

УДК 536.24

А.Л. Цыкало

Одесская национальная академия пищевых технологий, ул. Канатная, 112, г. Одесса, 65039

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ 2. ДИСПЕРСИОННЫЕ СРЕДЫ – РАСТВОРЫ ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ГАЗОВ

Рассмотрена методика молекулярно-динамического изучения дисперсионной среды, представляющей собой раствор жидкостей или газов простых (сферически-симметричных) частиц. Подобная методика может быть также использована для молекулярно-динамического исследования жидких растворов и смесей сжатых газов. Результаты работы являются одной из основ изучения дисперсных, в том числе, коллоидных систем, динамики наночастиц в таких дисперсионных средах, а также физико-химических и теплофизических свойств соответствующих нанофлюидов.

Ключевые слова: Растворы газов и жидкостей – Разнородные сферически-симметричные частицы – Физико-химические свойства – Молекулярная динамика – Радиальные функции распределения – Структура растворов – Коллоиды – Нанофлюиды

МОЛЕКУЛЯРНА ДИНАМІКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ 2. ДИСПЕРСІЙНІ СЕРЕДОВИЩА – РОЗЧИНИ ПРОСТИХ РІДИН ТА ГАЗІВ

Розглянуто методику молекулярно-динамічного вивчення дисперсійного середовища, що представляє собою розчин рідин або газів простих (сферично-симетричних) частинок. Подібна методика може бути також використана для молекулярно-динамічного дослідження рідких розчинів і сумішей стислих газів. Результати роботи є однією з основ вивчення дисперсних, в тому числі, колоїдних систем, динаміки наночастинок у таких дисперсійних середовищах, а також фізико-хімічних і теплофізичних властивостей відповідних нанофлюїдів.

Ключові слова: Розчини газів та рідин – Різномірні сферично-симетричні частки – Фізико-хімічні властивості – Молекулярна динаміка – Радіальні функції розподілу – Структура розчинів – Колоїди – Нанофлюїди

MOLECULAR DYNAMICS OF DISPERSE SYSTEMS 2. DISPERSION MEDIA – SIMPLE LIQUIDS AND GASES SOLUTIONS

The method of molecular dynamics study of the dispersion environment, which is the solution of simple liquids (spherically-symmetric particles), is considered. This technique can also be used for molecular dynamics studies of compressed gases mixtures. The results of the work are one of the study foundations of the dispersed, including colloidal systems, the nanoparticles' dynamics in such dispersion systems as well as the respective nanofluids' physical, chemical and thermal properties of.

Keywords: Liquid and gas solutions – Spherical-symmetric particles – Physical and chemical properties. – Molecular dynamics. – Radial distribution functions – Structure of solutions. – Colloids. – Nanoparticles – Nanofluids

I. ВВЕДЕНИЕ

Как было отмечено в предыдущих публикациях [1, 2], метод молекулярной динамики (ММД) может быть успешно использован для изучения систем большого числа взаимодействующих частиц самых различных типов (простых – сферически симметричных, а также частиц сложной формы – удлиненных и сплюснутых, сложномолекулярных систем), в том числе, жидких и газообразных растворов, анизотропных и жидкокристаллических сред и их смесей. Особенно перспективным на данном этапе представляется использование ММД для изучения дисперсных систем различных видов, включая коллоидные системы и, в частности, наносистемы, вызывающие в настоящее вре-

мя. особый интерес в связи с их практическим применением холодильной техники и технологии, пищевой промышленности, в машиностроении, а также в устройствах и системах природоохранного назначения. Для определения влияния природы и концентрации частиц дисперсной фазы на структуру, физико-химические и теплофизические свойства дисперсных систем (в том числе, коллоидных растворов и наносистем) целесообразно в качестве первого этапа подробно исследовать структуру и свойства гомогенных сред различного характера, которые используются сейчас или могут быть использованы в будущем в качестве дисперсионных сред. К таковым могут быть отнесены простые жидкости и газы (т. е. системы простых – сферически симметричных частиц), их рас-

творы, а также сложномолекулярные системы, в том числе, способные проявлять анизотропные свойства, жидкие кристаллы и смеси подобных сред.

В предыдущей публикации [2], было подробно рассмотрено применение ММД применительно к случаю, когда дисперсионная среда представляет собой систему одинаковых простых (сферически-симметричных) частиц. В настоящей статье рассматривается использование ММД для изучения структуры, физико-химических (теплофизических) свойств и характеристик растворов простых жидкостей и газов. В настоящей работе изучались бинарные растворы. Однако используемая методика вполне пригодна и для молекулярно-динамического моделирования многокомпонентных систем.

II. О МЕТОДИКЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ДИСПЕРСИОННЫХ СРЕД – РАСТВОРОВ ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ГАЗОВ

Методика молекулярно-динамического исследования газообразных и жидких бинарных растворов простых веществ во многом была аналогична методике изучения чистых простых жидкостей [2]. Однако в связи с недостаточной изученностью роли неаддитивных многочастичных взаимодействий и их влияния на структуру и макроскопические (физико-химические и теплофизические) свойства в настоящей статье этому вопросу уделено особое внимание.

Начальное расположение частиц соответствовало узлам кубической гранецентрированной решетки, а начальные скорости частиц полагались равными по величине (но обеспечивающими соответствие температуры системы требуемому значению) и случайными по направлению (при условии равенства нулю суммарного импульса системы). В начальный период молекулярно-динамического «эксперимента» для обеспечения заданной температуры (и, следовательно, среднего значения кинетической энергии) скорости частиц изменялись умножением на постоянный коэффициент; в последующем эволюция систем происходила самопроизвольным путем.

Интегрирование уравнений движения осуществлялось по конечно-разностной схеме (см. [2]) при использовании временного шага $\Delta t = 10^{-14}$ с. Для удобства проведения расчетов и обработки результатов все величины приводились к безразмерному виду. Для приведения использовались характеристики первого компонента смеси каждой пары.

Критерием правильности расчетов служило постоянство полной энергии системы и близость к нулю полного импульса системы. Критериями установления равновесного состояния являлись соответствие распределения частиц по скоростям максвелловскому распределению, постоянство средних значений функций динамических пере-

менных, а также равномерное распределение кинетической энергии по степеням свободы. Начальный участок траектории, соответствующий переходу системы в состояние равновесия, обычно составлял 250-400 шагов. Усреднение функций динамических переменных осуществлялось на участке 400 шагов ($400 \cdot 10^{-14}$ с) равновесного периода моделирования. Увеличение этого участка до 600-800 шагов изменяло значения термодинамических функций очень незначительно (в пределах 1-1,5%).

В качестве объекта исследования выбраны газообразные и жидкие растворы, состоящие из сферически-симметричных (или близких к таковым) частиц (системы Kr-Ar, Xe-Ar, Ne-Xe, Ar-N₂, O₂-N₂) при различных температурах, плотностях и концентрациях. Этот выбор был обусловлен тем, что такие системы имеют большое практическое значение, в частности, для холодильной и криогенной техники; кроме того, это - достаточно простые объекты, на примере которых можно выявить многие особенности влияния характера межчастичных (парно-аддитивных и неаддитивных многочастичных) взаимодействий на структуру и свойства как чистых гомогенных жидкостей и газов, так и для их смесей.

Работы, выполненные ранее в этом направлении, были ограничены применением потенциала (12-6) Леннарда-Джонса и использованием допущения о парной аддитивности энергии межмолекулярных взаимодействий (например, [3-5]). Однако в настоящее время установлено, что потенциал (12-6) не вполне соответствует истинному парному потенциалу взаимодействия даже для атомов простых веществ [7,8]. Кроме того, некоторые детальные исследования влияния неаддитивных сил на свойства чистых веществ в состояниях плотно газа и жидкости свидетельствовали о заметной роли неаддитивных взаимодействий [9].

Для определения влияния формы парных потенциалов взаимодействия в настоящей работе использован как потенциал (12-6) Леннарда-Джонса, так и более близкие к «истинному» парному потенциалу формы Бобетика-Баркера и Азиза-Чена. Впервые осуществлено молекулярно-динамическое моделирование бинарных растворов с прямым учетом неаддитивных трехчастичных взаимодействий. Влияние неаддитивных взаимодействий определялось сравнением результатов молекулярно-динамических «экспериментов», проведенных в парно-аддитивном приближении, с одной стороны, и с прямым учетом трехдипольных неаддитивных взаимодействий Аксельрода-Теллера-Мато и взаимодействием высших мультиполей – с другой.

Параметры потенциала Леннарда-Джонса (12-6) компонентов изученных смесей приведены в таблице 1. Параметры разнородных взаимодействий определялись с помощью простых правил комбинирования [15]. Использованные параметры потенциала взаимодействия Бобетика-Баркера, найденные в работе [6] (приведены в таблице 2).

Коэффициенты неаддитивных трехдипольных взаимодействий $v_{i,j,k}$ представлялись в виде [8]:

$$v_{i,j,k} = \frac{2R_1R_2R_3(R_1 + R_2 + R_3)}{(R_1 + R_2)(R_1 + R_3)(R_2 + R_3)} \quad (1)$$

где

$$R_1^{-1} = (\mu_{12}\alpha_3)^{-1} + (\mu_{13}\alpha_2)^{-1} - (\mu_{23}\alpha_1)^{-1},$$

$$R_2^{-1} = (\mu_{23}\alpha_1)^{-1} + (\mu_{12}\alpha_3)^{-1} - (\mu_{13}\alpha_2)^{-1},$$

$$R_3^{-1} = (\mu_{13}\alpha_2)^{-1} + (\mu_{23}\alpha_1)^{-1} - (\mu_{12}\alpha_3)^{-1}.$$

Здесь α_i – поляризуемость атомов или молекул соответствующего сорта, μ_{ij} – коэффициенты дисперсионных членов: $\mu_{ij} = 4\epsilon_{ij}\sigma_{ij}^6$.

Переход к безразмерной форме коэффициентов v_{ijk} осуществлялся по выражению:

$v_{ijk}^* = v_{ijk} / 3\epsilon_{11}\sigma_{11}^9$. Значения v_{ijk}^* для систем Кг-Ар и Хе-Ар приведены в таблице 3.

Обрыв потенциалов взаимодействия осуществлялся на расстояниях $2,5\sigma$; возникающие вследствие этого погрешности компенсировались введением соответствующих поправок [9]. Определение погрешностей осуществлялось по методике, кратко рассмотренной в [2].

Таблица 1 – Параметры парных потенциалов (12-6) Леннарда-Джонса*)

Вещество	$\epsilon / k, K$	$\sigma, \text{Å}$
Ar	120	3,405
Kr	167	3,633
Xe	231	4,047
He	10,2	2,551
O ₂	119,8	3,360
N ₂	101,3	3,612

*) Найдены по результатам опытного определения вторых вириальных коэффициентов.

Таблица 2 – Параметры парных потенциалов Бобетика-Баркера для систем Кг-Кг, Ар-Ар, Кг-Ар [6]

Параметр	Кг-Кг	Ар-Ар	Кг-Ар
$\epsilon / k, K$	201,31	142,10	163,87
$R_m, \text{Å}$	4,0078	3,7612	3,8807
$\sigma, \text{Å}$	3,5799	3,3605	3,4674
A_0	0,23526	0,27783	0,28134
A_1	- 4,78686	- 4,50431	- 4,48103
A_2	- 9,2	- 8,33122	- 8,25965
A_3	- 20,0	- 25,2696	- 25,7037
A_4	- 60,0	- 102,0195	-
			105,4810
A_5	- 114,0	- 113,25	- 113,19
C_6	1,06324	1,10727	1,11090
C_8	0,17012	0,16971	0,16968
C_{10}	0,01425	0,01361	0,01356

Расчет радиальных функций распределения частиц производился по данным о координатах

частиц по формулам обычного типа (см. [2]), а первые координационные числа определялись путем интегрирования соответствующих функции распределения до первого ненулевого минимума.

Таблица 3 – Значения приведенных коэффициентов неаддитивных трехдипольных взаимодействий для бинарных растворов Кг-Ар, Хе-Ар

Раствор	V_{111}^*	V_{112}^*	V_{122}^*	V_{222}^*
Кг-Ар	0,0440	0,0309	0,0217	0,0152
Хе-Ар	0,0580	0,0244	0,0102	0,0042

Расчет термодинамических характеристик в парно-аддитивном приближении осуществлялся двумя путями: прямым усреднением соответствующих функции динамических переменных (давление, температура), усреднением суммарной энергии взаимодействия частиц (конфигурационная энергия), а также с помощью найденных функций распределения $g(r_{k,L})$ [10]:

$$P / kT = \rho - \frac{\rho^2}{6kT} \sum_{1 \leq k \leq M} \sum_{1 \leq L \leq M} x_k x_L \int g(r_{k,L}) \frac{d\phi(r_{k,L})}{dr} d\tau, \quad (2)$$

$$u / N = \rho / 2 \sum_{1 \leq k \leq M} \sum_{1 \leq L \leq M} x_k x_L \int \phi(r_{k,L}) g(r_{k,L}) d\tau, \quad (3)$$

где $d\tau$ – элемент конфигурационного объема, M – число компонентов смеси.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСИОННЫХ СРЕД - РАСТВОРОВ ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ГАЗОВ

Для выявления роли неаддитивных трехчастичных взаимодействий определение характеристик структуры (радиальные функции распределения, средние координационные числа) и физико-химических (теплофизических) свойств (термические и калорические термодинамические свойства, временные корреляционные функции, коэффициенты диффузии, сдвиговой и объемной вязкости) производилось на основе молекулярно-динамических «экспериментов» как в парно-аддитивном приближении, так и с прямым учетом неаддитивных трехчастичных сил при интегрировании уравнений движения.

Некоторые результаты выполненных расчетов внутренней конфигурационной энергии u и первых координационных чисел $Z_{\alpha\beta}$ некоторых бинарных смесей простых жидкостей приведены в таблицах 4, 5. Характерные зависимости радиальных функций распределения для растворов Хе-Ар Кг-Ар представлены на рисунках 1 и 2. Эти же рисунки, а также рис. 3 характеризуют вклад неаддитивных взаимодействий. Данные Верле [11],

полученные для аргона в парно-аддитивном приближении с использованием потенциала (12-6) Леннарда-Джонса ($N = 864$), которые приведены в ряде случаев для сравнения, были интерполированы для обеспечения соответствия нашим значениям плотности и температуры. Сравнивая данные [11] с теми из наших результатов ($N = 32$ и 108), которые были также получены в приближении парной аддитивности для потенциала (12-6), можно прийти к выводу об удовлетворительном соответствии, свидетельствующем об относительно незначительном влиянии числа частиц основного образца на получаемые результаты.

Сравнение результатов расчетов в парно-аддитивном приближении с помощью потенциала (12-6) Леннарда-Джонса с опытными данными свидетельствует о том, что для ряда состояний имеет место удовлетворительное соответствие. Это, на первый взгляд, неожиданное обстоятельство связано, видимо, с тем, что парный потенциал Леннарда-Джонса является в этих случаях «эффективным» парным потенциалом, косвенно учитывающим неаддитивные эффекты, что отмечалось и другими авторами [6,7]. Примечательно, что учет неаддитивных трехдипольных взаимодействий (DDD)3 при использовании потенциала (12-6) не только не улучшает, но во многих случаях ухудшает соответствие опыту.

Молекулярно-динамическое моделирование в рамках парно-аддитивного приближения с использованием потенциала Бобетика-Баркера (значительно лучше описывающего действительное парное взаимодействие атомов аргона), приводит к значениям внутренней конфигурационной энергии и давления, заметно заниженным по сравнению с опытными данными. Это объективно отражает недостаточность парно-аддитивного приближения. Дополнительный учет неаддитивных взаимодействий в этом случае существенно улучшает результаты и обеспечивает хорошее соответствие экспериментальным данным.

Результаты молекулярно-динамического моделирования свидетельствуют о возможности представления термодинамических функций в виде суммы парно-аддитивного вклада (определяемого парным потенциалом и «невозмущенной» трехчастичными силами парной функцией распределения) и вклада трехчастичных неаддитивных сил. Учет неаддитивных сил взаимодействия может осуществляться в хорошем приближении, если молекулярно-динамическое моделирование реализуется путем решения уравнения движения, записанных в парно-аддитивном приближении, а получаемые конфигурации частиц используются для расчета вкладов неаддитивных сил в термодинамические свойства.

Если на некотором этапе молекулярно-динамического «эксперимента» (проводимого в парно-аддитивном приближении) включаются неаддитивные трехчастичные силы, то кинетическая энергия системы (и температура) меняются незначительно, но внутренняя конфигурационная энер-

гия и давление изменяются характерным образом: значения u и P возрастают, что свидетельствует о дополнительном «эффективном» отталкивании частиц. Например, изменение внутренней конфигурационной энергии может составить до 10%. При повышении плотности вклад неаддитивных взаимодействий увеличивается.

Совместное влияние формы парного потенциала взаимодействия и неаддитивных трехдипольных взаимодействий на внутреннюю конфигурационную энергию растворов иллюстрируют данные таблицы 4. Характерно, что результаты, полученные наиболее теоретически обоснованным путем (при использовании парного потенциала Бобетика-Баркера и учете неаддитивной энергии взаимодействия частиц) оказались довольно близкими к данным, полученным в парно-аддитивном приближении при использовании потенциала (12-6) Леннарда-Джонса. Таким образом, если высокая точность расчетов не требуется, потенциал (12-6) может рассматриваться как «эффективный» потенциал, косвенным образом приближенно учитывающий неаддитивные взаимодействия, и использоваться в рамках парно-аддитивного приближения.

С использованием описанной методики проведены расчеты термодинамических свойств простой плотной системы. Эти расчеты осуществлялись как для парного потенциала (12-6) Леннарда-Джонса, так и для потенциалов Бобетика-Баркера и Азиза-Чена; последние наиболее близки к «истинному» потенциалу аргона из предложенных прежде модельных потенциалов. Как было нами показано [9], эффект «затухания» энергии дисперсионных взаимодействий на средних расстояниях (для которых мультипольное разложение становится неточным) для атомов инертных газов весьма мал, и поэтому учет этого эффекта не производился.

Примечательно, что обусловленные парными взаимодействиями вклады в конфигурационную внутреннюю энергию и давление практически не зависят от того, учитываются или не учитываются неаддитивные силы при вычислении ускорений частиц. Максимальное расхождение, например, по u_2 составляет менее 0,2%, а по P_2 – не более 10 бар, что значительно меньше погрешности вычислений. Оказалось, что хорошую точность можно обеспечить и в том случае, когда решение уравнений движения осуществляется в парно-аддитивном приближении, а вклады неаддитивных взаимодействий подсчитываются для полученных таким образом конфигураций. Это соответствует сделанному выше выводу о слабом влиянии неаддитивных взаимодействий на радиальную (бинарную) функцию распределения. Можно сделать вывод о возможности представления вкладов неаддитивных взаимодействий в термодинамические свойства как поправок к соответствующим свойствам, найденным с использованием парных функций распределения, «невозмущенных» неаддитивными взаимодействиями.

При проведенні молекулярно-динамічних «експериментів» нами були розраховані не тільки вклади неаддитивних трехдипольних взаємодій $(DDD)_3$, але також вклади старших мультиполей – диполь-диполь-квадруполь $(DDQ)_3$, диполь-квадруполь-квадруполь $(DQQ)_3$, квадратуполь-квадруполь-квадруполь $(QQQ)_3$ диполь-диполь-диполь $(DDDD)_4$, в конфігураційну внутрішню енергію u і в тиск P . Відповідний аналіз показав, що хоча вклади старших мультиполей не являються пренебрежимо малими по порівнянню з трехдипольними вкладками, але сумарні вклади $(DDQ)_3$, $(DQQ)_3$, і $(QQQ)_3$ во внутрішню конфігураційну енергію і в тиск близькі по знаку величині відповідних вкладок $(DDDD)_4$. Тому во багатьох випадках можливо обмежитися урахуванням тільки вкладок трехдипольних взаємодій $(DDD)_3$. Помилка при цьому може скласти величину близько 4%.

Результати визначення величин, характеризують кінетичні (транспортні) властивості представлені в таблицях 6 і 7, а також на рисунку 4.

IV. ВИВОДИ

1. Метод молекулярної динаміки представляє собою ефективний метод вивчення надмолекулярної структури і динаміки частинок (рівноважні і часові функції розподілу, середні координаційні числа), фізико-хімічних і теплофізичних характеристик простих дисперсійних серед (внутрішньої енергії, тиску, коефіцієнтів дифузії, в'язкості, теплопровідності, ізотопного розподілу і т.п.).

Таблиця 4 – Вклад неаддитивних трехдипольних взаємодій в конфігураційну внутрішню енергію сумішей

Смісь	Парний потенціал	X_4	ν , см ³ /моль	Т, К	u , кДж/кг,	
					Парно-аддитивне наближення	С урахуванням трехдипольних неаддитивних взаємодій
Kr-Ar	(12-6) Леннарда-Джонса	0,50	33,3	114,0±1,8	- 106,84±0,38	-100,7±0,4
		0,75	33,3	111,9±2,3	- 104,47±0,41	- 98,1±0,4
		0,50	40,0	116,8±2,2	- 89,79±0,42	- 85,0±0,4
Xe-Ar	(12-6) Леннарда-Джонса	0,25	37,5	146,3±3,8	- 100,87±0,77	- 95,3±0,8
		0,50	37,5	140,2±2,7	- 101,96±0,37	- 95,6±0,4
		0,75	37,5	138,4±3,2	- 107,90±0,35	-100,0±0,4
		0,50	40,0	149,2±3,0	- 85,39±0,45	- 80,3±0,4
Kr-Ar	Бобетика-Баркера	0,25	33,3	111,6±1,8	-116,64±0,36	-111,3±0,4
		0,50	33,3	111,9±1,8	- 110,37±0,34	-104,7±0,4
		0,75	33,3	109,4±2,5	- 107,72±0,40	-101,6±0,4
		0,50	40,0	119,2±1,5	- 93,67±0,23	- 89,1±0,3

Таблиця 5 – Значення перших координаційних чисел $z_{\alpha\beta}$ бінарних сумішей, знайдені методом молекулярної динаміки

Смісь	Мольне вміщення першого компонента	ν , см ³ /моль	Т, К	$z_{\alpha\beta}$		
				z_{11}	z_{12}	z_{22}
Kr-Ar	0,25	33,3	114,5±1,6	6,58	8,06	6,72
	0,50	33,3	114,0±1,8	7,53	7,05	5,06
	0,75	33,3	111,9±2,3	8,3	6,27	4,17
Xe-Ar	0,25	37,5	146,3±3,8	4,91	10,62	8,46
	0,50	37,5	140,2±2,7	7,23	8,04	3,90
	0,75	37,5	138,4±3,2	9,13	4,29	6,29
	0,50	45,5	149,2±3,2	8,45	7,77	3,92
Ar-N ₂	0,25	38,8	74,1±1,2	3,16	6,94	6,30
	0,50	38,8	71,8±1,8	5,45	6,36	6,27
	0,75	38,8	73,7±1,7	6,42	5,52	6,26
	0,50	31,7	85,7±1,3	5,97	8,03	5,41
O ₂ -N ₂	0,18	38,8	72,7±1,1	3,84	8,4	10,93
	0,82	38,8	73,7±1,7	9,31	2,58	1,59
	0,50	31,1	84,2±1,2	6,61	6,97	6,19

Таблиця 6 – Значения функций $K \equiv 4m^2 \Delta \gamma / \pi k^2 T^2$ для расчета поправки к коэффициенту самодиффузии плотного аргона на обрыв парного потенциала при $r^* \geq r_{\max}^*$

Радиус обрыва; $r_{\max}^* = r_{\max} / \sigma$	$10^{-5} K (\text{см}^2/\text{с})^{-2}$			
	87,5К 1,439 г/см ³	97К 1,339 г/см ³	162К 1,142 г/см ³	248К 1,142 г/см ³
1,50	- 297	- 229	- 73,9	- 32,2
1,80	- 170	- 115	- 32,8	- 14,0
2,00	- 106	- 61,8	- 15,6	- 6,65
2,25	- 24,8	- 18,8	- 5,74	- 2,45

Таблиця 7 – Расчетные и экспериментальные значения коэффициента самодиффузии аргона ($D^* = D(\varepsilon \sigma^2 / m)^{-1/2}$)

ρ^* I	T*	Парный потенциал	D*		Эксперимент (аргон)*
			Расчет		
			Парно-аддит. приближение	учет неаддитивности	
0,671	1,1*	Л-Д	0,100	ОДП	
0,671	1,42	Л-Д	0,142	0,153	
0,796	1,17	Л-Д	n ОТО	0,077	- - - - -
0,786	1,31	Л-Д	0,076	0,078	
0,791	0,835	Б-Б	0,039	0,045	0,054[292] ($\rho^*=0,793$)
0,811	0,801	Л-Д	0,045	—	0,045[292] (T*=0,751)
0,836	0,726	Б-Б	0,021	0,028	0,029[294] (T*=0,706)
0,737	0,851	Л-Д	0,054	-	

*) Определение плотности аргона, соответствующей температуре и давлению, для которых приведены опытные данные по самодиффузии [12, 13] осуществлено по уравнению состояния [14].

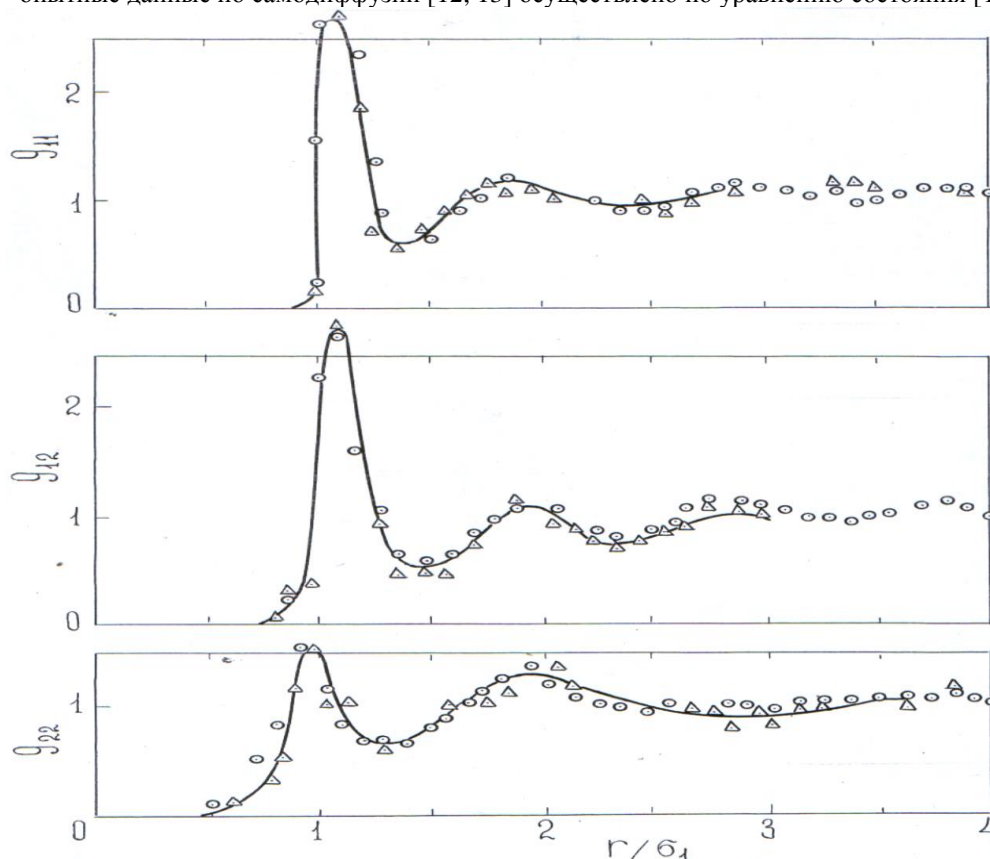


Рисунок 1 - Функции $g_{\alpha\beta}$ системы Хе-Ар ($37,5 \text{ см}^3/\text{моль}$; $x = 0,50$, потенциал (12-6) Леннарда-Джонса): \oplus - парно-аддитивное приближение (141,1 К); Δ - с учетом неаддитивных взаимодействий (139,4 К).

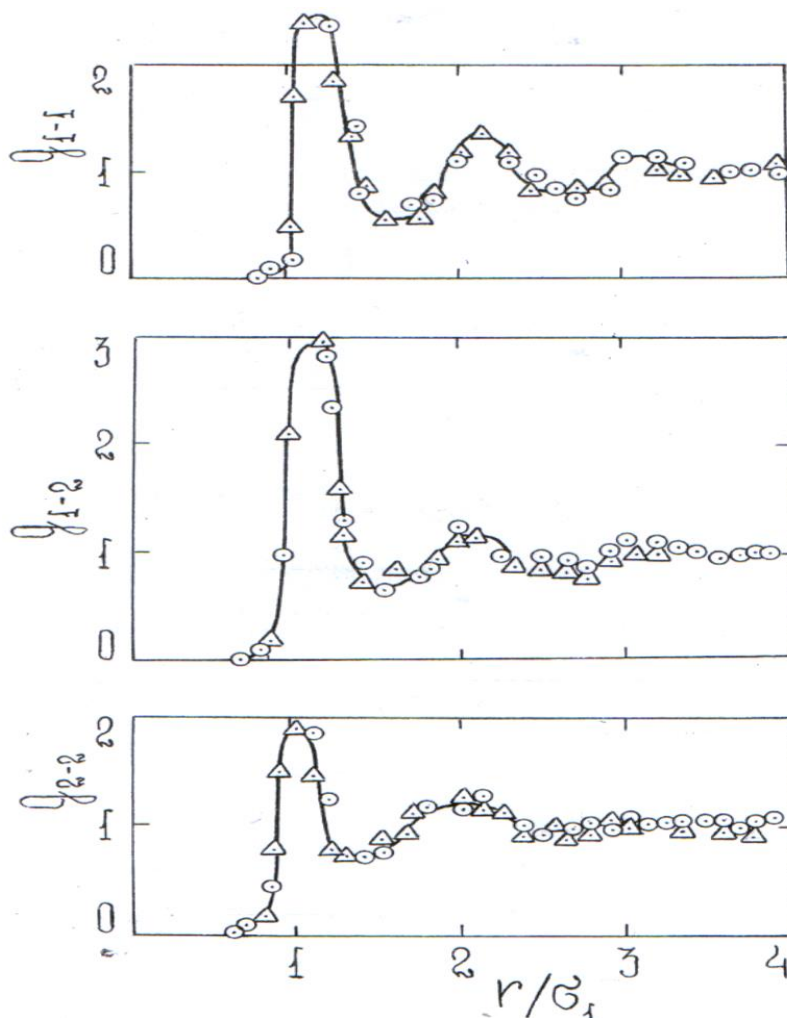


Рисунок 2 – Функции $g_{\alpha\beta}$, найденные методом молекулярной динамики для системы Kr-Ar ($33.3 \text{ см}^3/\text{моль}$; $x = 0.50$, парный потенциал (12-6)): \oplus - парно-аддитивное приближение (111,1 К); Δ - с учетом неаддитивных трехчастичных сил (115,6 К).

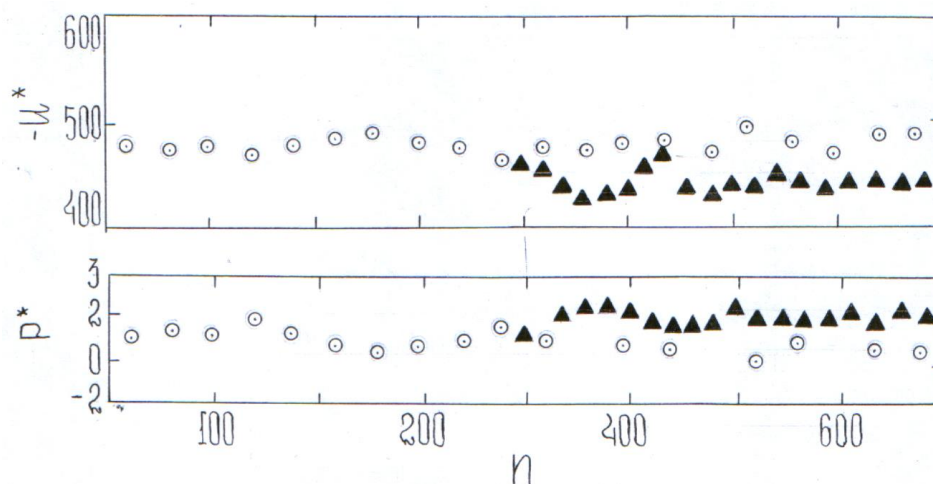


Рисунок 3 – Изменение приведенных внутренней конфигурации энергии (U^*) и давления (P^*) в процессе молекулярно-динамического моделирования смеси Kr-Ar ($33.3 \text{ см}^3/\text{моль}$; $x_1 = 0.50$, 115,4 К): \oplus - парно-аддитивное приближение; Δ - с учетом неаддитивных трехчастичных взаимодействий

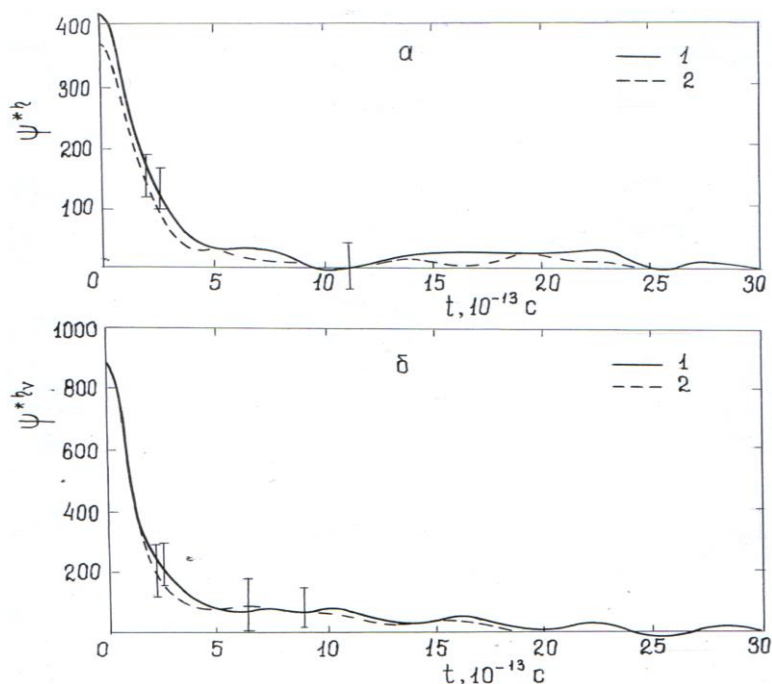


Рисунок 4 - Временные корреляционные функции, соответствующие коэффициенту сдвиговой вязкости $\Psi^{*\eta}$ (а) и коэффициенту объемной вязкости $\Psi^{*\eta\nu}$ (б) для системы частиц, взаимодействующих согласно парному потенциалу Бобетика-Баркера, $\rho^* = 0,836$; $T^* = 0,901$: 1 – парно-аддитивное приближение; 2 – с учетом неаддитивных трехдипольных взаимодействий

2. При осуществлении молекулярно-динамических «экспериментов» приемлемая точность результатов обеспечивается в рамках парно-аддитивного приближения с использованием простого парного потенциала межмолекулярного взаимодействия Леннарда-Джонса (12-6), который можно в данном случае рассматривать как «эффективный» парный потенциал, косвенным образом учитывающий роль неаддитивных многочастичных эфф. эффектов.

3. Для получения более точных результатов или для определения вкладов неаддитивных взаимодействий в характеристики структуры, динамики частиц и в макроскопические свойства достаточно принимать во внимание только неаддитивные трехдипольные силы взаимодействия, поскольку вклады взаимодействия старших мультиполей в значительной степени взаимно компенсируют друг друга.

4. Дальнейшее развитие данного направления следует направить на изучение сложномолекулярных дисперсионных сред, в частности, анизотропных жидких систем и жидких кристаллов, а также тонких пленок и адсорбированных слоев.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Цыкало А.Л., Чапский Е.А.** Метод молекулярной динамики - уникальный инструмент нанотехнологий и физики наночастиц. Актуальные проблемы энергетики и экологии. Збірник наукових праць XIV Міжнародної науково-технічної конференції. Одеса, 21-23 вересня 2011 р. с. 142-143.
2. **Цыкало А.Л.** Молекулярная динамика дисперсных систем. 1. Простые дисперсионные сре-

ды. Холодильная техника и технология. 2013, № 1 (141), с. 57-65.

3. **Mac-Donald J.R.** – Mol. Phys. 1972, v. 23, N 1, p. 41-58.

4. **Евсеев А.М., Человский А.В.** Вестник МГУ. Химия, 1971, т. 12, с. 279 – 284.

5. **Евсеев А.М., Человский А.В., Мисюрин Г.П.** Журнал физической химии. 1973, т. 43, № 7, с. 1667-1671.

6. **Barker J.A., Watts R.O., Lee J.K. et. al.** J. Chem. Phys., 1974, v.61, № 8, p.3081-3089.

7. **Barker J.A., Fisher R.A., Watts R.O.** Mol. Phys., 1971, v.21, № 4, p.657-673.

8. **Stogryn D.E.** J. Chem. Phys., 1968, v. 48, № 10, 4474-4503.

9. **Цыкало А.Л., Концов М.М.** Журнал технической физики, 1977, т.47, № 12, с. 2601-2607.

10. **Фишер И. З.** Статистическая теория жидкостей. - М.: Физматгиз, 1961, 280 с.

11. **Verlet L.** Phys. Rev., 1967, v. 159, Ser. 2, № 1, p. 98-103.

12. **Naghizaden N., Rice S.A.** J. Chem. Phys., 1962, v. 36, № 10, p. 2710-2720.

13. **Cini-Castagnoli G., Ricci F. P.** Nuovo Cimento, 1960, v. 15, № 5, p. 795-805.

14. **Рабинович В.А., Вассерман А.А., Недоступ В.И., Векслер Л. С.** Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона. – М.: Изд. стандартов, 1976. – 636 с

15. **Гиршфельдер Дж., Кергисс Р., Берд Ч.** Молекулярная теория газов и жидкостей. –М.: ил., 1961. – 929 с.

Получена в редакции 13.05.2013, принята к печати 04.06.2013