

Исследование аппроксимаций уравнения состояния и коэффициента самодиффузии для системы мягких сфер

А. А. Барсукова^{1,2}, П. Р. Левашов^{1,2} и Д. В. Минаков^{1,2}

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

² Московский физико-технический институт (государственный университет), Институтский пер., 9, Долгопрудный 141701, Россия

E-mail: anastasiya.barsukova@phystech.edu

Статья поступила в редакцию 22 ноября 2018 г.

Аннотация. В статье представлен анализ аппроксимаций для коэффициента самодиффузии и уравнения состояния для системы, взаимодействующей с потенциалом мягких сфер. Исследована точность известной аппроксимации Гувера 1975-го года для уравнения состояния, а также проблемы с вириальными разложениями при высоких плотностях. Изучена более последовательная Паде-аппроксимация для фактора сжимаемости. Предложена аппроксимация для коэффициента самодиффузии в зависимости от параметра упаковки. Проведено молекулярно-динамическое моделирование уравнения состояния и коэффициента самодиффузии, результаты сравниваются с построенными аппроксимациями. <https://doi.org/10.33849/2018115>

1. ВВЕДЕНИЕ

В силу значительных теоретических сложностей, возникающих на пути создания адекватной теории жидкости, большое значение имеет изучение модельных систем [1, 2]. Наиболее простой из подобных моделей является модель твердых сфер, для которой получены аналитические зависимости для уравнения состояния и транспортных свойств [3]. Однако система твердых сфер слишком грубо описывает эффекты отталкивания частиц, существенные при повышении плотности. Более реалистичной является система частиц со степенным отталкиванием или система мягких сфер [4]. Потенциал системы мягких сфер содержит два параметра (вместо одного для системы твердых сфер), что позволяет обеспечить значительно лучшее согласие с экспериментальными данными. Так как аналитические решения для системы мягких сфер можно получить только в пределе очень низких плотностей из кинетической теории, основным методом исследования является численное моделирование методом Монте-Карло и молекулярной динамики [5]. С момента появления этих методов появилось множество работ, в которых исследуются различные свойства системы мягких сфер, тем не менее, задача описания термодинамических и транспортных свойств этой системы в широком диапазоне параметров в виде простых аппроксимаций остается актуальной [6].

В данной работе проведен анализ современных аппроксимаций уравнения состояния и коэффициента самодиффузии для системы мягких сфер, и предложена новая аппроксимация, связывающая коэффициент самодиффузии с термодинамическими параметрами в широком диапазоне плотностей.

2. МОДЕЛЬ МЯГКИХ СФЕР

Потенциал мягких сфер является степенной функцией и имеет вид:

$$\phi(r) = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n, \quad (1)$$

где ε — энергетический параметр, σ — характерный радиус частиц, r — расстояние между двумя частицами,

$n \in (3; \infty)$ — параметр мягкости (при $n \leq 3$ потенциал приводит к термодинамически неустойчивой системе, так как интеграл по объему расходится).

Потенциал мягких сфер имеет ряд полезных свойств, упрощающих расчеты. Например, термодинамические и транспортные свойства системы мягких сфер зависят только от одного параметра, который, в свою очередь, зависит от температуры и плотности. Для термодинамических свойств это следует из свойства однородности потенциала как функции координаты. Поэтому свободная энергия Гиббса $F = U - TS$ для системы из N частиц, выраженная через статистическую сумму Z_N , может быть преобразована следующим образом:

$$F = -T \ln Z_N, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} Z_N &= \exp(-H/k_B T) = \\ &= \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \int \exp \left(-\sigma^n \frac{\varepsilon}{k_B T} \sum r_{ij}^{-n} \right) d\mathbf{r}^N = \\ &= \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \int \exp \left(-\tilde{\rho}^{\frac{n}{3}} \frac{\varepsilon}{k_B T} \sum s_{ij}^{-n} \right) d\mathbf{r}^N = \\ &= \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \int \exp \left[- \left(\frac{6\zeta}{\pi} \right)^{\frac{3}{n}} \sum s_{ij}^{-n} \right] d\mathbf{r}^N, \quad (3) \end{aligned}$$

где $\tilde{\rho} = \rho \sigma^3$, $\rho = N/V$, $\mathbf{s} = \mathbf{r}(N/V)^{1/3}$, $\Lambda = h^2/(2\pi m k_B T)$, V — объем системы, h — постоянная Планка, k_B — постоянная Больцмана. Таким образом, свободная энергия зависит от параметра ζ [4]:

$$\zeta = \frac{\pi}{6} \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^{\frac{3}{n}} \rho \sigma^3. \quad (4)$$

Коэффициент $\pi/6$ введён для того, чтобы при $n \rightarrow \infty$ получить параметр упаковки для системы твёрдых сфер. Таким образом, для каждого фиксированного n и ζ две системы, взаимодействующие с потенциалом мягких

сфер, имеют одинаковые макроскопические величины:

$$\frac{PV}{Nk_B T}, \quad \frac{E}{Nk_B T}, \quad D \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{m}{k_B T} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (5)$$

где m — масса частицы, D — коэффициент самодиффузии.

3. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ, ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩЕЙ С ПОТЕНЦИАЛОМ МЯГКИХ СФЕР

С 60-х годов прошлого века многие авторы, например [7–9], предпринимали попытки рассчитать уравнение состояния системы, взаимодействующей с потенциалом мягких сфер. Одним из традиционных способов решения этой задачи является метод разложения уравнения состояния в вириальный ряд.

Вириальное уравнение состояния описывает зависимость давления от плотности через вириальные коэффициенты:

$$Z = \frac{P}{\rho k_B T} = 1 + \sum_{j=2}^J B_j(T) \rho^{j-1}, \quad (6)$$

где Z — фактор сжимаемости. Вириальный коэффициент B_j является функцией температуры и описывает межмолекулярный потенциал. Для достижения высокой точности аппроксимации обычно достаточно взять 8 членов разложения. Для модели мягких сфер, потенциал которой имеет вид (1), имеется только один эффективный параметр $\varepsilon \sigma^n$, поэтому зависимость вириального коэффициента от температуры упрощается: $B_j = \bar{B}_j [\sigma^3 (\varepsilon / (k_B T))^{3/n}]^{j-1}$. Это соотношение также определяет приведенный вириальный коэффициент $\bar{B}_j$. В статье [10] определены вириальные коэффициенты $\bar{B}_j$, вплоть до восьмого, при различных n . Оказалось, что для «более мягких» потенциалов (при малых n) вириальные коэффициенты относительно велики и монотонно не уменьшаются с увеличением номера коэффициента. Это приводит к плохо сходящимся вириальным рядам. Согласно исследованиям авторов статьи [10], данный способ записи уравнения состояния имеет недостаток при высоких плотностях и низких n . Для устранения этого недостатка было предложено использовать аппроксимацию Паде, форма которой имеет вид:

$$Z = \left[\frac{\mathcal{N}_1 + \mathcal{N}_2 \rho + \mathcal{N}_3 \rho^2 + \dots + \mathcal{N}_{M+k+1} \rho^{M+k}}{1 + D_2 \rho + D_3 \rho^3 + \dots + D_{M-k} \rho^{M-1-k}} \right]^{\frac{\alpha}{2k+1}}, \quad (7)$$

J — четное, $M = J/2$.

$$Z = \left[\frac{\mathcal{N}_1 + \mathcal{N}_2 \rho + \mathcal{N}_3 \rho^2 + \dots + \mathcal{N}_{M+k+1} \rho^{M+k}}{1 + D_2 \rho + D_3 \rho^3 + \dots + D_{M-k} \rho^{M-k}} \right]^{\frac{\alpha}{2k}}, \quad (8)$$

J — нечетное, $M = (J-1)/2$. Здесь $\mathcal{N}_1 = 1$ для удовлетворения асимптотике идеального газа $Z(0) = 1$, M — положительное целое число, определяющее порядок аппроксимации, а k — целое число $\geq -M$, определяющее асимметрию между числителем и знаменателем в уравнениях (7), (8). Коэффициент $\alpha = n/3$ выбран в соответствии с асимптотическим поведением мягких сфер $Z \sim \rho^{n/3}$ при высоких плотностях. Коэффициенты $\mathcal{N}$ и

D вычисляются алгебраически, так что разложение Тейлора приведенного уравнения соответствует вириальному ряду до порядка ρ_{J-1} . Таким образом, уравнения (8, 7) хорошо описывают систему как при низких, так и высоких плотностях. Чтобы обеспечить связь между потенциалом мягких сфер и предельным случаем $n = \infty$, авторы статьи [10] определяют $N_j = \frac{n/3}{J-1} \mathcal{N}_{j>1}$ в уравнении (7) и записывают аппроксимацию как

$$Z = \left\{ 1 + \frac{J-1}{n/3} [N_2 \bar{\rho} + N_3 \bar{\rho}^2 + \dots + N_J \bar{\rho}^{J-1}] \right\}^{\frac{n/3}{J-1}}, \quad (9)$$

$\bar{\rho} = \rho \sigma^3 \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^{\frac{3}{n}}$. Используя метод наименьших квадратов, можно построить общий вид уравнения состояния для любого ρ и n из уравнения (9), зафиксировав коэффициент N_2 :

$$N_2 = \bar{B}_2 = \frac{2\pi}{3} \Gamma \left(1 - \frac{3}{n} \right),$$

тогда остальные можно выбрать в виде

$$N_j(n) = \exp[C_1/n + C_2/n^2 + \dots + C_9/n^9] - 1 + N_j(\infty), \quad (10)$$

$$j = 3, \dots, 8.$$

Коэффициенты C_1 – C_9 приведены в статье [10]. Выражение (10) обеспечивает асимптотику к уравнению состояния твердых сфер с помощью замечательного предела:

$$\lim_{m \rightarrow \infty} (1 + x/m)^m = e^x,$$

где $x = N_2 \bar{\rho} + N_3 \bar{\rho}^2 + \dots + N_J \bar{\rho}^{J-1}$, $m = \frac{n/3}{J-1}$.

4. КОЭФФИЦИЕНТ САМОДИФФУЗИИ

Коэффициент самодиффузии связан со средним квадратичным смещением соотношением Эйнштейна:

$$D = \frac{1}{6t} \langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \rangle. \quad (11)$$

В 1999 году Я. Розенфельд [11] выдвинул предположение, что зависимость приведенного коэффициента диффузии от конфигурационной энтропии на одну частицу вещества $s = S_{ex}/Nk_B$ описывается следующей формулой:

$$D \sim a \exp(bs), \quad (12)$$

где $a = 0.6$, $b = -0.8$.

Связь (12) является феноменологической, тем не менее, она часто используется для оценки коэффициента самодиффузии. Выявлено два основных недостатка формулы (12). Во-первых, при низких плотностях она не воспроизводит теорию Чепмена–Энскога, которая хорошо описывает коэффициент самодиффузии в этой области. Для модели мягких сфер существует решение уравнений кинетического уравнения в пределе $\zeta \rightarrow 0$, и в первом приближении оно имеет вид [11]:

$$D = A_{01}/\zeta, \quad (13)$$

где A_{01} :

$$A_{01} = \frac{\sqrt{\pi}}{16} \left(\frac{2}{n}\right)^{2/n} \frac{1}{A_1(n)\Gamma(3-2/n)}. \quad (14)$$

Приближение следующего порядка дает коэффициент $A_{02} = A_{01}/(1-\epsilon)$, где ϵ — небольшой поправочный член [12].

Во-вторых, в области плотной жидкости (обычно где $s < -3$) $\ln D$ перестает быть линейной функцией от s . Величина отклонения меньше, чем в области $s > -1$, что, по крайней мере, частично, может быть объяснено ограниченной точностью экспериментальных данных и данных моделирования. Тем не менее, этот второй недостаток значителен, так как указывает на то, что простая зависимость между D и s не подходит для плотных жидкостей. Таким образом, связь оказывается действительной только в ограниченном диапазоне изменения конфигурационной энтропии. Поэтому в [6] была предложена следующая формула зависимости коэффициента диффузии от s :

$$D = \frac{A_0}{s} \exp(\Psi(s)), \quad (15)$$

где Ψ — неизвестная функция от s , удовлетворяющая условию $\Psi(s \rightarrow 0) = 0$. Константа $A_0 = 4A_{02}\Gamma(1-3/n)(1-3/n)$ требуется для достижения аналитического предела D при низкой плотности. В работе [6] было показано, что Ψ может быть представлена полиномом вида $\sum_{i=1}^4 \alpha_i S^i$. Для более точного представления функции Ψ необходим полином четвертой степени, так как при меньшем порядке точность описания недостаточна. Также при $n = 6.4$ меняется характер зависимости параметров полинома. Для $n < 6.4$ полином имеет вид $\alpha_i = c_{0i} + c_{1i}/n + c_{2i}/n^2 + c_{3i}/n^3$, для $n > 6.4$, $\alpha_i = \alpha_i(1/n + d_i)_i^k + b_i$, $i = 1, 2, 3, 4$. Коэффициенты для полиномиального разложения приведены в таблице 1. Следует отметить, что в статье [6] приведены ошибочные значения для этих коэффициентов. Значения A_{02} для выражения коэффициента самодиффузии при различных n взяты из статьи [11] и приведены в таблице 2.

Таблица 1. Значения коэффициентов для полиномиального разложения $\Psi = \sum_{i=1}^4 \alpha_i S^i$. При $n < 6.4$ полином имеет вид $\alpha_i = c_{0i} + c_{1i}/n + c_{2i}/n^2 + c_{3i}/n^3$, при $n > 6.4$, $\alpha_i = \alpha_i(1/n + d_i)_i^k + b_i$, $i = 1, 2, 3, 4$.

i	a_i	b_i	d_i	k_i
$i = 1$	-0.420552	-0.098498	0.	0.418637
$i = 2$	-0.037329	0.334514	0.038199	-0.595241
$i = 3$	-1.370355	1.151654	0.022647	0.036688
$i = 4$	-9.591840	0.019655	1.471870	-16.57378
i	c_{0i}	c_{1i}	c_{2i}	c_{3i}
$i = 1$	-0.011527	-5.440361	41.219398	-115.459496
$i = 2$	-0.157627	8.052187	-55.805351	129.804972
$i = 3$	-0.018281	-1.822340	9.974524	-19.191433
$i = 4$	0.002607	0.192902	-0.866492	1.280699

Далее необходимо вычислить конфигурационную энтропию, которая определяется как разность между энтропией изучаемой системы и энтропией идеального газа при тех же плотности и температуре $S_{ex} = S - S_{id}$. В работе [13] было показано, что для газа мяг-

Таблица 2. Коэффициент A_{02} при различных значениях параметра n .

n	4	6	8	10	∞
A_{02}	0.422	0.385	0.382	0.383	0.500

ких сфер конфигурационную энтропию можно вычислить по формуле:

$$-s(\zeta; n) = \int_0^\zeta \frac{Z_1(\zeta'; n)}{\zeta'} d\zeta' - \frac{3}{n} Z_1(\zeta; n), \quad (16)$$

где $Z_1 = Z - 1$. Таким образом, можно построить аппроксимацию $D(\zeta)$.

В данной работе для расчета конфигурационной энтропии предполагается использовать аппроксимацию для Z , представленную в форме Паде (9).

5. ПАРАМЕТРЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для молекулярно-динамического (МД) моделирования в работе использовался код LAMMPS [14]. Для расчета термодинамических свойств системы с потенциалом мягких сфер был разработан программный код и внедрен в LAMMPS.

МД-моделирование проводилось для систем с показателем степени для потенциала $n = 4, 6, 9, 12$. Для исследования сходимости была построена зависимость потенциальной энергии системы от числа частиц (рисунок 1). При $N > 2000$ энергия выходит на постоянную величину, поэтому в этой работе расчеты проводились для количества частиц от 2048 до 4000, первоначально расположенных в узлах идеальной ГЦК-решетки с периодическими граничными условиями. При моде-

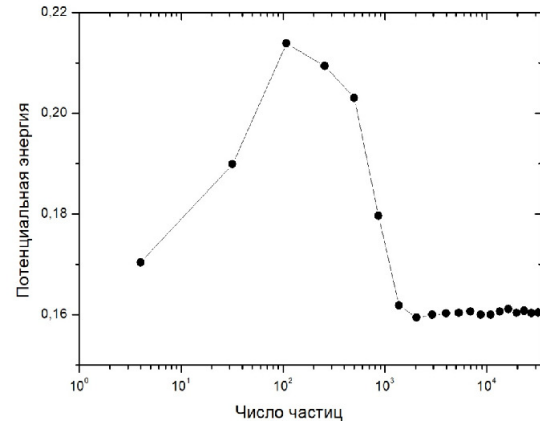


Рисунок 1. Зависимость потенциальной энергии от числа частиц для $n = 4$, $T^* = 1$, $\rho = 1$.

лировании использовалась система единиц Леннарда-Джонса, в которой энергия и температура измеряется в единицах ϵ , а расстояние — в единицах σ . Во всех расчетах температура принимала одно и то же значение $T^* = 1$, а плотность вещества ρ определялась параметром ζ . Уравнения движения интегрировались с помощью алгоритма Верле с шагом по времени $\Delta t = 0.005$. Шаг по времени для термостата Нозе-Гувера для поддержания постоянной температуры выбирался равным

$\Delta t = 0.05$. Количество шагов моделирования изменялось в зависимости от решаемой задачи от 10^3 до $2 \cdot 10^6$.

6. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

6.1. Уравнение состояния

Ниже представлены результаты зависимости фактора сжимаемости $\frac{P}{\rho k_B T}$ от безразмерного параметра ζ и его аппроксимация, предложенная [10]. Необходимо отметить, что аппроксимация хорошо описывает результаты МД моделирования.

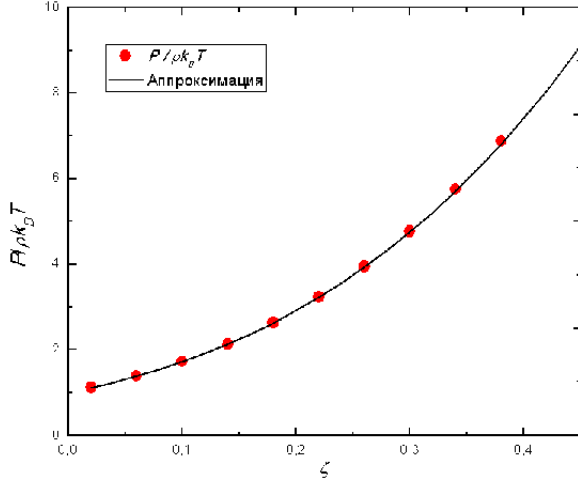


Рисунок 2. Фактор сжимаемости для системы мягких сфер в зависимости от безразмерного параметра ζ для $n = 12$ и аппроксимация [10]. Количество частиц во всех расчетах $N = 4000$, шаг по времени $\Delta t = 0.005$, количество шагов моделирования $2 \cdot 10^4$, $T^* = 1$. Красные круги — результаты МД-моделирования, черная сплошная линия — аппроксимация.

6.2. Коэффициент самодиффузии

Для расчета коэффициента самодиффузии был написан программный код, использующий результаты молекулярно-динамического моделирования. Расчет проводился по формуле для среднеквадратичного смещения [11]. Программный код рассчитывает отклонение от положения равновесия частицы на каждом шаге по времени и строит график среднеквадратичного смещения от времени (рисунок 3). Затем, методом наименьших квадратов рассчитывается угол наклона прямой, который пропорционален коэффициенту самодиффузии. Для проверки правильности работы программы были взяты результаты из работы 2014 года [15]. На рисунке 4 представлены результаты, полученные методом МД, для логарифма коэффициента самодиффузии в зависимости от параметра ζ . Количество частиц, используемых при моделировании, $N = 4000$, шаг по времени $\Delta t = 0.005$, вывод значений координат частиц проводился через каждые 100 шагов, количество шагов моделирования $2 \cdot 10^6$, $T^* = 1$. Можно отметить хорошее совпадение результатов между собой. Также на графике представлена аппроксимация коэффициента самодиффузии (15), которая, как можно заметить, хорошо описывает данные моделирования.

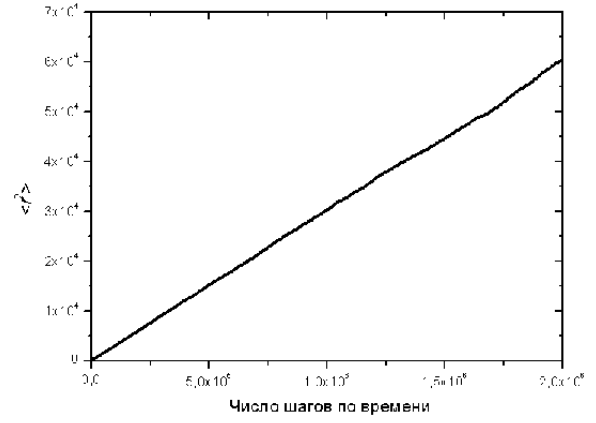


Рисунок 3. Среднеквадратичное смещение частицы в зависимости от числа шагов времени для $n = 4$ и $\zeta = 0.14$. Количество частиц во всех расчетах $N = 4000$, шаг по времени $\Delta t = 0.005$, вывод значений координат частиц проводился через каждые 100 шагов, количество шагов моделирования $2 \cdot 10^6$, $T^* = 1$.

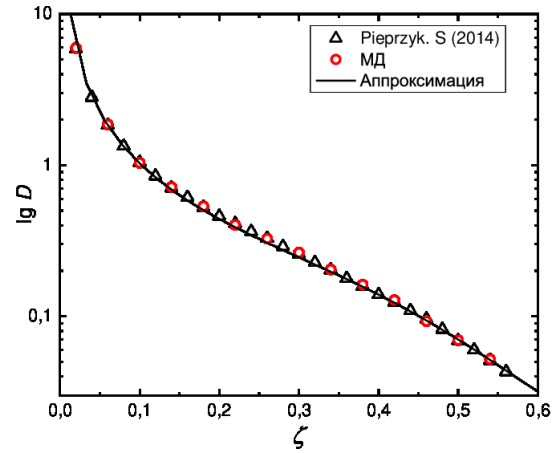


Рисунок 4. Зависимость логарифма коэффициента самодиффузии D от безразмерного параметра ζ для $n = 12$. Количество частиц во всех расчетах $N = 4000$, шаг по времени $\Delta t = 0.005$, вывод значений координат частиц проводился через каждые 100 шагов, количество шагов моделирования $2 \cdot 10^6$, $T^* = 1$. Черные треугольники — результаты полученные в работе 2014 [15]. Красные круги — результаты, полученные методом МД. Черная сплошная линия — аппроксимация коэффициента самодиффузии [15].

6.3. Тепловая энергия

В 1975 году авторами статьи [8] была предложена аппроксимация для тепловой части потенциальной энергии

$$\frac{\delta\Phi}{Nk_B T} = \frac{1}{6}(n+4)\rho^{\frac{n}{3}}\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)^{\frac{1}{3}}, \quad (17)$$

где $\delta\Phi = \Phi - \Phi_0$. Это эмпирическое выражение было получено авторами по результатам моделирования методом Монте-Карло. Моделирование проводилось для $N = 256$ частиц и параметра мягкости $n = 4, 6, 9, 12$. Расхождение между данными моделирования и аппроксимацией было небольшим. Так как на сегодняшний день вычислительные мощности позволяют проводить моделирование с использованием более точных мето-

дов и большего числа частиц, было принято решение проверить точность аппроксимации (17). При вычислениях использовался метод МД с количеством частиц $N = 2048$, $T^* = 1$, шаг по времени $\Delta t = 0.001$, количество шагов моделирования $1 \cdot 10^4$. На рисунке 5 представлены результаты МД-моделирования и аппроксимация (17). Следует отметить, что эта аппроксимация плохо описывает результаты МД-моделирования при $n < 6$.

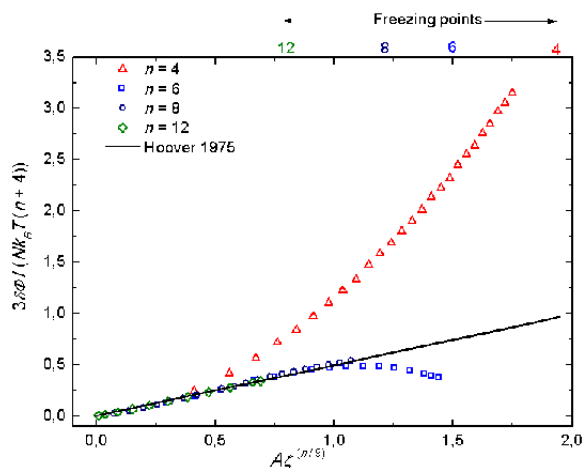


Рисунок 5. Тепловая часть потенциальной энергии для системы мягких сфер при $n = 4, 6, 8, 12$, полученная методом молекулярной динамики ($N = 2048$, $T^* = 1$, шаг по времени $\Delta t = 0.001$, количество шагов моделирования $1 \cdot 10^4$) и аппроксимация (17), обозначенная черной сплошной линией. Константа $A = \left(\frac{6}{\pi\sqrt{2}}\right)^{\frac{2}{9}}$. Зависимость тепловой части потенциальной энергии для $n = 4$ обозначена красными треугольниками, для $n = 6$ — синими квадратами, для $n = 9$ — фиолетовыми кругами, для $n = 12$ — зелеными ромбами.

7. ВЫВОДЫ

Выполнен анализ современных аппроксимаций уравнения состояния и коэффициента самодиффузии

для системы мягких сфер. Показано, что известная аппроксимация Гувера 1975 года даёт значительные погрешности при высоких плотностях и $n \geq 6$. Построена аппроксимация коэффициента самодиффузии в зависимости от параметра упаковки. Результаты МД-моделирования подтверждают высокую точность построенных аппроксимаций.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа поддержана грантом НШ-5922.2018.8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Темперли Г, Роулинсон Дж и Рашбрук Дж 1971 *Физика простых жидкостей* (М.: Мир)
2. Hansen J P and McDonald I R 2013 *Theory of simple liquids: with applications to soft matter* (Academic Press)
3. McQuarrie D A 1976 *Statistical mechanics* (Harper & Row Publishers)
4. Hoover W G, Ross M, Johnson K W, Henderson D, Barker J A and Brown B C 1970 *The Journal of Chemical Physics* **52** 4931–4941
5. Allen M P and Tildesley D J 2017 *Computer simulation of liquids* (Oxford university press)
6. Pieprzyk S, Heyes D M and Brańka A C 2014 *Physical Review E* **90** 1–16
7. Hoover W G, Gray S G and Johnson K W 1971 *J. Chem. Phys.* **55** 1128–1136
8. Hoover W G, Stell G, Goldmark E and Degani G D 1975 *The Journal of Chemical Physics* **63** 5434–5438
9. Tan T B, Schultz A J and Kofke D A 2011 *Molecular Physics* **109** 123–132
10. Barlow N S, Schultz A J, Weinstein S J and Kofke D A 2012 *Journal of Chemical Physics* **137**
11. Rosenfeld Y 1999 *Journal of Physics: Condensed Matter* **11** 5415–5427
12. Chapman S and Cowling T G 1970 *Non-uniform gases*
13. Heyes D M, Clarke S M and Branka A C 2009 *The Journal of Chemical Physics* **131** 204506
14. LAMMPS *Molecular Dynamics Simulator*
15. Pieprzyk S, Heyes D M and Branka A C *Supplementary material to the article in the Physical Review E* 2–9