

УДК 533

С.А. Филько<sup>1</sup>, И.Н. Филько<sup>2</sup><sup>1</sup>Жетысуский государственный университет им. И. Жансугурова, Талдыкорган, Казахстан<sup>2</sup>Международный университет информационных технологий, г. Алматы, Казахстан

### КОНДЕНСАЦИЯ ОДНОМЕРНОГО ГАЗА

**Аннотация.** В статье методами молекулярной динамики изучается процесс конденсации одномерного газа, который моделируется линейной цепочкой упругих частиц, расположенной между стенками, которые взаимодействуют на основе потенциала Леннарда – Джонса. Все молекулы в начальный момент времени равномерно распределены и имеют одинаковую кинетическую энергию, направления их скоростей равномерно – случайны. Приток энергии моделируется через одну стенку, отдача энергии – через другую стенку. Изучен процесс формирования общего стабильного кластера из всех молекул.

**Ключевые слова:** одномерный газ, стабильный кластер, конденсация.

В настоящее время изучение и управление процессом конденсации – задача, имеющая большой научный и практический интерес. Однако в микромире непосредственное наблюдение исследуемых явлений практически невозможно, так же как и применение континуальных моделей, поэтому для изучения микро- и наномасштабных явлений пользуются методом молекулярной динамики, в котором численно интегрируются уравнения движения каждой молекулы и определяются ее положение и скорость в последовательные моменты времени. Поскольку ограниченные возможности ЭВМ не позволяют проследить траектории всех молекул, расчеты проводят для сравнительно небольшого набора модельных частиц [1-4].

Как известно, процесс конденсации зародышей и рост новой фазы вещества не может быть проведен с количественной точностью в рамках единой теории. Это объясняется тем, что процессы при конденсации имеют вероятностный характер, вклад всех факторов досконально не изучен и с трудом поддается алгоритмизации. Поэтому полученные результаты и оценки обычно бывают приблизительными.

Однако некоторые задачи допускают точное описание кинетики конден-

сации даже для огромного (порядка  $10^{23}$ ) числа молекул. Одна из них предлагается в данной работе.

Молекулы одномерного газа моделируются линейной цепочкой  $N$  упругих частиц, расположенной между стенками. Все молекулы в начальный момент времени равномерно распределены и имеют одинаковую кинетическую энергию  $a$ , направления их скоростей (знак проекции скорости на ось цепочки) равномерно-случайны. Столкновения между частицами рассчитываются на основе потенциала Леннарда – Джонса

$$U(r) = \alpha \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right],$$

где  $a$  – постоянная, характеризующая свойства взаимодействующих молекул,  $r$  – расстояние между молекулами,  $r_0$  – молекулярный радиус.

Расстояния между соседними молекулами и между крайними молекулами и стенками в начальный момент времени одинаковы и равны  $l_0$ . Приток энергии через правую стенку моделируется увеличением кинетической энергии соударяющейся со стенкой молекулы на 10%, а отдача энергии через левую стенку моделируется потерей 30% кинетической при соударении с этой стенкой. Теплообмен со стенками происходит, если расстояние между частицей и стенкой не

превышает величины  $r_0$ , при этом энергия частицы линейно возрастает с течением времени на 10 % (возле правой стенки) либо линейно убывает на 30 % (возле левой стенки).

Будем предполагать, что если пара молекул сблизилась до расстояния  $2r_0$  между центрами имея одинаковые скорости, то образуется устойчивый димер. Если таких близкорасположенных частиц с равными скоростями несколько, то образуется стабильный кластер.

**Цель работы:** Изучить кинетику конденсации, возможность появления стабильных кластеров, рассчитать распределение частиц в системе и их энергии в различные моменты времени.

### Не взаимодействующие на расстоянии частицы

Сначала рассмотрим более простую задачу: упругое взаимодействие *точечных* тел, которые на расстоянии *не* взаимодействуют.

Пусть два точечных тела равных масс движутся вдоль одной прямой навстречу друг другу со скоростями  $v$  (первое тело) и  $u$  (второе) и упруго сталкиваются друг с другом. Из законов сохранения энергии и импульса следует, что после столкновения тела «обменяются» импульсами и энергиями: первое будет двигаться со скоростью  $u$ , а второе – со скоростью  $v$ . Поскольку тела имеют равные массы, они не различимы. Это позволяет ввести в рассмотрение модельные точечные «квазичастицы», имеющие такие же массы и скорости как данные тела, но способные свободно «проходить» друг сквозь друга.

Использование квазичастиц позволяет легко моделировать упругие взаимодействия и строить графики движения, не прибегая к расчетам по законам сохранения. При моделировании квазичастицами одномерного движения системы  $N$  упругих точечных тел квазичастицы многократно «проходят» друг сквозь друга, а реальные тела сохраняют постоянную упорядоченность по возрастанию координат и только меняют направления скоростей на противоположные

при столкновениях, но в целом набор графиков движения  $N$  квазичастиц совпадает с набором графиков движения  $N$  упругих тел.

Пусть между горячей и холодной стенками по прямой движется частица массой  $m$  с начальной скоростью  $V_0$ , направленной к горячей стенке. Расстояние между стенками равно  $L$ . Проследим дальнейшее движение частицы при условии, что кинетическая энергия при ударе о горячую стенку возрастает на 10%, а отдача энергии через холодную стенку моделируется потерей 30% энергии.

В начальный момент энергия частицы равна  $E_0 = \frac{1}{2}mv_0^2$ . При первом ударе о горячую стенку энергия станет равна  $E_1=1.1 \cdot E_0$ , а скорость частицы  $v_1=v_0 \cdot (1.1)^{1/2}$ . При следующем ударе о холодную стенку энергия тела уменьшится и будет равна  $E_2=0.7 \cdot E_1=0.77 \cdot E_0$ , а его скорость  $v_2=v_0 \cdot (0.77)^{1/2}$ .

Через  $2n$  ударов о стенки энергия и скорость уменьшатся до величин

$$E_{2n} = (0.77)^n \cdot E_0, \quad (1)$$

$$v_{2n} = (\sqrt{0.77})^n \cdot v_0.$$

На рисунке 1 представлен график движения этой частицы. Углы  $\beta_i$ , которые график составляет с осью  $X$ , характеризуют скорость:  $ctg\beta_1=v_1$ ,  $ctg\beta_2=v_2$ . Очевидно, угол  $\beta_i$  после каждой пары столкновений о стенки растет.

Пусть между горячей и холодной стенками по одной прямой движутся два одинаковых упругих *точечных* тела; их начальные скорости одинаковы по величине и направлению и равны  $V_0$ . Расстояние между телами в начальный момент равно  $l_0$ , а расстояние между стенками равно  $L$ . Заменим тела на квазичастицы, и проследим их движение.

Так как квазичастицы при столкновениях «проходят» друг сквозь друга, график движения второй квазичастицы отличается от графика первой только сдвигом вдоль оси времени (рисунок 2). Заметим, что интервалы времени между

двумя последовательными ударами квази-частиц о стенку ( $Dt$ ) одинаковы.

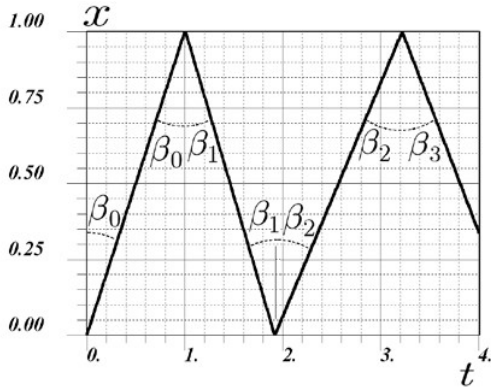


Рисунок 1. – График движения частицы между стенками (в условных единицах длины и времени).

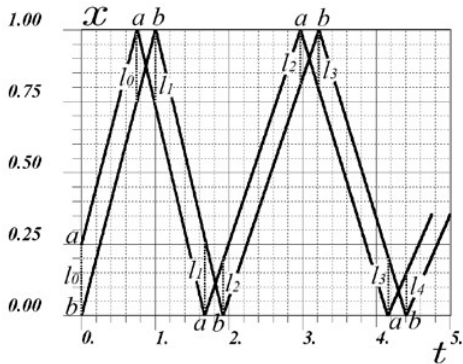


Рисунок 2 – Графики движения двух квазичастиц, у которых начальные скорости направлены в одну сторону и равны по модулю (в условных единицах длины и времени).

Индекс «a» относится к первой квазичастице, индекс «b» – ко второй.

Когда первая квазичастица коснулась горячей стенки, вторая была от нее на расстоянии  $l_0$ . После удара о горячую стенку скорость первой квазичастицы возросла, и, пока вторая преодолевала расстояние  $l_0$ , первая успела уйти на

$$l_1 = v_1 \cdot l_0 / v_0 = l_0 \cdot (1.1)^{1/2}.$$

После удара о холодную стенку расстояние между квазичастицами стало равно  $l_2 = v_2 \cdot l_0 / v_0 = l_0 \cdot (0.77)^{1/2}$  и т.д. Через  $2n$  ударов о стенки расстояние между квазичастицами станет равным

$$l_{2n} = (\sqrt{0.77})^n \cdot l_0. \quad (2)$$

Это расстояние стремится к нулю, как и расстояние между телами, которые квазичастицы представляют.

При движении нескольких квази-частиц, которые в начальный момент двигаются в одном направлении, будет уменьшаться согласно формуле (2) ширина всей цепочки квазичастиц. Их скорости одинаковы, когда цепочка движется между стенками, и последовательно меняются (в  $\sqrt{1.1}$  или  $\sqrt{0.7}$  раз), когда цепочка сталкивается со стенкой.

В задаче не взаимодействующих на расстоянии точечных тел можно сделать следующий вывод. Частицы сгруппируются в две цепочки – два метастабильных кластера: один кластер из тех, которые в начальный момент двигались вправо, и второй – из тех, которые двигались влево. Величины скоростей каждой цепочки и ее длина уменьшаются по экспоненциальному закону. При столкновении правого кластера с горячей стенкой энергия всех частиц в нем последовательно повышается, затем он движется влево и сталкивается со вторым кластером. После обмена энергиями левый отправляется обратно влево, и в столкновении с левой стенкой его температура падает, а правый кластер снова получает порцию энергии от правой стенки.

Следовательно, в системе происходят колебания температуры на фоне общего уменьшения температуры, период которых, равен времени движения кластеров от одной их встречи со стенкой до другой. Этот период растет по мере уменьшения его скоростей кластеров.

### Взаимодействие в соответствии с потенциалом Леннарда-Джонса

Рассмотрим теперь одинаковые модельные частицы, взаимодействие которых происходит на основе потенциала Леннарда-Джонса:

$$U(r) = \alpha \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right]. \quad (3)$$

Введем безразмерные координаты  $x = r / r_0$ , и безразмерную энергию  $\tilde{U}(x) = U(r) / \alpha$ , тогда потенциал (3) преобразуется к виду:

$$\tilde{U}(x) = \left( \frac{1}{x^{12}} - \frac{1}{x^6} \right). \quad (4)$$

Потенциал (4) достигает минимума  $\tilde{U}_{\min} \approx -0.25$  в точке  $x_{\min} = \sqrt[6]{2} \approx 1.122462$ . В этой же точке сила взаимодействия частиц обращается в ноль. Безразмерная масса равна единице, а безразмерная единица скорости равна  $\sqrt{2a}$ .

Упругое столкновение пары частиц, взаимодействующих согласно потенциалу (4), иллюстрирует рисунок 3, на котором показаны графики движения двух частиц. Они сблизилась по «закругленной» траектории до расстояния порядка 0.9 (безразмерных единиц) и затем разошлись. При расстояниях  $|\Delta x| > 2.5$ , траектории практически прямые, поскольку силы Ван-дер-Ваальса очень слабые. Поэтому для ускорения расчетов при больших расстояниях потенциал будем полагать равным нулю.

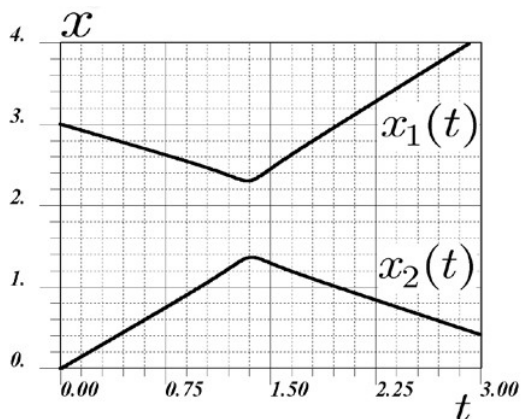


Рисунок 3 – Графики движения  $x_1(t), x_2(t)$  двух частиц одинаковой массы; начальные скорости равны: +1 и -0.5, начальные координаты равны 0.0 и 3.0 (единицы измерения безразмерные).

В ходе столкновения частицы «обмениваются» скоростями: первая получает скорость второй, а вторая – скорость первой. Очевидно, что для моделирования столкновений молекул, взаимодействующих согласно потенциалу Леннарда-Джонса, также можно пользоваться квази-частицами, но с поправкой на сдвиг траекторий в пространстве, зависящий от суммы энергий взаимодействующих частиц.

Следовательно, в результате ряда столкновений со стенками и друг другом частицы сгруппируются в два *метастабильных кластера*, которые циклически меняют свой размер. Молекулы метастабильного кластера периодически сближаются и удаляются друг от друга, не образуя единого тела устойчивой формы. Метастабильные кластеры имеют существенный избыток энергии в отличие от *стабильного кластера*, в котором молекулы прочно связаны друг с другом.

При парных взаимодействиях согласно потенциалу Леннарда-Джонса *конденсация не происходит*: даже при малых скоростях сближения после взаимодействия частицы разлетаются, сохраняя всю имевшуюся до столкновения кинетическую энергию.

Найдем условие, при котором возможно образование *димеров*, т.е. условие, при котором две одинаковых молекулы могут объединиться в устойчивую частицу.

Многие авторы отмечают, что *обязательным условием нуклеации является присутствие буферного газа – охладителя* [5-8]. В рамках данной модели роль буферного газа-охладителя выполняет левая (холодная) стенка.

В ходе сближения молекулы под действием «притягивающего» члена потенциала (4) сближаются и набирают скорость. Если кинетическая энергия одной из них в процессе сближения уменьшится на 30% в то время, когда они проходят «потенциальную яму», то частицы выберутся из ямы с уменьшенными скоростями или не выберутся вообще. Вторая возможность и соответствует образованию димера.

Оценим величины скоростей  $V$  молекул такие, что, если они взаимодействуют возле левой стенки, то образуется димер. Невозможность выхода из потенциальной ямы выражается формулой:

$$0.7 \cdot \frac{mv^2}{2} + \frac{mv^2}{2} + \tilde{U}_{\min} \leq 0 \quad (5)$$

Тогда условие образования димера вблизи левой стенки:  $v \leq (-2\tilde{U}_{\min}/1.7m)^{1/2} \approx 0.542$  (безразмерных единиц скорости).

Второе необходимое условие образования димера – расстояния между частицами должно быть не более 2,5 (безразмерных единиц длины).

Пусть в некоторый момент времени оба условия выполнены (это произойдет, т.к. расстояния между частицами в метастабильном кластере, а также скорости уменьшаются с течением времени по экспоненциальному закону (1) и (2)), и левый метастабильный кластер приближается к левой (холодной) стенке со скоростью  $V$ .

Закон сохранения импульса с учетом потери 30% энергии позволяют вычислить скорость димера из двух крайних слева частиц цепочки, направленную вправо:  $V_2 \gg 0.067v$ . В ходе столкновения димера с третьей частицей образуется тример, имеющий скорость  $V_3 \gg 0.243v$ ; затем – кластер из четырех частиц, скорость которого  $V_4 \gg 0.068v$ . После присоединения к кластеру из  $(k-1)$  частиц следующей  $k$ -й частицы скорость кластера равна:

$$v_k \approx -\frac{\sqrt{0.7}v \left[ (-1)^{k-3} (\sqrt{0.7})^{k-3} - 1 \right]}{k \sqrt{0.7} + 1} + \frac{2v}{k} (-1)^{k-2} (\sqrt{0.7})^{k-2} \cdot 0.067. \quad \text{С}$$

ростом  $k$  скорость кластера стремится к нулю, и условия конденсации выполняются автоматически. Значит, весь левый метастабильный кластер сконденсируется с образованием новой фазы вещества.

Когда правый метастабильный кластер приблизился к левому стабильному, частицы правого последовательно потеряют по 30% энергии, и поочередно присоединятся к левому кластеру. Таким образом, образуется один стабильный кластер из  $N$  молекул.

Определим время начала конденсации. Из (2) найдем, что расстояние между центрами молекул уменьшится до  $2.5r_0$  по происшествии  $n$  парных ударов о стенки, причем

$$\frac{2.5r_0}{l_0} = (\sqrt{0.77})^n.$$

Время движения молекулы от одной стенки до другой после  $i$  парных ударов о стенки по формуле (1) равно:

$$t_i = L / v_i = L (\sqrt{0.77})^{-i} / v_0.$$

Общее время до начала конденсации:

$$t = \sum_{i=1}^n t_i = \frac{L}{v_0} \sum_{i=1}^n (\sqrt{0.77})^{-i}.$$

### Результаты моделирования и выводы

В ходе остывания образовалось два метастабильных кластера (в среднем по  $N/2$  молекул в каждом). Скорости всех молекул и расстояния между ними в каждом кластере одинаковы (кроме интервалов времени их взаимодействия друг с другом и со стенками). С течением времени скорости убывают по величине.

Когда расстояния между соседними молекулами левого кластера упали до величины порядка  $2.5 r_0$ , при ударе о левую стенку он *стабилизировался сразу* – образовалась новая фаза конденсированного вещества. Причем скорость этого кластера стала близка к нулю: кластер практически покоился возле левой стенки.

При следующем столкновении с правым метастабильным кластером образовался единый стабильный кластер из  $N$  молекул: весь газ перешел в другую фазу.

### Список литературы:

- 1 Булавин Л.А., Выгорницкий Н.В., Лебовка Н.И. Компьютерное моделирование физических систем // Долгопрудный. – Изд. Дом «Интеллект». – 2011. – 352 с.
- 2 Майер Р.В. Компьютерное моделирование физических явлений // Глазов. – ГГПИ. – 2009. – 112 с.
- 3 Рапапорт Д.К. Искусство молекулярной динамики // Ижевск. – ИКИ. – 2012. – 632 с.
- 4 Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий – М., Наука. – 1982. – 312 с.
- 5 Yasuoka K. Molecular dynamics of homogeneous nucleation in the vapor phase.

I. Lennard-Jones fluid // The Journal of Chemical Physics. – 1998. – V. 109. – P. 8451.

6 Воронцов А.Г. Моделирование зарождения и роста металлических наночастиц в процессе конденсации из пересыщенного пара // Вестник Южно-Уральского гос. университета. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2009. – Вып. 1, №9 (185). – С. 39-44.

7 Быков Н.Ю. Моделирование процесса конденсации при сферическом

расширении водяного пара в вакуум // Теплофизика и аэромеханика, 2009, Т. 16, № 2.

8 Jiaqiang Zhong, Michael I. Zeifman and Deborah A. Levin. Direct simulation of condensation in a one-dimensional unsteady expansion: Microscopic mechanisms stage ternary collisions of monomers // American Institute of Physics, Phys. Fluids 17, 128102 (2005).

*Принято в печать 10.02.14*

**С.А. Филько<sup>1</sup>, И.Н. Филько<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Жетысуский государственный университет им. И. Жансугурова, г.Талдыкорган

<sup>2</sup>Международный университет информационных технологий, г. Алматы

[filko\\_ns@mail.ru](mailto:filko_ns@mail.ru)

## КОНДЕНСАЦИЯ ОДНОМЕРНОГО ГАЗА

**Аннотация.** В статье методами молекулярной динамики изучается процесс конденсации одномерного газа, который моделируется линейной цепочкой упругих частиц, расположенной между стенками и взаимодействующих на основе потенциала Леннарда – Джонса. Все молекулы в начальный момент времени равномерно распределены и имеют одинаковую кинетическую энергию, направления их скоростей равномерно-случайны. Приток энергии моделируется через одну стенку, отдача энергии – через другую стенку. Изучен процесс формирования общего стабильного кластера из всех молекул.

**Ключевые слова:** одномерный газ, стабильный кластер, конденсация.

**S.A. Filko<sup>1</sup>, I.N. Filko<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Zhetysu State University, Taldykorgan

<sup>2</sup>The International Information Technologies University, Almaty

[filko\\_ns@mail.ru](mailto:filko_ns@mail.ru)

## CONDENSATION OF ONE DIMENSIONAL GAS

**Abstract.** In the article the process of condensation of one dimensional gas is studied by molecular dynamics methods. Gas is modeled by linear chain of elastic particles located between the walls and interacting according to Lennard - Jones potential. In the initial moment all molecules are uniformly distributed and have the same kinetic energy; the directions of their velocities are random. Flow of energy is modeled through one wall, and the energy output is modeled through another wall. In the paper, the process of formation of a common stable cluster of all molecules is investigated.

**Keywords:** one-dimensional gas, stable cluster, molecular dynamics.

**С.А. Филько<sup>1</sup>, И.Н. Филько<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Илияс Жансүгіров атындағы жетісу мемлекеттік университеті, Талдықорған

<sup>2</sup>Халықаралық ақпараттық технологиялар университеті, Алматы

## **БІРӨЛШЕМДІ ГАЗДЫҢ КОНДЕНСАЦИЯСЫ**

**Аннотация.** Мақалада, сызықтық байланысқан серпімді бөлшектер моделімен яғни Леннард-Джонс потенциалы негізінде әрекеттескен және қабаттар арасында орналасқан бірөлшемді газдың конденсация процессін молекулалық динамика әдісімен үйретеді. Барлық молекулалар бастапқы уақыт кезеңінде бір қалыпты бөлінуі және бірдей кинетикалық энергиясы бар яғни олардың жылдамдықтарының бағыты бірқалыпты-кездейсоқ. Энергия ағасы бір қабат арқылы, ал энергия беруі басқа қабаты арқылы модельденген. Жұмыста барлық молекулалардағы жалпы тұрақты кластер құрылуы жазылған.

**Маңызды сөздер:** бірөлшемді газ, тұрақты кластер, молекулалық динамика.