тензорының компоненттерінің біреуін бағаласа жеткілікті болып табылады. Одан кейін оның негізінде автокорреляциялық функция есептелінеді

$$C(t) = \langle J_{xy}(0)J_{xy}(t) \rangle \quad (23)$$

мұндағы $\langle \dots \rangle$ жақша уақыт бойынша статистикалық орташаны білдіреді.

$$C(t) = \frac{2}{Nt} \sum_{s=0}^{Nt/2} J_{xy}(s \cdot \Delta\tau)J_{xy}(s \cdot \Delta\tau + t), \quad (24)$$

мұндағы Nt - жүйе термодинамикалық тепе-теңдік күйге жеткеннен кейін орындалған уақыт қадамының саны, $\Delta\tau$ - уақыт бойынша кадам.

Тұтқырлық коэффициенті (19) формула бойынша табылады

$$\eta = \frac{1}{Vk_B T} \int_0^{\infty} C(t)dt, \quad (25)$$

мұндағы V - жүйенің алатын көлемі.

Ығысқан тұтқырлық η екі құраушының – кинетикалық және потенциалдық қосындысы ретінде көрсетуге болады:

$$\eta_{kin} = \frac{1}{Vk_B T} \int_0^{\infty} \langle J_{xy}^{kin}(0)J_{xy}^{kin}(t) \rangle dt \quad (26)$$

$$\eta_{pot} = \frac{1}{Vk_B T} \int_0^{\infty} \langle J_{xy}^{pot}(0)J_{xy}^{pot}(t) \rangle dt \quad (27)$$

Леннарда-Джонс моделі үшін есептеулер нәтижелері

Бұл жұмыста температура мен тығыздықтың кең диапазонында Леннард-Джонс потенциалы негізінде әсерлесетін жүйе бөлшектерінің тасымалдау қасиеттері молекулалық динамика әдісімен зерттелінеді

$$U(r) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (28)$$

Леннарда –Джонс потенциалы - екіпараметрлі болғандықтан, ұзындық бірлігі ретінде - параметр σ , энергия бірлігі ретінде - $k_B T$, масса бірлігі ретінде – аргон атомының массасын қолданып, барлық есептеулерді келтірілген өлшемдерде жүргізуге болады.

Келтірілген тасымалдау коэффициенттері келтірілген тығыздық $\rho^* = \frac{N}{V}$ пен температурадан $T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon}$ тәуелді, сондықтан тығыздық пен температура қолданылатын Леннарда – Джонса тұрақтыларынан тәуелді болады. Кесте 2-де әртүрлі заттар үшін [12]-[14]-тен алынған Леннарда – Джонс тұрақтылары келтірілген.

Кесте 2. Леннарда – Джонс потенциалының тұрақтылары

Элемент	Ar	Kr	Xe	Элемент	Ar	Kr	Xe
$\sigma, \text{Å}$				$\varepsilon/k_B, K$			
[12]	3.405			[12]	119.8		
[13]	3.40	3.60	4.06	[13]	122	158	229
[14]		3.827	4.099	[14]		164	222

Салыстырудан авторлармен алынған мәндердің кейбір заттар үшін (мысалы, криптон) сәйкес келмейтін көруге болады. Мұны потенциал тұрақтыларын анықтау үшін әртүрлі әдіс қолданылғанымен түсіндіруге болады.

Келтірілген температура $T^* = k_B T / \varepsilon$ мен келтірілген көлемді $V^* = V / \sigma^3$ енгізу арқылы, молекулалық динамика әдісімен алынған барлық нәтижелерді сәйкесінше келтірілген өлшемдерде өрнектейміз. Потенциал тұрақтысы мен молекула массасын біле отырып, тасымалдау коэффициенттерін келесі формулалармен анықтауға болады

$$D = D^* \cdot \sigma \sqrt{k_B T / m} \quad \text{м}^2 / \text{сек} , \quad (30)$$

$$\eta = \eta^* \cdot \sqrt{m k_B T} / \sigma^2 \quad \text{кг} / \text{м} \cdot \text{сек} , \quad (31)$$

$$\lambda = \lambda^* \cdot (k_B T)^{3/2} / \sigma^2 \sqrt{m} \quad \text{Дж} / \text{м} \cdot \text{сек} , \quad (32)$$

мұндағы k_B - Больцман тұрақтысы; $\rho^* = N / L^3$ - келтірілген тығыздық, L - көлемі V кубтың σ бірлігімен берілген қабырғасының ұзындығы. Келтірілген тасымалдау коэффициенттері үшін өрнек жұлдызшамен белгіленген және келесі түрде болады:

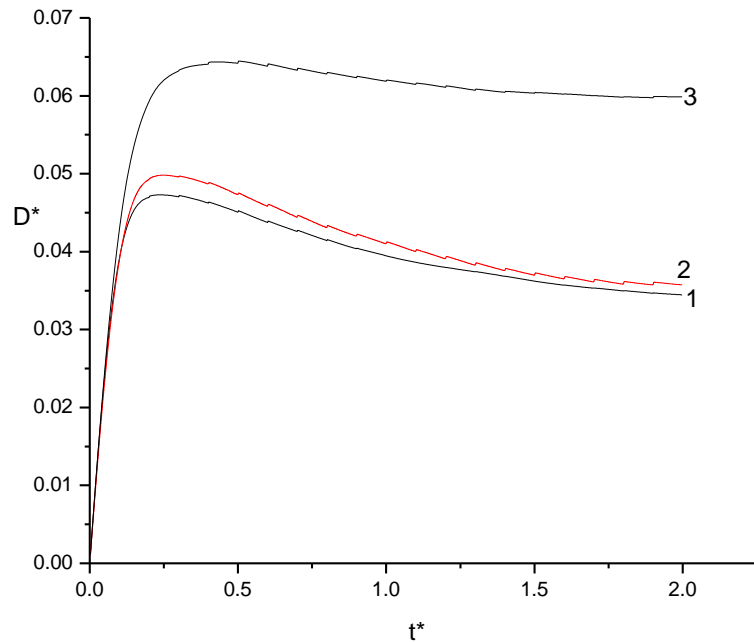
$$D^* = \int_0^\infty \langle \mathcal{G}_{ix}^*(0) \mathcal{G}_{ix}^*(t^*) \rangle dt^* , \quad (33)$$

$$\eta^* = \frac{1}{V^* T^*} \int_0^\infty \langle J_{xy}^*(0) J_{xy}^*(t^*) \rangle dt^* , \quad (34)$$

$$\lambda^* = \frac{1}{V^* T^{*2}} \int_0^\infty \langle Q_x^*(0) Q_x^*(t^*) \rangle dt^* \quad (35)$$

мұндағы келтірілген шамалар \mathcal{G}_{ix}^* , J_{xy}^* , Q_x^* - i -ші бөлшек $\mathcal{G}_{ix}^* = \mathcal{G}_{ix} / \sqrt{k_B T / m}$ жылдамдығының x компоненті, кернеулік тензорының диагоналды емес элементі, жылулық ағыны векторының x компоненті.

1 – суретте D^* -ның t^* уақыттан тәуелділігі әртүрлі температура мен тығыздық мәндері үшін көрсетілген.



1–сурет. Өздік диффузияның $\rho^* = 0.84$ тығыздық үшін T^* температураның әртүрлі мәндерінде уақыттан тәуелділігі : 1- $T^* = 0.69$; 2- $T^* = 0.92$; 3- $T^* = 1.63$.

Суреттен уақыттың аз мәндерінде бөлшектің қозғалысының баллистикалық сипаттамасы байқалады: $\left\langle \left\langle \vec{r}(t) - \vec{r}(0) \right\rangle_N^2 \right\rangle_t \approx 3g_T t^2$. Одан кейін

D_{\max} максимум мәнге жетеді де, уақыт өткен сайын өздік диффузия $D(t)$ (21) өзінің тұрақты мәніне $D = \lim_{t \rightarrow \infty} D(t)$ ұмтылады. Оны көбіне тасымалдау коэффициентінің негіздерінің бірі - бөлшектердің жылулық диффузия коэффициенті шамасы ретінде қолданады.

Әртүрлі тығыздық пен температура үшін молекулалық динамика әдісімен алынған өздік диффузия коэффициенттері кесте 2– де берілген.

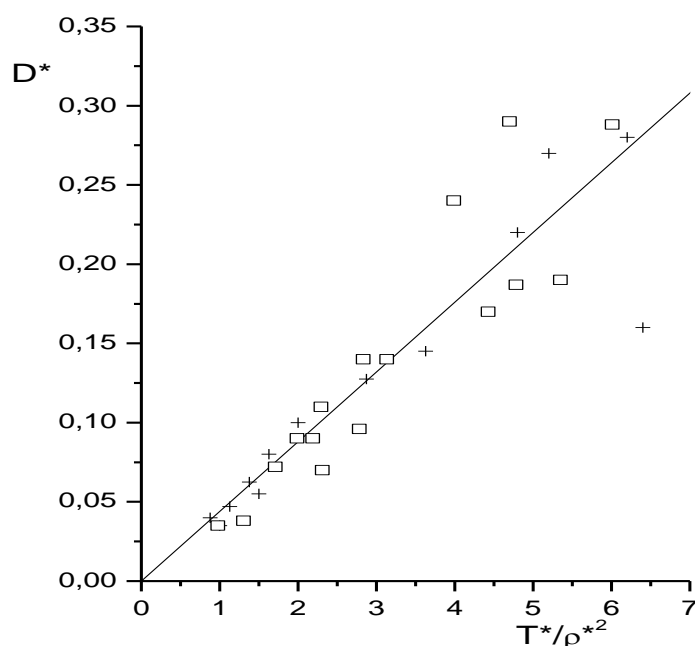
Кесте 2. Әртүрлі ρ^* және T^* мәндері үшін диффузия коэффициентінің мәндері

ρ^*	T^*	D^*	ρ^*	T^*	D^*
0.84	0.69	0.035	0.68	0.92	0.085
	0.92	0.037		1.06	0.086
	1.63	0.06		1.31	0.108
				1.45	0.116
0.765	1	0.062	0.53	1.12	0.1636
	1.28	0.071		1.32	0.172
	1.63	0.082		1.69	0.197
	2.8	0.115			

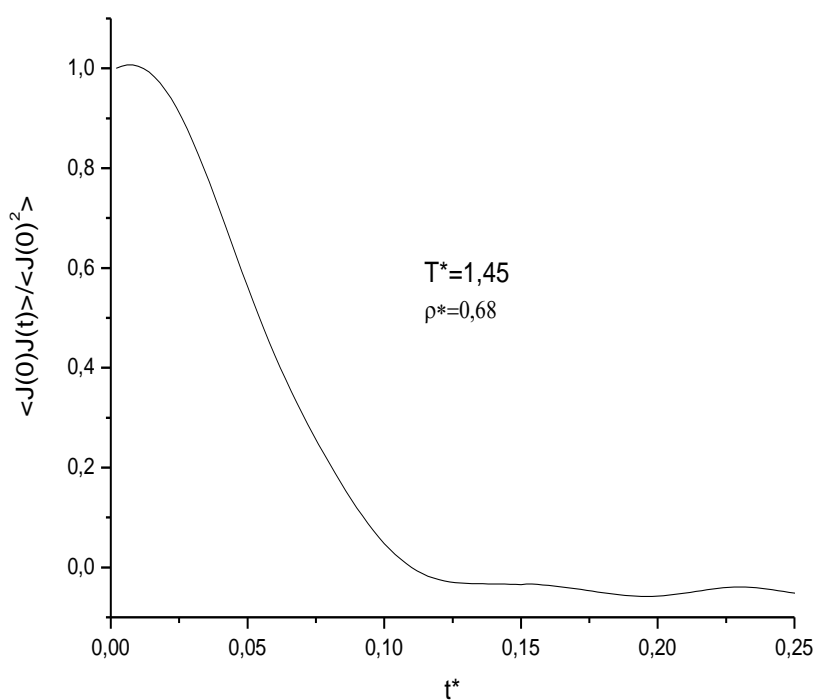
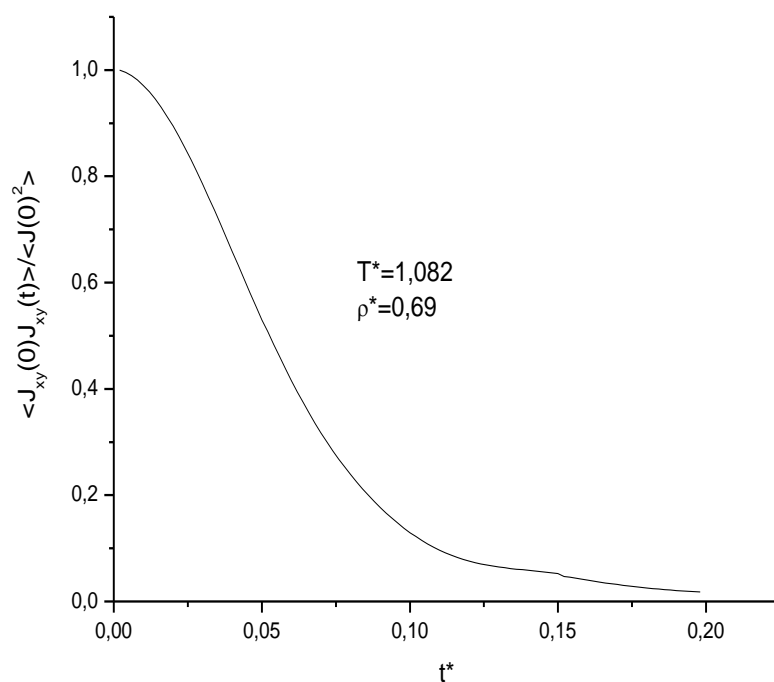
Өздік диффузия коэффициенті бойынша эксперименттік мәндердің саны аргон үшін санаулы ғана. Ван Лоэва экспериментіне [11] шолуда өздік диффузия коэффициентінің T^*/ρ^{*2} қатынасына пропорционал екені көрсетілген. Верле және Левек аргон үшін МД әдісімен алынған өздік диффузия коэффициентінің мәндерін сараптай отырып, өздік коэффициентінің келтірілген мәндері үшін эмперикалық формуланы ұсынды [16]:

$$D^* = 0.044T^*/\rho^{*2} \quad (32)$$

2-суретте келтірілген өздік диффузия коэффициентінің T^*/ρ^{*2} қатынасынан тәуелділігі көрсетілген. T^* және ρ^* мәндері үшін алынған микроскопиялық кернеулік тензорының автокорреляциялық функциясы 3-суретте көрсетілген.



2-сурет. Өздік диффузия коэффициентінің T^*/ρ^{*2} қатынасынан тәуелділігі. □□ - $D^*=0.044T^*/\rho^{*2}$ қисығы ; + - эксперимент мәндері [11]; □ - [5] жұмыстың нәтижелері.



3- сурет. Өртүрлі температура мен тығыздық үшін микроскопиялық кернеулік тензорының автокорреляциялық функциялары

Кесте 3-те Өртүрлі келтірілген тығыздық пен температураның мәндерінде эксперименттік өлшеп алынған ығысқан тұтқырлық коэффициентінің мәндері берілген. Н.Ф.Жданованың жұмысында [15] толық түрде жүргізілген өлшеулер берілген.

Кесте 3. Өртүрлі келтірілген тығыздық пен температура үшін ығысқан тұтқырлық коэффициенттері [11].

ρ^*	T^*	η эксп
0,69	1,082	$0,835 \cdot 10^{-3} \frac{\text{с}}{\text{см}}$
0,815	0,836	$1,79 \cdot 10^{-3} \frac{\text{с}}{\text{см}}$
0,68	0,92	$1,16 \cdot 10^{-3} \frac{\text{с}}{\text{см}}$
0,53	1,12	$0,69 \cdot 10^{-3} \frac{\text{с}}{\text{см}}$

Сұйықтарды моделдеу үшін бөлшектердің өзараәсерлесуі Леннард-Джонс потенциалы арқылы өрнектелетін молекулалық динамика әдісі температура мен тығыздықтың кең интервалында қанағатанарлық нәтижелер береді.