

МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ В МОЛЕКУЛЯРНОМ ГАЗЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Д.В. Котов, С.Т. Суржиков

Институт проблем механики Российской академии наук, Москва

Аннотация

Излагается метод расчета скорости диссоциации и времени колебательной релаксации двухатомных молекул методом молекулярной динамики, в котором реализуется одновременное моделирование всего ансамбля частиц. Приводятся результаты расчетов скорости диссоциации и времени релаксации молекул N_2 и O_2 . Обсуждается соответствие результатов расчетов с экспериментальными данными.

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF CHEMICAL REACTIONS

This work considers a gas mixture of uncharged monatomic and diatomic particles, which can chemically react with each other. This process is modelled by integration of classical trajectories of the molecules. As the result one can define the constants of dissociation and recombination, the time of vibrational relaxation as well as vibrational energy levels distribution during the reaction. As an example the results of dissociation and vibrational relaxation simulations for oxygen and nitrogen are presented. The reaction rates obtained from the simulations have shown sufficient agreement with approximations of experimental data from other works.

1. ВВЕДЕНИЕ

При движении космического аппарата в атмосфере имеют место сильно неравновесные процессы, такие как возбуждение различных степеней свободы, химические реакции, излучение. Теоретические модели не позволяют описывать одновременное протекание этих процессов с достаточной точностью. Наиболее подробное моделирование обеспечивается в результате решения классических динамических задач столкновения молекул.

Согласно [5] можно выделить два направления в *методе классических траекторий*. В *методе Монте-Карло* используются принципы статистической механики Гиббса, и свойства системы определяются путем усреднения по ансамблю. При этом нет необходимости рассчитывать траектории сразу всех молекул ансамбля. В качестве примера применения такого подхода для расчета констант скоростей реакций можно привести работу [6]. В методе *молекулярной динамики*, используемом в данной работе, путем постепенного интегрирования уравнений движения рассматривается точная эволюция системы из N молекул. Свойства системы определяются путём усреднения микроскопических характеристик по времени.

Если конечной целью является определение констант скорости реакций, то эффективность данного метода с точки зрения затрат машинного времени значительно ниже, чем при вычислении сечений процессов. Однако рассматриваемая модель более приближена к реальной ситуации в газовой смеси, поскольку не использует максвелл-больцмановское усреднение и не вычисляет число столкновений, а непосредственно моделирует каждое столкновение. Поэтому такая модель лучше описывает химическую кинетику в системах, где нет максвелловского распределения по скоростям, например, в разрядах, газовых лазерах и верхних слоях атмосферы, а так же способна учитывать какие-либо коллективные эффекты.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В данной работе рассматривается следующая задача. Дана газовая смесь, состоящая из N незаряженных частиц (атомов и двухатомных молекул), которые могут вступать в химические реакции. Граничные условия – периодические. Рассматриваются только парные взаимодействия – как взаимодействие атомов внутри одной молекулы, так и взаимодействие атомов, принадлежащих разным молекулам. Считается, что внутримолекулярное взаимодействие описывается потенциалом Морзе:

$$U(r) = D_e e^{-2\beta(r-r_e)} - 2D_e e^{-\beta(r-r_e)},$$

межмолекулярное взаимодействие – потенциалом Леннарда – Джонса:

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right].$$

Требуется определить распределение молекул по колебательным уровням энергии, степень диссоциации $\alpha(t)$, константы скоростей реакций диссоциации и рекомбинации, время колебательной релаксации.

3. ОПИСАНИЕ АЛГОРИТМА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Перед расчетом траекторий все частицы распределяются по пространству случайным образом (но так, что на расстоянии, когда становится существенным межмолекулярное взаимодействие, нет других частиц). Начальные скорости всех атомов каждой молекулы задаются в соответствии с максвелл-больцмановским распределением, причем в среднем на каждую степень свободы отводится кинетическая энергия $kT/2$. Затем скорости молекул корректируются так, чтобы суммарный импульс системы был равен нулю, а поступательная температура равнялась заданной. Для ряда молекул, например O_2 , учитывается несколько электронных состояний.

Для экономии времени расчета вводится максимальный радиус взаимодействия R_m , такой, что если расстояние между атомами больше R_m , взаимодействия между ними нет. Все пространство разбивается на ячейки с длиной ребра не меньше R_m , и каждая частица взаимодействует только с частицами в своей ячейке и в соседних.

Траектория каждого атома моделируется при помощи алгоритма Верле: сначала вычисляются координаты атома на следующем временном шаге, а скорости – на половине шага:

$$q(t + \Delta t) = q(t) + v(t) \cdot \Delta t + (\Delta t^2 / 2) \cdot a(t),$$

$$v(t + \Delta t / 2) = v(t) + \Delta t / 2 \cdot a(t).$$

Затем ячейки заново заполняются атомами, вычисляются все силы, и скорость вычисляется на полном шаге:

$$v(t + \Delta t) = v(t + \Delta t / 2) + \Delta t \cdot a(t + \Delta t / 2)$$

Предполагается следующий механизм реакций [1]. Если атомы связаны, но потенциал их взаимодействия больше $(0.96 \div 0.99) D_e$ – молекула разваливается (взаимодействие переключается на потенциал Леннарда–Джонса). Наоборот, если атомы не связаны, но расстояние между ними меньше некоторого критического, то они образуют молекулу. При таком переключении взаимодействия потенциальная энергия терпит скачок, поэтому, чтобы обеспечить сохранение полной энергии, скорости атомов масштабируются на соответствующую величину.

Релаксация колебаний моделируется путем задания начальной колебательной температуры, отличной от поступательной. Характерное время релаксации τ определяется по зависимостям колебательной и поступательной температур от времени:

$$\left. \frac{dT_{vib}(t)}{dt} \right|_{t=t_0} = \frac{T_{tr}(t_0) - T_{vib}(t_0)}{\tau}.$$

Константа скорости диссоциации определяется (при отсутствии рекомбинации) по зависимости степени диссоциации α от времени:

$$k_D = \frac{d\alpha}{dt} \frac{kT_{tr0}}{P_0} \frac{1}{(1 - \alpha^2)},$$

где P_0, T_{tr0} – начальное давление и температура.

Колебательные уровни энергии молекул определяются из выражения

$$\varepsilon_v = \omega_e (v + 0.5) - 0.5\omega_e - x_e \omega_e (v + 0.5)^2 + 0.25x_e \omega_e.$$

Множество значений E_{vib} всех атомов представляет собой непрерывный спектр колебательной энергии. Эти значения преобразовываются в дискретные уровни с помощью решения уравнения $\varepsilon(v) = E_{vib}$ относительно v .

4. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Примеры результатов моделирования представлены на рис.1–6. Число моделируемых молекул N при разных расчетах принимало значение от 100 до 160000. При больших числах N расчеты выполнялись на 32 кластерах МВК ИПМех-1; распараллеливание производилось с помощью технологии MPI.

На рис. 1 изображена зависимость степени диссоциации O_2 от времени при различном числе N моделируемых молекул. Здесь моделировалось два химических процесса – диссоциация молекул кислорода и рекомбинация атомарного кислорода с участием O или O_2 в качестве третьей частицы. Видно, что существует сходимость по числу N , но, как и следовало ожидать, эта сходимость очень медленная.

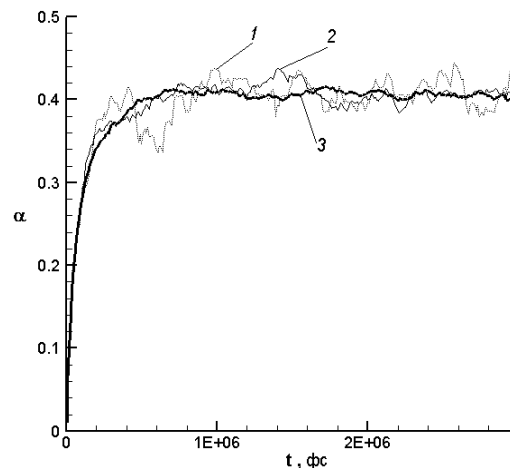


Рис. 1. Зависимость степени диссоциации от времени при различном числе моделируемых молекул: 1 – $N = 100$; 2 – $N = 500$; 3 – $N = 2000$

На рис. 2 представлен график зависимости нормированного среднего квадратичного отклонения скорости от времени при измельчении шага интегрирования в 5 раз. По этому графику определяется время динамической памяти системы, которое в данном случае составляет 5000 фс. Более подробно о времени динамической памяти и его роли в вычислительных экспериментах по молекулярной динамике см. [7].

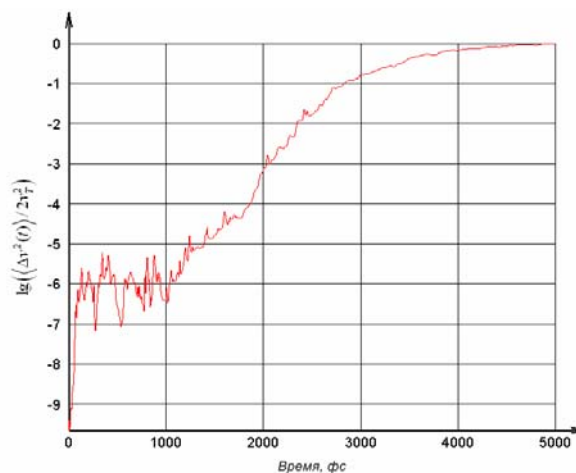


Рис. 2. К определению времени динамической памяти системы

На рис. 3 показано сравнение температурной зависимости константы диссоциации O_2 , полученной в данной работе, с аппроксимациями из [3] и [4]. Точность всех значений составляет примерно $0.5 \div 1$ порядка, поэтому можно сказать, что данные [3] и [4] не плохо согласуются с результатами данной работы.

На рис. 4 представлены результаты моделирования колебательной релаксации молекул кислорода при начальной поступательной и вращательной температуре в 13500 К и колебательной температуре 300 К. На рисунке видно, как колебательная температура сначала

ла начинает возрастать из-за поступательно-колебательно-вращательного обмена, а затем, по мере диссоциации, спадает вместе с остальными температурами.

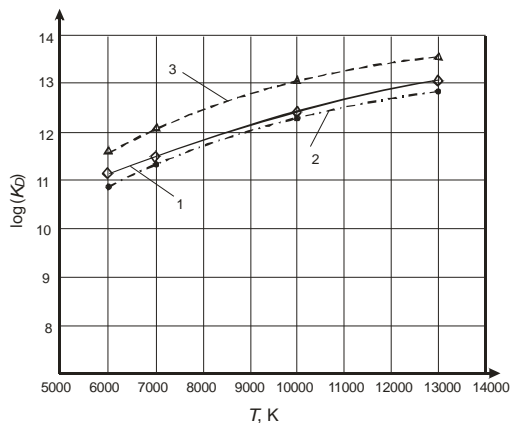


Рис. 3. Сравнение констант диссоциации O_2 , полученных в данной работе (линия 1) и с аппроксимациями из [3] и [4] (линии 2 и 3)

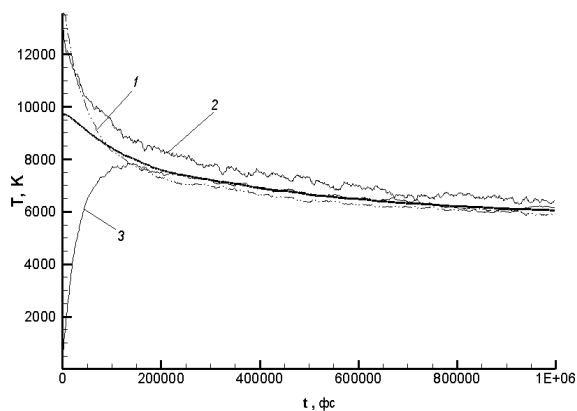


Рис. 4. Колебательная релаксация O_2 при $T_{tr0} = 13500$ К, $T_{vib0} = 300$ К. 1 – поступательная температура; 2 – вращательная температура; 3 – колебательная температура; 4 – средняя температура

На рис. 5–6 представлено сравнение результатов расчетов температурной зависимости времени колебательной релаксации N_2 и O_2 с данными, приведёнными в [2].

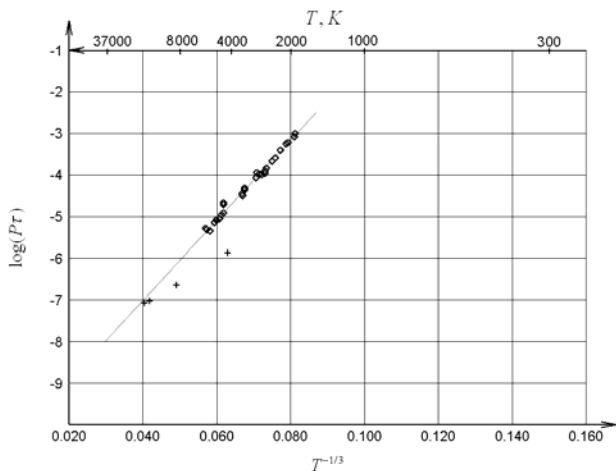


Рис. 5. Сравнение зависимости времени колебательной релаксации N_2 от температуры, полученной в данной работе с данными из [2]: сплошная – аппроксимация [10], ромбики – экспериментальные данные [10], крестики – расчеты методом молекулярной динамики

Следует отметить возрастание расхождений расчетов с экспериментом при низких температурах. Возможно, это связано с использованием чисто классического подхода, в то время как при понижении температуры колебательная степень свободы начинает "замораживаться".

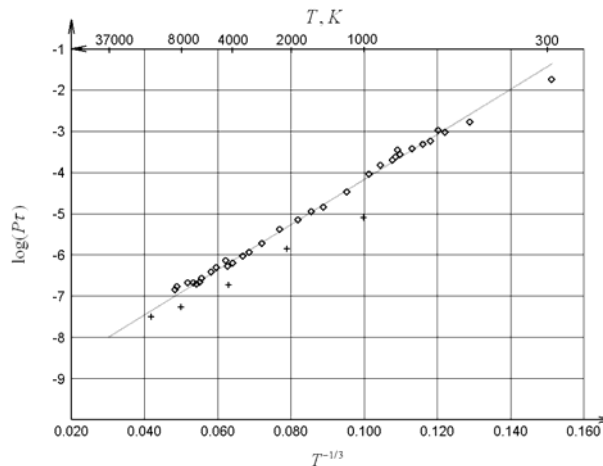


Рис. 6. Сравнение зависимости времени колебательной релаксации O_2 от температуры, полученной в данной работе с данными из [2]: сплошная – аппроксимация [10], ромбики – экспериментальные данные [10], крестики – расчеты методом молекулярной динамики

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-01-00133) и Программы фундаментальных исследований ОЭММПУ РАН (в части разработки алгоритмов решения задач на многопроцессорных компьютерах).

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- U – потенциал взаимодействия атомов в двухатомной молекуле, Дж
- D_e – энергия диссоциации, Дж
- β – параметр потенциала Морзе, Å^{-1}
- r_e – равновесное расстояние между атомами, Å
- r – текущее расстояние между атомами, Å
- R_m – максимальный радиус взаимодействия, Å
- σ – параметр потенциала Леннарда – Джонса, Å
- ε – параметр потенциала Леннарда – Джонса, Дж
- q – координата атома, Å
- v – скорость атома, $\text{Å}/\text{фс}$
- a – ускорение атома, $\text{Å}/\text{фс}^2$
- t – текущее время, фс
- t_0 – начальное время, фс
- Δt – шаг интегрирования, фс
- τ – время релаксации, фс
- α – степень диссоциации
- T_{tr} – поступательная температура, К
- T_{tr0} – начальная поступательная температура, К
- T_{vib} – колебательная температура, К
- T_{vib0} – начальная колебательная температура, К
- E_{vib} – колебательная энергия, Дж
- P_0 – начальное давление в системе, МПа
- k_D – константа скорости диссоциации, $(\text{см}^3/\text{Моль})/\text{с}$
- k – константа Больцмана, Дж/(Моль*К)
- ν – номер колебательного уровня
- ε_ν – энергия колебательного уровня ν , Дж
- ω_e – частота собственных колебаний молекулы, Дж
- $\omega_e x_e$ – постоянная ангармоничности, Дж
- N – начальное число частиц в системе

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kantor A. L., Long L. N., Micci M. M. Molecular Dynamics Simulation of Dissociation Kinetics. // *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*. 2001, Vol. 15, No. 4, p. 478.
2. Millican R.C., White D.R., "Systems of vibrational Relaxation," *J. of Chemical Physics*, 1963, Vol. 39, No. 12, P. 3209.
3. Лосев С.А. Шаталов О.П. Колебательная релаксация молекул кислорода в смеси с аргоном при температуре до 10 тыс. градусов. // *Химия выс. энергий*. 1970, том 4, №3, с.263.
4. Дж. Маргин. Вход в атмосферу. // М., Мир, 1969.
5. Поттер Д. "Вычислительные методы в физике". М., Мир, 1975, 392 с.
6. Погосбемян М.Ю. "Моделирование динамики молекулярных реакций на высокопроизводительных многопроцессорных кластерах." Дисс. на соискание уч. степени к.ф.-м.н., М., Институт механики МГУ, 2005.
7. Норманн Г.Э., Стегайлов В.В. Стохастические свойства молекулярно-динамической ленард-джонсонской системы в равновесном и неравновесном состоянии // *ЖЭТФ*. 2001. Т.119. Вып 5. С.1011–1020.