МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАССЫ ПРОСТЫХ ЧАСТИЦ НА САМОДИФФУЗИЮ В БИНАРНОЙ СМЕСИ

Пестряев Е.М.
Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа

Пестряев Е.М.
Уфимский государственный нефтяной технический университет

Теории вязкости и коэффициента самодиффузии (КСД) в простых жидкостях начали разрабатываться почти полвека назад [1] и в настоящее время их насчитывается более десятка [2], что говорит об ограниченной применимости и незавершенности любой из них. Каждая теория имеет свой набор параметров описания микро- и макроструктуры вещества, но большинство из них являются активационными и имеют общий параметр – предэкспоненциальный множитель D_0, характеризующий динамику молекулы при взаимодействии ее с первой координационной сферой – клеткой [3, 4]. Например, в простейшей активационной теории Френкеля температурная зависимость КСД определяется энергией активации E_D, длиной элементарного прыжка молекулы δ и периодом ее колебаний в клетке τ_C:

$$D = D_0 \exp\left(-E_D / k_B T\right), \quad D_0 = \frac{\delta^2}{6 \cdot \tau_C} \qquad (1)$$

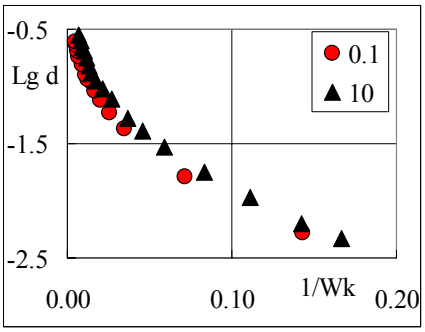

Рис. 1. Зависимость приведенных КСД от обратной температуры для частиц массой 0.1 и 10 в смеси с частицами массой 1 при их мольн.

В натурном эксперименте легко получить значение D_0, но весьма сложно выяснить определяющие его микроскопические причины. В связи с этим в [5] методом молекулярной динамики (МД) была исследована зависимость D_0 от массы m частиц модельной жидкой системы. Выяснилось, что в трех порядках изменения массы $D_0 \propto m^{-0.5}$. Поскольку кроме массы никакие другие параметры модели не менялись, то в первом приближении можно было предположить, что δ также было неизменным, поскольку во всех теориях КСД [2, 3, 6] оно определяется не подвижностью частиц, а размером возникающей по соседству вакансии. То есть масса частицы меняет только период ее колебаний в потенциальной яме $\varepsilon(r)$, которая возникает вследствие взаимодействия с молекулярной клеткой и, следовательно, D_0 определяется изменением массы:

$$D_0 = \frac{\delta^2}{6} \cdot \frac{1}{\tau_C} = \frac{\delta^2}{6} \cdot \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \propto m^{-0.5}, \qquad k = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial r^2} \cdot \qquad (2)$$

В продолжение этого вывода в настоящей работе сделана попытка методом МД исследовать взаимодействие диффундирующей частицы с клеткой. Для этой цели систематически менялся состав клетки путем исследования зависимости парциальных КСД от концентрации тяжелых частиц в среде легких. Масса тяжелых частиц в 100 раз больше массы легких, диаметры и энергия взаимодействия всех частиц одинаковы и определяются потенциалом Леннард-Джонса [4, 5, 7].

В связи с неизменностью заложенных в систему энергетических взаимодействий с концентрацией, можно предположить и неизменность E_D с изменением массы. Эта неизменность подтверждается двумя почти накладывающимися аррениусовскими зависимостями рис. 1 для приведенного КСД d, определяемого формулой

$$Lg\, d = Lg\left(D\sqrt{m}\right) = Lg\left(\frac{\delta^2}{6}\frac{1}{2\pi}\sqrt{k}\right) - \frac{E_D}{k_B}\frac{1}{T} = Lg\left(\frac{\delta^2}{12\pi}\sqrt{k}\right) - \frac{3E_D}{2}\frac{1}{W_k}, \quad W_k = \frac{3}{2}k_B T. \quad (3)$$

Здесь W_k – кинетическая энергия частиц, МД-аналог абсолютной температуры T. d, отличающийся от исходного D умножением на $m^{0.5}$, сдвигает кривые по вертикали и позволяет практически наложить их, тогда как в исходном виде они отстоят друг от друга на десятичный порядок, т.к. относятся к частицам массой 0.1 и 10, находящимся в растворе частиц с массой 1 при мольной концентрации последних 0.68. Наиболее вероятным в этой системе является уменьшение для тяжелых частиц величины элементарного скачка δ. Неполное наложение кривых на рис. 1 является первым свидетельством зависимости δ от массы.

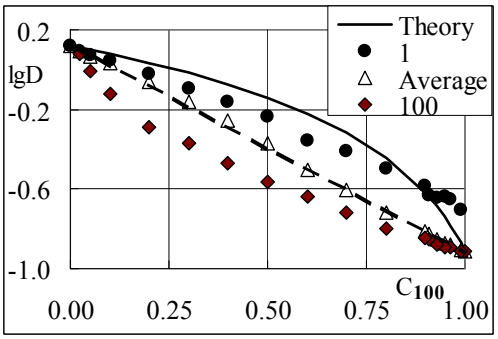

Рис. 2. Зависимости различных КСД в смеси легких (масса 1) и тяжелых (масса 100) частиц одинакового размера от мольной кониентраиии тяжелых.

На рис. 2 в полулогарифмических координатах приведены зависимости четырех КСД от мольной концентрации тяжелых частиц в жидкости легких – C_{100}. Эти кривые относятся (согласно обозначениям у символов и в порядке расположения кривых снизу – вверх): КСД тяжелых частиц (100), средневзвешенный КСД тяжелых и легких частиц (Average), КСД легких частиц (1) и теоретический КСД (Theory). Средневзвешенный КСД отражает свойства бинарной смеси, измеряемые в большинстве натурных экспериментов, и получен по формуле [1]

$$D_{Average} = D_1(C_{100}) \cdot (1 - C_{100}) + D_{100}(C_{100}) \cdot C_{100} \quad (4)$$

Теоретический КСД получен по простой аддитивной формуле, предполагающей неизменность свойств смешиваемых частиц и дающий линейную зависимость КСД смеси в линейных координатах:

$$D_{Theory} = D_1(0) \cdot (1 - C_{100}) + D_{100}(1) \cdot C_{100} \quad (5)$$

Наиболее информативными на рис. 2 являются не сами зависимости, а их соотношение на правом и левом концах графиков, то есть в пределе убывающе малых количеств тяжелых и легких частиц, соответственно. На левом конце парциальные КСД обоих типов частиц практически сливаются, то есть тяжелая частица имеет такое же δ, как и легкая. На правом конце парциальные КСД различаются практически вдвое, как и в большей части всего диапазона концентраций, в основном за счет практически линейного уменьшения $D_1(C_{100})$ в координатах рис. 2. Легкая частица, имея в первой координационной сфере только тяжелые частицы, тем не менее, характеризуется удвоенным парциальным КСД. Следовательно, дополнительно к различию масс необходимо предположить различие в длине элементарного скачка, что согласно формуле (2) объяснит оставшееся различие парциальных КСД. Из того факта рис. 2, что теоретическая кривая лежит выше обоих парциальных КСД, вытекает вывод, что тяжелые частицы уже при малой их концентрации их (10%) уменьшают подвижность в пределах не только своей первой координационной сферы. То есть образование дырки вблизи любой частицы смеси сильно кооперативный процесс, требующий перегруппировки нескольких координационных сфер прыгающей частицы.

Литература

1. *Hill Nora E*. Mutual viscosity and diffusion in liquid mixtures. // Proc. Phys. Soc., 1955, v.68, №13, p.209–212.
2. *Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф.* Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. // Казань: Изд. Казанского госуниверс., 1987. – 224 с.
3. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. – 592 с.
4. *Пестряев Е.М.* О времени контакта частиц в конденсированной среде. // Доклады Академии наук, 2001, т. 379, № 1. – С. 77 – 79.
5. *Пестряев Е.М.* МД исследование влияния массы простых частиц на самодиффузию. // Сб. ст. IV Всеросс. Научн. internet-конференция "Компьют. и матем. моделиров. в естеств. и техн. науках", вып. 15. / Под ред. Арзамасцева А.А. – Тамбов: ИМФИ ТГУ, 2002. – С. 41–44.
6. *Голиков Б.И., Чалых А.Е.* Распределение дырок свободного объема по размерам и диффузия молекул. // Докл. АН СССР, 1979, т.248, №4, с. 902-906.
7. *Хеерман Д. В.* Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. Пер. с англ. / Под ред. С.А. Ахманова. // М: Наука.– 1990. – 176 с.