

## РАСЧЕТЫ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ В ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ ПАР - ЖИДКОСТЬ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

<sup>1,2</sup>Харламов Г.В.

<sup>1</sup>Сибирский государственный университет телекоммуникаций и информатики, Новосибирск

<sup>2</sup>Сибирский государственный университет путей сообщения, Новосибирск

Метод молекулярной динамики давно применяется для расчетов коэффициентов переноса в жидкостях и плотных газах. При выполнении необходимых условий метод молекулярной динамики позволяет не только получать результаты близкие к экспериментальным данным, но и устанавливать универсальные зависимости коэффициентов переноса от параметров системы (плотности и температуры).

В наших работах [1–6] проведены расчеты коэффициентов самодиффузии и диффузии в системе молекул Леннард-Джонса в широком интервале плотности и температуры. Плотность системы менялась от значений, соответствующих разреженному газу, до значений очень плотной жидкости. Температура изменялась от значений много ниже критической до значений, соответствующих сверхкритической жидкости. При некоторых параметрах системы наблюдалось сосуществование двух фаз – пара и жидкости. При этом при малой плотности системы и низких температурах образовывались нанок капли жидкости в паре в результате гомогенной нуклеации. В плотных системах наблюдалось образование пузырьков и полостей пара в жидкости. Для средней плотности системы наблюдалось расслаивание системы на слои жидкости и пара. Появление двухфазной среды в системе приводило к сильному снижению коэффициентов самодиффузии и диффузии примеси.

В настоящей работе рассчитывались коэффициенты самодиффузии атомов аргона и коэффициенты диффузии примеси атомов криптона в аргоне в широком диапазоне плотности и температуры системы. Методика расчетов описана в наших предыдущих работах [1, 2]. Использовался модифицированный потенциал Леннард-Джонса. Число частиц в ячейке изменялось от 3000 до 30000 в зависимости от плотности системы. В бинарной системе доля частиц примеси составляла 1% от всего числа частиц.

Использовались приведенные безразмерные физические величины: приведенное расстояние  $r = r_d / \sigma_1$ , приведенное время  $t = t_d / \sigma_1 (\varepsilon_1 / m_1)^{1/2}$ , приведенная плотность  $\rho = \rho_d \sigma_1^3$ , приведенная температура  $T = k T_d / \varepsilon_1$  и приведенная энергия  $U = U_d / \varepsilon_1$ .  $m_1$  – масса молекулы аргона. Нижний индекс  $d$  обозначает размерные переменные.

Рассчитывались безразмерные приведенные коэффициенты диффузии аргона  $D_{md} / D_0$  и криптона в аргоне  $D_{m1} / D_{12}$ . Здесь  $D_0$  и  $D_{12}$  – коэффициенты диффузии Чепмена – Энскога для разреженного газа [7].

Расчеты показали, что в области разреженных газов безразмерные приведенные коэффициенты близки к единице. По мере возрастания плотности в системе в области параметров, при которых система остается однородной (однофазной), приведенные коэффициенты самодиффузии и диффузии уменьшаются, но не зависят от температуры вплоть до плотности очень плотного газа ( $\rho = 0.6$ ). При появлении нанок капель жидкости в газообразном аргоне почти все атомы примеси криптона оказываются захваченными этими капельками, что приводит к уменьшению их коэффициента диффузии.

В плотных системах – жидкостях – наблюдается зависимость приведенного коэффициента от температуры. На рис. 1 приведены зависимости рассчитанных коэффициентов самодиффузии аргона, разделенных на температуру, от температуры при различной плотности системы. На рисунке видно, что для жидкостей  $\rho = 0.78–0.888$  зависимость коэффициента самодиффузии от температуры близка к линейной. Похожая картина наблюдается и для коэффициентов диффузии атомов криптона в жидком аргоне [3, 4].

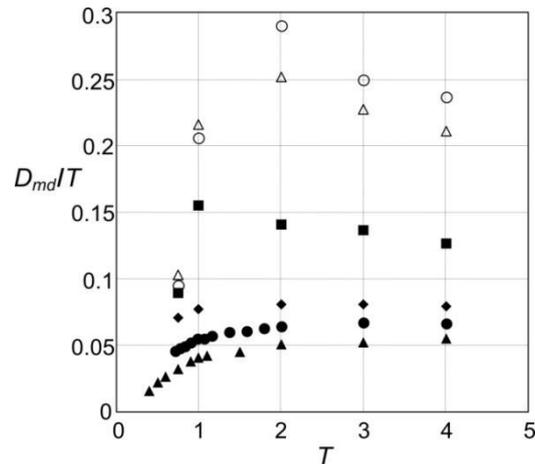


Рис. 1. Результаты молекулярно-динамических расчетов коэффициентов самодиффузии атомов аргона  $D_{md}/T$  от температуры при различной плотности системы:  $\rho = 0.4$  ( $\circ$ ),  $0.437$  ( $\Delta$ ),  $0.61$  ( $\blacksquare$ ),  $0.78$  ( $\blacklozenge$ ),  $0.84$  ( $\bullet$ ),  $0.888$  ( $\blacktriangle$ )

Это говорит о том, что в газах и жидкостях проявляются различные механизмы диффузии. В газах (разреженных и плотных) наблюдается «столкновительный» механизм, при котором релаксация скорости молекул происходит в результате парных столкновений. В жидкостях проявляется коллективный механизм, в результате которого молекулы движутся в жидкости вместе со своим окружением, при этом релаксация скорости определяется релаксацией импульса окружающих молекулу частиц. Этот механизм не связан с прыжками молекул из одного квазистационарного состояния в другое. Результаты расчетов коэффициентов диффузии сравнивались с экспериментальными данными по самодиффузии в разреженном и плотном газообразном аргоне, а также диффузии криптона в жидком аргоне. Всюду получено хорошее согласие.

В работе показано, что метод молекулярной динамики можно применять для расчетов коэффициентов диффузии не только в плотных молекулярных системах, но и в двухфазных системах пар – жидкость, и даже в разреженных газах. Таким образом, можно рассчитывать образование нанок капель в газах [8], флуктуации плотности, импульса и энергии в разреженном газе [9], и даже свето - индуцированный дрейф в разреженном газе [10].

1. Жилкин С.В., Харламов Г.В. Исследование диффузии леннард-джонсовских частиц в условиях фазового перехода методом молекулярной динамики // Оптика атмосферы и океана. 2015. Т. 28. № 2. С. 138–142.
2. Kharlamov G. V. and Zhilkin S. V. Molecular Dynamics Simulation of the Molecular Diffusion in Gases and Liquids // Engineering Letters. 2017. V. 25. N 2. P. 222–227.
3. Kharlamov G. V. and Zhilkin S. V. The molecular dynamics simulation of self-diffusion in gases and liquids // Journal of Physics: Conference Series. 2017. V. 899. 052009.
4. Kharlamov G. V. About diffusion mechanisms in gases and liquids from data of molecular dynamics simulation // Journal of Physics: Conference Series. 2018. V. 1105. 012152.
5. Kharlamov G.V. Molecular diffusion in gases and liquids. Journal of Physics: Conference Series. 2021. V. 2119. 012122.
6. Kharlamov G.V. Simulating diffusion in the conditions of vapor – liquid phase transition by the molecular dynamics method. Journal of Physics: Conference Series. 2021. V. 2057. 012114.
7. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Ч. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Издательство иностранной литературы. – 1954. – 929 с.
8. Харламов Г.В., Онищук А.А., Пуртов П.А., Восель С.В., Болеста А.В. Расчеты поверхностного натяжения малых капель методом молекулярной динамики // Оптика атмосферы и океана. 2008. Т. 21. № 9. С. 784–788.
9. Kharlamov G.V., Rudyak V.Ya. The equilibrium fluctuations in small open systems // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. 2004. V. 340. № 1-3. P. 257–264.
10. Gel'mukhanov F.Kh., Kharlamov G.V., Rautian S.G. Spectral profiles of signals in light-induced drift and light-induced diffusive pulling effects // Optics Communications. 1992. V. 94. № 6. P. 521–524.