

УДК 533.15

СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБРАЗОВАНИЯ ДИМЕРОВ ДЛЯ ЗАДАЧ ТЕЧЕНИЯ ГАЗА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

А.А. Титов

Московский физико-технический институт
141700, г. Долгопрудный, Институтский переулок, 9

Аннотация: В пограничной фазе между жидкостью и газом при низких температурах образуются кластеры из частиц. Самые простые из них это димеры. Рассмотрено образование димеров аргона при тройных столкновениях. Приведены графики набранных статистик для случая образования димера. Предложена методика использования результатов в решении задач течения газа при низких температурах методами Монте-Карло.

Ключевые слова: пограничная фаза, кластеры, димеры, газ при низких температурах, тройные столкновения, методы Монте-Карло.

Введение

При низких температурах в пограничной фазе между жидкостью и газом молекулы газа могут образовывать кластеры за счет межмолекулярного взаимодействия. Грубо это можно объяснить на примере частиц с потенциалом Леннарда-Джонса, когда при уменьшении скорости частицами все более начинает сказываться притягивающая ветвь потенциала.

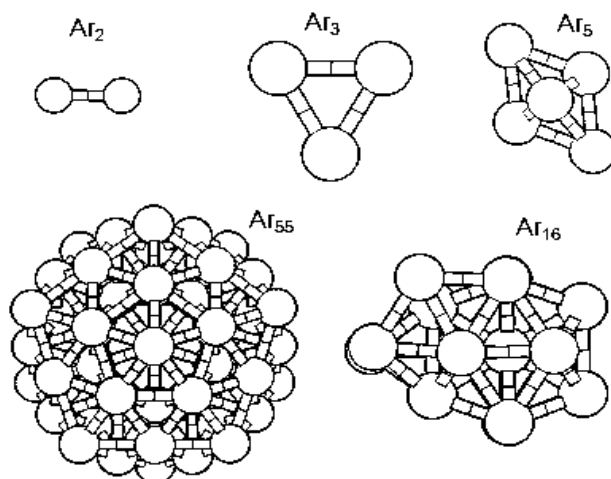


Рис. 1. Пример кластеров аргона различной размерности при минимуме внутренней энергии[1]

Самый простейший кластер это димер. Димер состоит из двух молекул. Например $(Ar)_2$, $(N_2)_2$, $(CO_2)_2$, $(CH_4)_2$ [1;2]. Димер из классических частиц образуется в результате столкновения трех молекул, так как необходима третья частица, чтобы унести лиш-

нюю энергию[2;3]. В некоторых случаях учет димеров приводит к совпадению экспериментальных данных с теорией при низких температурах[2].

Для классических частиц такие течения моделируются методом молекулярной динамики (МД)[3;4]. Метод молекулярной динамики требует расчета уравнений Ньютона для каждой молекулы, поэтому применим лишь для областей газа порядка сотен атомов. Реальные задачи могут иметь более сложную геометрию. Поэтому можно попробовать использовать метод прямого статистического моделирования Монте-Карло (ПСМ)[5]. Для этого в него необходимо ввести модель образования и распада димеров. В данной статье показаны результаты статистического анализа тройных столкновений, которые могут быть использованы в ПСМ. В качестве примера взят димер $(Ar)_2$. Межмолекулярное взаимодействие представлено потенциалом Леннарда-Джонса:

$$\phi(r) = 4k_B T_0 \left((r_0/r)^{12} - (r_0/r)^6 \right); T_0 = 120K, r_0 = 3.42 \text{ \AA}, m = 39.95 a.e.m.$$

Учет образования димеров в методе ПСМ

Для частиц с потенциалом взаимодействия Леннарда-Джонса считаем, что частицы образуют димер в результате тройного соударения, если после акта столкновения две любые частицы из трех образуют пару с отрицательной энергией относительно их центра масс. Третья частица является мономером. Тогда

$$H = \frac{m}{2} \sum_{i=1}^3 (v_{i,x}^2 + v_{i,y}^2 + v_{i,z}^2) = \frac{m}{2} (v_{m,x}^2 + v_{m,y}^2 + v_{m,z}^2) + m (v_{d,x}^2 + v_{d,y}^2 + v_{d,z}^2) + E_d;$$

$$E_d = \frac{m}{4} (c_{d,x}^2 + c_{d,y}^2 + c_{d,z}^2) + \phi(r_d) < 0;$$

где $v_{i,x}, v_{i,y}, v_{i,z}$ - компоненты начальных скоростей i -ой частицы до столкновения, $v_{m,x}, v_{m,y}, v_{m,z}$ - компоненты скорости свободного мономера в результате столкновения, $v_{d,x}, v_{d,y}, v_{d,z}, c_{d,x}, c_{d,y}, c_{d,z}$ - компоненты скорости центра масс димера и относительной скорости частиц, составляющих димер, E_d - внутренняя энергия димера относительно центра масс, r_d - радиус димера в текущий момент времени.

Тройные столкновения в ПСМ можно определить как столкновение пары частиц с третьей в момент двойного столкновения, так как время столкновения пары частиц из за притягивающего потенциала при низких температурах может значительно отличаться от нуля[5].

Результаты тройного столкновения модельных частиц в ПСМ можно получить, рассчитывая в реальном времени уравнения Ньютона. Однако для этого необходимо сначала оценить время жизни пары частиц в момент двойного столкновения, а затем вбросить третью частицу с некоторым прицельным расстоянием так, чтобы акт тройного столкновения произошел в течение интервала жизни пары. Такой расчет занимает много времени, поэтому лучше заранее провести статистический анализ результатов решения этих уравнений и в реальном расчете просто проводить розыгрыш параметров по уже определенным вероятностям с учетом законов сохранения импульса и энергии.

Результатом каждого тройного столкновения может стать образование димера и свободного мономера. В этом случае необходимы следующие статистические данные:

- a. Вероятность образования димера P_d .
- b. Плотность вероятности распределения внутренней энергии димера $p(E_d)$.
- c. Плотность вероятности распределения компонент скорости центра масс димера $p(v_{d,x}), p(v_{d,y}), p(v_{d,z})$.
- d. Плотность вероятности распределения компоненты скорости свободного мономера $p(v_{m,x}), p(v_{m,y}), p(v_{m,z})$.

Статистика из расчета объема газа по методу МД

Численный эксперимент представляет собой стандартное МД моделирование объема газа в кубическом ящике с периодическими граничными условиями размером L . Количество молекул 256. Шаг по времени $2.5e-15$ с[3;4]. Молекулы вбрасываются равномерно по координатам так, чтобы расстояние между двумя любыми молекулами было больше $3r_0$ - стандартное ограничение потенциала Леннарда-Джонса. Скорости для молекул выбираются по распределению Максвелла с некоторой начальной температурой. Когда система придет в равновесие, собираются статистики в зависимости от установившейся температуры T . Достоинство данного способа состоит в том, что получены данные для равновесного состояния системы при определенной температуре, поэтому в ПСМ их можно использовать не только в расчете тройных столкновений, но и при расчете столкновения между димером и мономером или между димерами. Недостаток – нет гарантии, что димер образовался именно в результате тройного столкновения и поэтому нахождение P_d будет рассмотрено в следующем пункте. Результаты на рис.2-4. Общие обозначения показаны на рис.2.

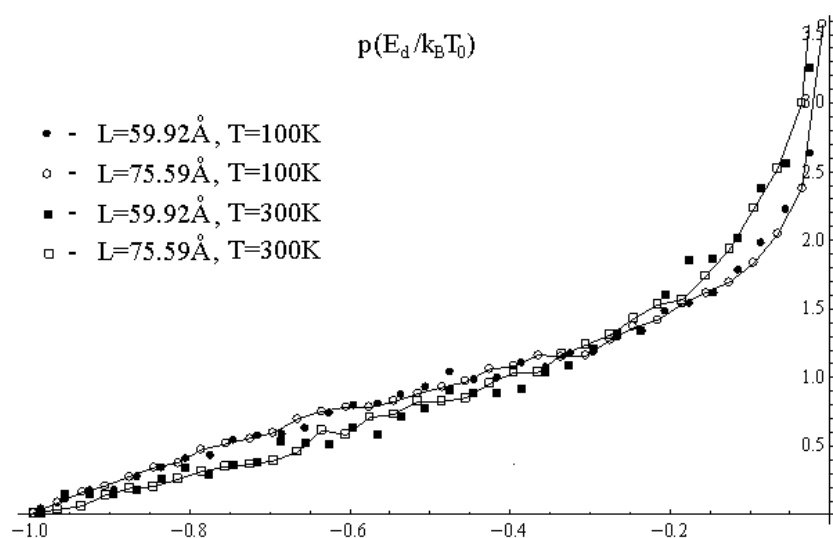


Рис. 2.

На рис.3-4 $v_0 = \sqrt{k_B T/m}$, $v_{d,i}$ - компонента скорости димера, $v_{m,i}$ - компонента скорости свободного мономера. Распределение компонент скоростей максвелловское. Рас-

пределение внутренней энергии не зависит от объема и достаточно слабо зависит от температуры. При увеличении температуры образованный димер разваливается после первого же столкновения, поэтому функция распределения внутренней энергии стремится к распределению внутренней энергии димера сразу после тройного столкновения (рис.6).

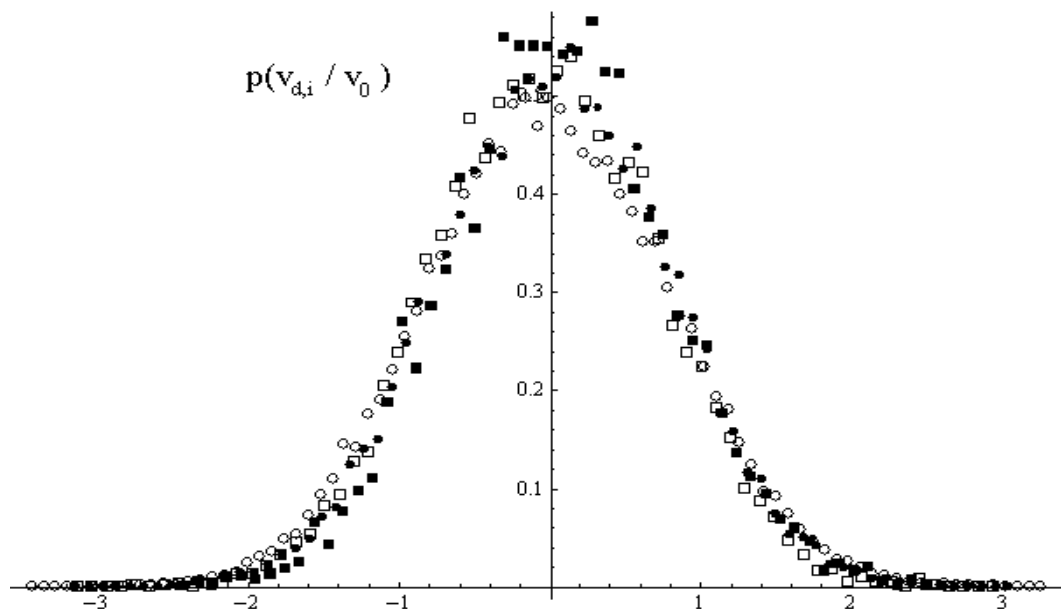


Рис. 3.

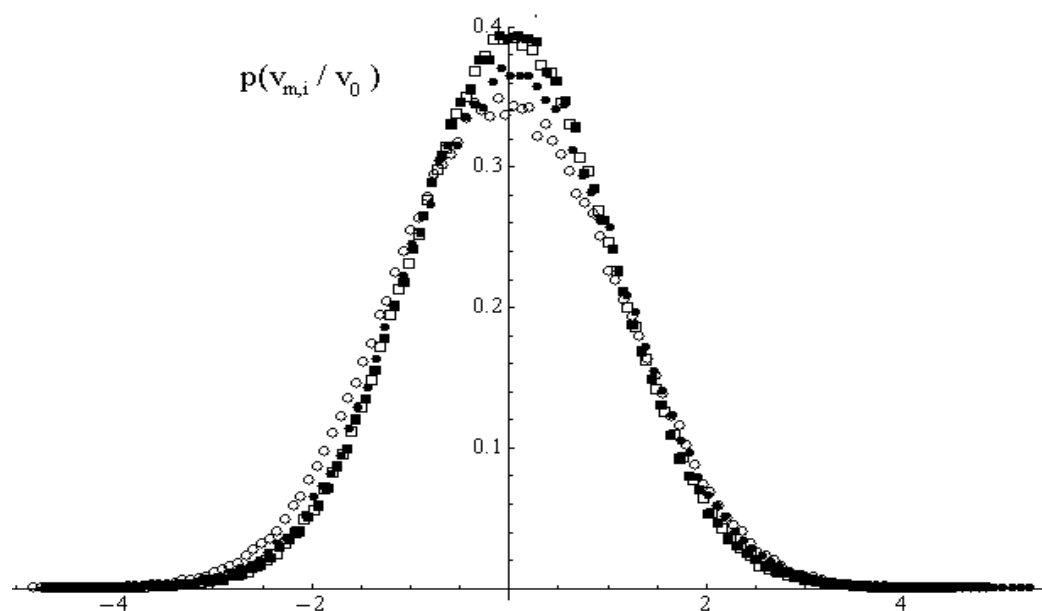


Рис. 4.

Статистика из расчета отдельных тройных столкновений

Численный эксперимент представляет собой моделирование 4096 кубических ящиков размера $12r_0$ с периодическими граничными условиями (расчет проводился с по-

мощью CUDA на видеокарте NVIDIA GEFORCE GT 630). В каждый ящик вбрасывается три молекулы так, что скорости и координаты равномерно разбросаны на поверхности $H = E_0$ в фазовом пространстве при условии малости потенциальной энергии по сравнению с кинетической. Это достигается путем равномерного вброса по координатам частиц так, чтобы расстояние между любыми двумя было больше $3r_0$, а компоненты скоростей равномерно разбрасываются на поверхности девятимерной сферы с радиусом $\sqrt{2E_0/m}$. С другой стороны можно вбросить скорости для определенной температуры мономеров T_m по Максвеллу.

После того, как в ящике происходит тройное столкновение, собирается статистика, а в ящик происходит вброс новой тройки частиц при тех же условиях. Выбор размера ящика обусловлен тем, что если три молекулы выстроить в линию вдоль одного из ребер на расстоянии $3r_0$ между соседними, то расстояние между двумя крайними молекулами с учетом периодических стенок будет $6r_0$ в любом направлении, с учетом ограничения потенциала Леннарда-Джонса они не будут взаимодействовать. Условие начала тройного столкновения: максимальное расстояние среди всех расстояний между любыми двумя частицами меньше $6r_0$, минимальное – меньше $3r_0$.

Условие конца тройного столкновения: максимальное расстояние больше либо равно $6r_0$. Достоинством данного метода является возможность рассмотреть «чистое» тройное столкновение без учета влияния других частиц, и результат можно взять в зависимости только от начальной кинетической энергии или от температуры мономеров.

Результаты расчетов на рис. 5-8. Общие обозначения для рис.6-8 показаны на рис.6.

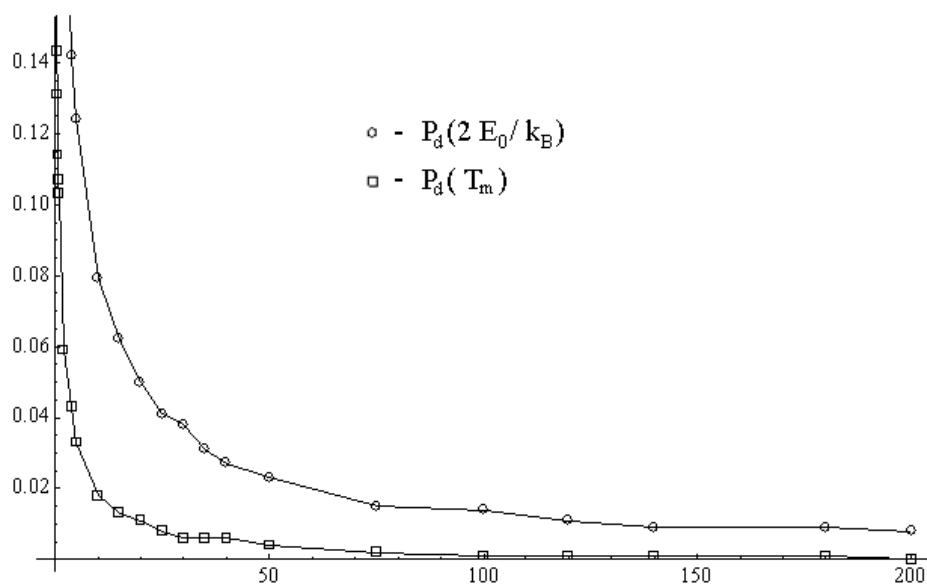


Рис.5.

На рис.6 черная сплошная линия – график функции $1/\sqrt{E_d/k_B T_0} - 1$. На рис.7-8 $v_0 = \sqrt{k_B T_0/m}$. В случае вброса частиц с распределением Максвелла для T_m графики для

внутренней энергии примерно такие же, как и на рис.6, распределение компонент скоростей по Максвеллу.

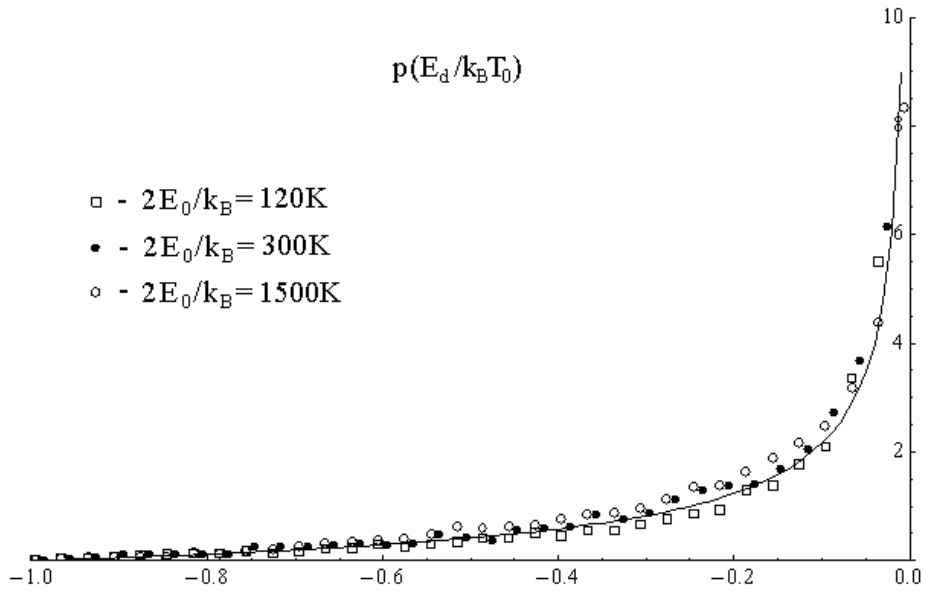


Рис.6.

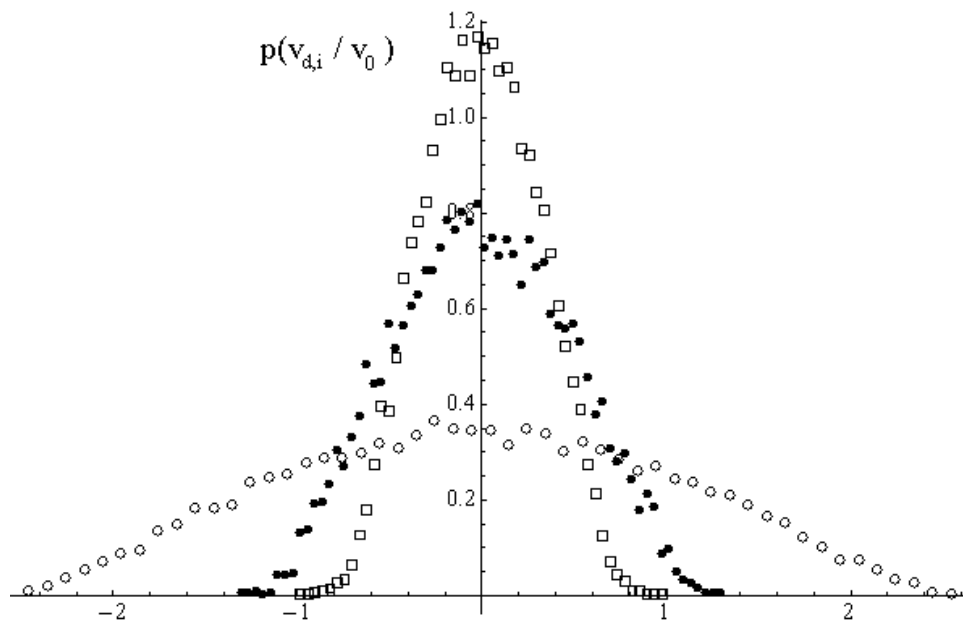


Рис. 7.

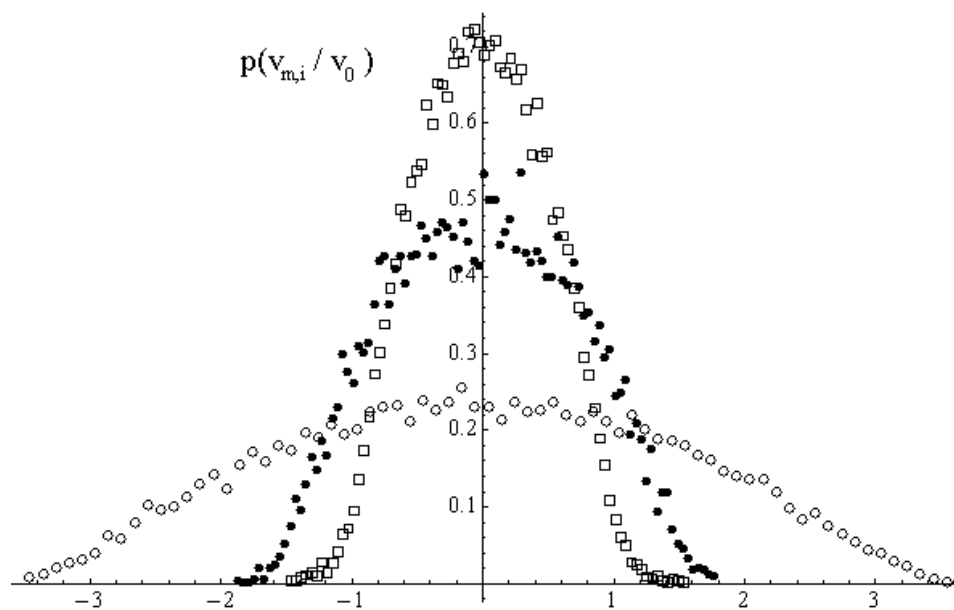


Рис. 8.

Выводы

Набор статистик неограничен только димерами одноатомного газа, но и может включать в себя расчет столкновений сложных молекул или кластеров, если задать взаимодействие между ними. С помощью МД можно определить сечение тройного столкновения, сечение столкновения между димерами и мономерами. Кроме этого можно рассмотреть взаимодействие кластеров с поверхностью различных веществ и попытаться определить, к примеру, функцию распределения отраженных от поверхности кластеров, вероятность кластера разрушится и т.д. Данную методику планируется применить для расчета течения газа по трубкам и щелям при низкой температуре и учет вклада димеров различных газов.

ЛИТЕРАТУРА

1. The Cambridge Cluster Database, *D. J. Wales, J. P. K. Doye, A. Dullweber, M. P. Hodges, F. Y. Naumkin F. Calvo, J. Hernández-Rojas and T. F. Middleton*, URL <http://www-wales.ch.cam.ac.uk/CCD.html>.
2. *Гелиев А.В.* Изменение термодинамических свойств газов при образовании в них простейших кластеров//Вестник Московского государственного областного университета. - Серия «Физика - Математика».-2012.-№2.-С.141-152.
3. *Weiss S.* Dimer and Trimer Formation in Dense Gaseous Argon: A MD Study. *J. Phys. Chem. A* 1997, 101, 3367-3370

4. Гривцов А. Г. Методика численных экспериментов и динамика микрогетерогенных систем.// Метод молекулярной динамики в физической химии.-М.:М54 Наука. -1996.-С.16-59
5. Bird G.A. Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows.// Clarendon Press. Oxford. 1994.

THE STATISTICAL ANALYSIS OF FORMATION OF DIMER FOR PROBLEMS OF GAS FLOW AT LOW TEMPERATURES

A. Titov

*Moscow Institute of Physics and Technology
9, Institute by-st., Dolgoprudny, 141700, Russia*

Abstract: In the boundary phase between liquid and gas at low temperatures clusters of particles are formed. Dimer is the simplest cluster. Formation of dimer of argon at three-fold collisions is considered. Plots of gathered statisticians for a case of dimer's formation are provided. The technique of use of results in the solution of gas flow problems at low temperatures by Monte-Carlo methods is offered.

Keywords: boundary phase, cluster, dimer, gas at low temperatures, threefold collision, Monte-Carlo methods.

УДК 539.2

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СПЕКТРОВ ИЗЛУЧЕНИЯ СТОЯЧИХ ЭКСИТОНОВ БОЛЬШОГО РАДИУСА В КРИСТАЛЛАХ IV ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ

Ф.И. Высикайло

*ОАО «Московский радиотехнический институт РАН» (г. Москва)
ФГБНУ Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов
(г. Троицк, г. Москва)*

Аннотация. На базе экспериментов сформулированы и верифицированы основы кумулятивной квантовой механики (ККМ). Сравнением аналитических расчётов резонансных спектров с экспериментальными данными доказано, что ККМ описывает: 1) неограниченную кумуляцию к центру резонатора симметричных $\psi_{n-1/2}$ -функций волн де Бройля электронов (со спектром $E_{n-1/2} \sim \pm(n-1/2)^{\pm 2}$), захваченных поляризационными потенциалами в сферические или цилиндрические полые резонаторы (фуллерены и нанотрубки); 2) поляризационные квантово-размерные эффекты Высикайло; 3) расщепление уровня с главным квантовым числом n на два (с ψ_n и с $\psi_{n-1/2}$) с энергией между уровнями $\Delta E_{n-1/2, n} \sim n^{-1/4}$ в случае барьера и с $\Delta E_{n-1/2, n} = 13.56 \cdot (n-1/4)/\epsilon^2 (n-1/2)^2 n^2$ [эВ] для ямы с $U(r) \sim -1/\epsilon r$; и 4) спектры переходов между состояниями с различной симметрией ψ -функций ($\psi_n \rightarrow \psi_{n-1/2}$) в сверхрешётках из стоячих экситонов в кристаллах IV группы, легированных бором.