

Диффузия в простых жидкостях по результатам расчетов методом молекулярной динамики*

Г.В. Харламов¹

¹Сибирский государственный университет путей сообщения, г. Новосибирск, Россия

Изучена температурная зависимость коэффициента самодиффузии в жидкости Леннарда-Джонса. Ранее нами было показано, что температурная зависимость коэффициента диффузии при постоянной плотности является линейной. В свою очередь коэффициенты этой зависимости линейно связаны с плотностью жидкости. Исследование плотности жидкости в зависимости от температуры показывает, что она сильно уменьшается при повышении температуры. В результате сильная температурная зависимость коэффициента самодиффузии в жидкости связана с сильной зависимостью плотности от температуры. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными по самодиффузии в жидком аргоне.

Ключевые слова: диффузия в жидкостях, метод молекулярной динамики, жидкий аргон.

Введение

Молекулярная диффузия в жидкостях давно привлекает внимание исследователей. Накоплена богатая экспериментальная база данных по коэффициентам диффузии и самодиффузии в различных жидкостях [1, 2]. Существуют теоретические модели диффузии, некоторые из которых являются успешными. Например, теории Эйнштейна, Смолуховского [3] и Ланжевена [4] очень хорошо описывают диффузию броуновских частиц в жидкостях. К сожалению, эти теории не применимы к описанию молекулярной диффузии, хотя часто используются для интерпретации экспериментальных данных.

Наиболее часто используется модель диффузии в жидкостях, развитая Я.И. Френкелем [5]. Согласно этой модели тепловое движение какой-либо молекулы в жидкости описывается как колебания вблизи некоторого положения равновесия в ячейке, созданной окружающими ее молекулами. При этом молекула время от времени совершает скачки из одной ячейки в соседнюю, преодолевая потенциальный барьер, обусловленный взаимодействием с другими молекулами ячейки. Таким образом, диффузия происходит за счет этих относительно редких скачков молекул, подобно диффузии атомов в твердых телах. Эта модель приводит к зависимости коэффициента диффузии от температуры в соответствии с формулой Аррениуса

$$D = D_m e^{-\frac{\Delta W}{kT}}, \quad (1)$$

где D_m – коэффициент, слабо зависящий от температуры; ΔW – энергия активация прыжка молекулы. Такая зависимость часто подтверждается экспериментально.

Другой подход к описанию диффузии в жидкостях следует из кинетической теории газов [6]. Решая уравнение Больцмана методом Чепмена – Энскога [7], получают коэффициент самодиффузии в виде

$$D_0 = \frac{3\sqrt{\pi m_0 kT}}{8m_0 \rho \pi \sigma_0^2 \Omega^{(1,1)*}}, \quad (2)$$

где m_0 – масса молекулы; k – постоянная Больцмана; T – температура; ρ – концентрация газа; σ_0 – эффективный диаметр молекулы; $\Omega^{(1,1)*}$ – так называемый омега-интеграл. Уравнение (2) применимо только для разреженного газа, и в этом случае оно успешно работает. Распространение этой теории на плотные газы носит название теории Энскога [8], и, к сожалению, она плохо работает при описании диффузии в жидкостях. Это связано с тем, что механизм диффузии в разреженных газах принципиально иной. В этом случае происходят относительно редкие парные столкно-

* Автор благодарит администрацию СГУПС в лице С.А. Бехера за финансовую поддержку.