

А.М. ГРИГОР'ЄВ, Ю.Г. КУЗОВКОВ, І.В. МАРКОВ, Л.А. БУЛАВІН

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет
(Просп. Акад. Глушкова, 2/1, Київ 03127; e-mail: andgrigoriev@gmail.com)**ВПЛИВ ФОРМИ ЧАСТИНОК НА ТЕПЛОФІЗИЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ МОДЕЛЬНИХ РІДИННИХ СИСТЕМ.
РОЗЧИНИ ТВЕРДИХ СФЕРОЦИЛІНДРІВ**

УДК 538.9

Методом Монте-Карло в ізотермічно-ізобаричному ансамблі визначено теплофізичні характеристики систем твердих сфероциліндрів різного ступеня видовженості: густину, адіабатичний та ізотермічний модуль пружності, коефіцієнт теплового розширення та коефіцієнт Джоуля–Томсона за приведеної температури $T = 1,0$ та приведених тисків $P = 1,0$ і $3,5$. Показано, що вплив форми частинок за умови сталості їх об'єму на теплофізичні властивості досліджених розчинів здійснюється опосередковано не через коефіцієнт пакування частинок, а через вільний або доступний об'єм.

Ключові слова: метод Монте-Карло, теплофізичні властивості, вплив форми частинок, вільний або доступний об'єм.

1. Вступ

На даний час можна вважати встановленим, що в молекулярній фізиці сформувався такий напрям досліджень, як фізика рідин та рідинних систем [1]. Розвиток цього напрямку відбувається, переважно, шляхом вдосконалення експериментальних методів, зокрема нейтронних [2–4], та методів комп'ютерного моделювання, зокрема Монте-Карло і молекулярної динаміки [5]. За сферою застосування методи комп'ютерного моделювання доцільно умовно розділити на: 1) фундаментальні; 2) прикладні або інженерні. Призначенням прикладних методів є, головним чином, отримання достовірної і точної інформації про макровластивості систем частинок відомого складу із заданим конкретним потенціалом взаємодії. Відповідні практичні задачі є характерними для багатьох галузей промисловості. На даний час розроблені такі ефективні програми, як, наприклад, Gromacs [6] або LAMMPS [7], які дозволяють в багатьох випадках обходитись без проведення складних експериментів для отримання інформації про теплофізичні властивості конкретних об'єктів. Достовірність і точність отриманих даних ґрунтується на вдалому виборі “силового поля” – набору параметрів, які характеризують взаємодію груп атомів або окремих атомів, що належать одній і тій самій

або різним молекулам дослідженої системи. Чисельні значення цих параметрів отримують шляхом підгонки результатів експерименту та моделювання для тієї чи іншої макроскопічної характеристики (майже завжди густини) для ряду рідинних систем, вибраних “еталонними” [8]. Цінність того чи іншого “силового поля” визначається трансферабельністю параметрів потенціалу на інші рідини або рідинні системи, тобто можливість прогнозувати теплофізичні характеристики рідин, відмінних від “еталонних”. У переважній більшості робіт при розрахунках теплофізичних характеристик мова йде про густину, коефіцієнт самодифузії та коефіцієнт зсувної в'язкості. При цьому виникає складність порівняння результатів моделювання з експериментом. У більшості випадків визначати коефіцієнт самодифузії можна лише за допомогою методів ядерного магнітного резонансу та нейтронного експерименту [3, 9]. Внаслідок складності експерименту відповідних даних мало, а порівнювати дані по густині методологічно не зовсім “чесно”, оскільки параметри моделі отримують саме з цих даних. Що стосується інших характеристик, зокрема адіабатичного та ізотермічного модуля пружності, швидкості поширення ультразвуку, коефіцієнта теплового розширення, коефіцієнта Джоуля–Томсона тощо, то розрахунки цих величин представлені в обмеженій кількості статей [10, 11]. Слід окремо зазначити, що швидкість поширення ультразвуку є характеристикою, яку мо-

© А.М. ГРИГОР'ЄВ, Ю.Г. КУЗОВКОВ, І.В. МАРКОВ,
Л.А. БУЛАВІН, 2021

ISSN 0372-400X. Укр. фіз. журн. 2021. Т. 66, № 10

871

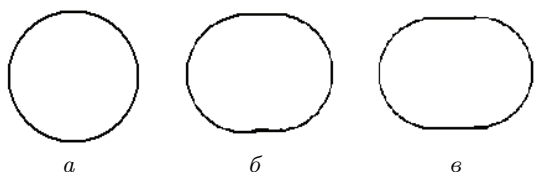


Рис. 1. Тверді сфероциліндри різного ступеня видовженості. Тверда сфера (ТС) діаметром $\sigma = 1,0$ (а). Твердий сфероциліндр (ТСЦ), діаметр сферичної поверхні якого $\sigma = 0,89$, а довжина циліндричної поверхні $L = 0,23$ (б). Твердий сфероциліндр (ТСЦ), діаметр сферичної поверхні якого $\sigma = 0,84$, а довжина циліндричної поверхні $L = 0,42$ (в)

жна точно і досить просто експериментально виміряти. У зв'язку з цим її доцільно використовувати для незалежного оцінювання тієї чи іншої потенціальної моделі. Завданням фундаментального напрямку у комп'ютерному моделюванні є не стільки отримання максимально точних даних про макровластивості систем, скільки встановлення загальних закономірностей, що визначають поведінку макровластивостей систем заданого складу із заданим потенціалом взаємодії частинок. Зокрема, характерною актуальною задачею є встановлення впливу форми молекул на теплофізичні властивості рідин та рідинних систем. Такий вплив на різні теплофізичні властивості індивідуальних рідин для ряду модельних систем з твердим кором досліджувався раніше [12–14]. Проте в цих роботах не зверталось уваги на те, що зі зміною форми частинки змінюється її власний об'єм, внаслідок чого одночасно змінюється зведена густина системи. Тобто теплофізичні властивості порівнювалися для систем, що знаходились фактично в різних зведених станах (в різних областях фазової діаграми). Метою нашої роботи є з'ясування “чистого” впливу форми молекул на теплофізичні властивості рідин та їх розчинів.

2. Об'єкт і методика комп'ютерного експерименту

Дослідження виконувалися на прикладі моделі бінарних розчинів твердих сфероциліндрів (ТСЦ). Характеристики частинок різних сортів задавалися такими, щоб їхній об'єм дорівнював об'єму твердої сфери (ТС) з одиничним діаметром. На рис. 1 наведені моделі трьох сортів частинок різного ступеня видовженості, з яких складалися системи. Досліджувалися три системи бінарних розчинів із

концентрацією $x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$ та $1,0$ мольних часток.

Методом Монте-Карло в ізотермічно-ізобаричному ансамблі [15] для систем із загальною кількістю частинок $N = 216$ були визначені такі теплофізичні характеристики: густина, адіабатичний та ізотермічний модулі пружності, коефіцієнт теплового розширення та коефіцієнт Джоуля–Томсона. Відповідні розрахунки виконувалися, користуючись безрозмірними змінними, в яких одиницею довжини був діаметр твердої сфери σ , одиницею маси – маса частинки m , одиницею швидкості – $\sqrt{k_B T/m}$, де k_B – стала Больцмана, T – температура [16]. Оскільки у системі твердих частинок густина залежить від P і T через їх відношення, то термодинамічний стан системи визначається цим відношенням. У вибраній системі одиниць довжини, маси та швидкості одиницею $P/T \in k/\sigma^3$. Розрахунки виконувалися для приведених P/T із значенням $1,0$ і $3,5$. Зручно про це казати як про розрахунки за приведеної температури $T = 1,0$ та приведених тисків $P = 1,0$ та $3,5$. Під час моделювання використовувались чотири типи генерації нової конфігурації: зміщення молекули як цілого, поворот на випадковий кут навколо центра мас, зміна сорту частинки та зміна об'єму основної комірки. Максимальне зміщення, максимальний кут повороту і максимальна зміна об'єму вибирались у такий спосіб, аби відповідна доля прийнятих конфігурацій дорівнювала 30% [12]. Для обчислення відстані між поверхнями сфероциліндрів застосовувався алгоритм Веги [17]. Згенерована послідовність конфігурацій системи використовувалась для знаходження середніх і середньоквадратичних флуктуацій об'єму системи. Для оцінки похибки обчислених величин загальна послідовність конфігурацій розбивалася на 10 підпослідовностей, для кожної з яких обчислювалися середні значення об'єму та решти величин. Потім знаходили середні значення та випадкову похибку серії з 10 “вимірів”. Густина ρ та ізотермічний модуль пружності K_T розраховувалися за формулами [18]:

$$\rho = \frac{N}{\langle V \rangle}, \quad (1)$$

де N – кількість частинок, $\langle V \rangle$ – середній об'єм комірки;

$$K_T = \frac{T \langle V \rangle}{\langle \Delta V^2 \rangle}, \quad (2)$$

де T – температура, $\langle \Delta V^2 \rangle$ – середній квадрат флуктуації об'єму комірки. Оскільки в системі твердих частинок потенціальна енергія дорівнює нулю, то вирази для розрахунку коефіцієнта теплового розширення α_p та ізобарної теплоємності C_p спрощуються порівняно із загальним випадком:

$$\alpha_p = \frac{P}{TK_T}, \quad (3)$$

де P – тиск;

$$C_p = C_V + P\langle V \rangle \alpha_p. \quad (4)$$

Тут C_V – ізохорна теплоємність, яка для твердих сфер дорівнює $3/2N$, для твердих сфероциліндрів $5/2N$, а для суміші сфер і сфероциліндрів $3/2N_1 + 5/2N_2$, де N_1 – кількість твердих сфер, а N_2 – кількість твердих сфероциліндрів. З одержаних даних були розраховані відношення ізобарної до ізохорної теплоємності γ , модуль адіабатичної пружності K_S

$$K_S = K_T \left(1 + \frac{P\langle V \rangle \alpha_p}{C_V} \right) \quad (5)$$

і коефіцієнт Джоуля–Томсона μ_{JT}

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{\langle V \rangle}{C_p} [T\alpha_p - 1], \quad (6)$$

де H – ентальпія.

3. Результати

Концентраційні залежності досліджених теплофізичних величин наведені на рис. 2, 3, 5–9. Як видно з рис. 2, густина бінарних розчинів твердих сфероциліндрів не залежить від концентрації. Значення густини як індивідуальних систем твердих сфер (ТС) та сфероциліндрів (ТСЦ) різного ступеня видовженості, так і їх взаємних розчинів, є однаковим за фіксованих тиску та температури. Отже, за умови рівності об'ємів частинок їх форма не впливає на густину розчинів.

Що стосується ізотермічного модуля пружності, то його термодинамічна поведінка більш складна. При низьких тисках ($P = 1,0$) значення K_T розчинів ТС і ТСЦ різного ступеня видовженості майже не залежить від складу розчину (рис. 3).

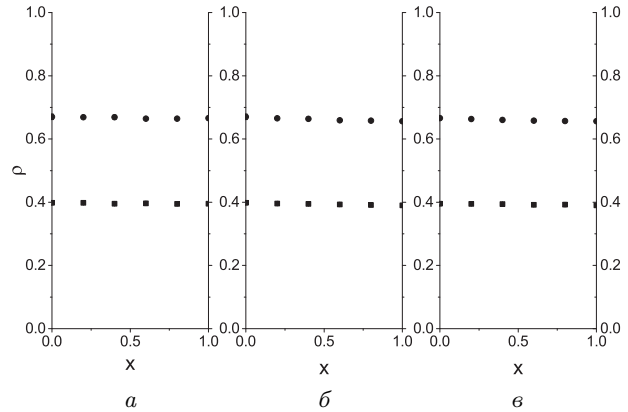


Рис. 2. Концентраційна залежність густини ρ бінарних розчинів твердих сфероциліндрів. Система ТС–ТСЦ з $L/\sigma = 0,25$ (а). Система ТС–ТСЦ з $L/\sigma = 0,50$ (б). Система ТСЦ з $L/\sigma = 0,25$ – ТСЦ з $L/\sigma = 0,50$ (в). ■ – $P = 1,0$, ● – $P = 3,5$

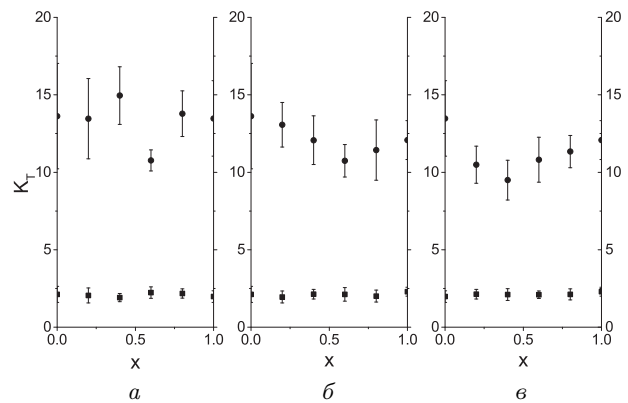


Рис. 3. Концентраційна залежність ізотермічного модуля пружності K_T бінарних розчинів твердих сфероциліндрів. Система ТС–ТСЦ з $L/\sigma = 0,25$ (а). Система ТС–ТСЦ з $L/\sigma = 0,50$ (б). Система ТСЦ з $L/\sigma = 0,25$ – ТСЦ з $L/\sigma = 0,50$ (в). ■ – $P = 1,0$, ● – $P = 3,5$

Із збільшенням тиску ($P = 3,5$) спостерігається деяке зменшення модуля пружності для тих систем, форма частинок яких більше відрізняється від сферичної (рис. 3, в). Так, для більшості розчинів системи ТС–ТСЦ з відношенням $L/\sigma = 0,25$, значення K_T близьке до 14 (рис. 3, а), для розчинів системи ТС–ТСЦ з відношенням $L/\sigma = 0,5$, значення K_T близьке до 12 (рис. 3, б). Для більшості розчинів системи ТСЦ з різним ступенем видовженості значення K_T близьке до 10 (рис. 3, в).

Особливістю концентраційної залежності ізотермічного модуля пружності систем з найбільш ви-

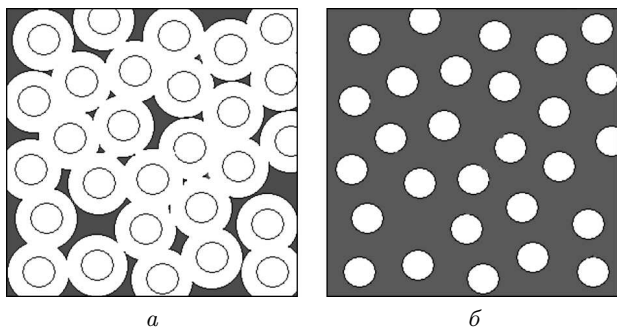


Рис. 4. Доступний або вільний об'єми системи твердих дисків. Зліва сірим позначено доступний або вільний об'єм (а), справа сірим – об'єм, незайнятий частинками (б)

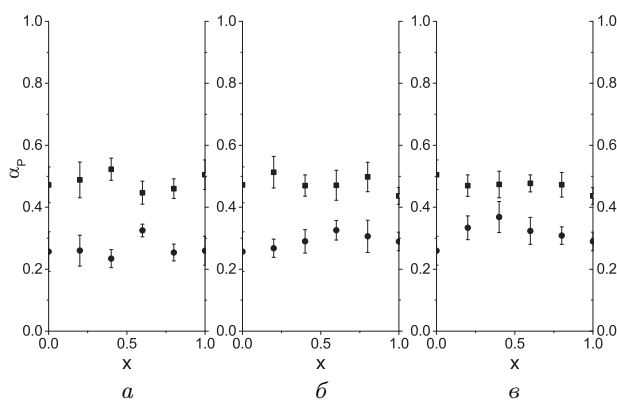


Рис. 5. Концентраційна залежність коефіцієнта теплового розширення α_p бінарних розчинів твердих сфероциліндрів. Система ТС–ТСЦ з $L/\sigma = 0,25$ (а). Система ТС–ТСЦ з $L/\sigma = 0,50$ (б). Система ТСЦ з $L/\sigma = 0,25$ – ТСЦ з $L/\sigma = 0,50$ (в). ■ – $P = 1,0$, ● – $P = 3,5$

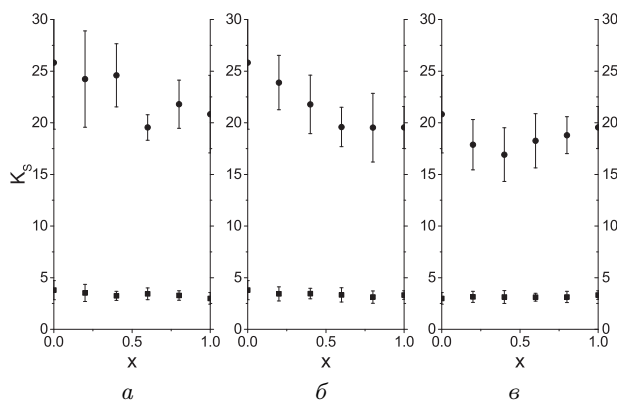


Рис. 6. Концентраційна залежність адиабатичного модуля пружності K_S бінарних розчинів твердих сфероциліндрів. Система ТС–ТСЦ з $L/\sigma = 0,25$ (а). Система ТС–ТСЦ з $L/\sigma = 0,50$ (б). Система ТСЦ з $L/\sigma = 0,25$ – ТСЦ з $L/\sigma = 0,50$ (в). ■ – $P = 1,0$, ● – $P = 3,5$

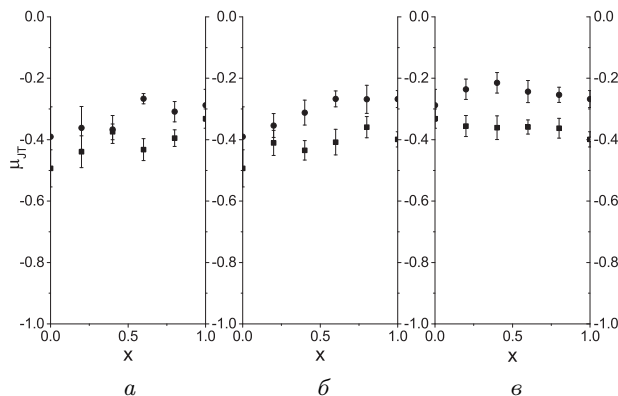


Рис. 7. Концентраційна залежність коефіцієнта Джоуля–Томсона $\mu_{JT}(x)$ бінарних розчинів твердих сфероциліндрів. Система ТС–ТСЦ з $L/\sigma = 0,25$ (а). Система ТС–ТСЦ з $L/\sigma = 0,50$ (б). Система ТСЦ з $L/\sigma = 0,25$ – ТСЦ з $L/\sigma = 0,50$ (в). ■ – $P = 1,0$, ● – $P = 3,5$

довженими сфероциліндрами є наявність мінімуму в області концентрацій $x \sim 0,6$. Отже, за таких значень концентрації розчин можна легше стиснути, що свідчить про його більш “пухку” структуру. Оскільки об'єми частинок однакові, цю особливість не можна пояснити різницею у коефіцієнтах пакування, тобто часткою об'єму системи, яку займають самі частинки. У зв'язку з цим доцільно звернутися до понять виключеного та вільного об'єму, введених Ван-дер-Ваальсом [19]. Виключений об'єм – це об'єм тієї області системи, в яку не можна помістити центр мас частинки без перекриття її із сусідніми частинками. Згідно з Ван-дер-Ваальсом для нещільних систем частинок з твердим кором виключений об'єм дорівнює четвертому об'єму самих частинок і збігається з поправкою на об'єм у рівнянні його імені. Об'єм тієї області системи, в якій можна помістити центр мас частинки без перекриття її із іншими частинками, називається або вільним [20] або доступним [21]. У книзі [22] поняття вільного і доступного об'єму використовуються як синоніми. Різниця між вільним або доступним об'ємом та об'ємом, незайнятим частинками, ілюструється на рис. 4.

Очевидно, що можливість стиснути систему зумовлена наявністю саме таких областей, куди частинка може зміститися, тобто вільним або доступним об'ємом. Відмінність K_T розчинів видовжених частинок порівняно з K_T розчинів сферичних частинок свідчить про відмінність вільних об'ємів в цих системах. У даному випадку це озна-

чає, що вільний об'єм системи видовжених частинок є більшим за вільний об'єм системи сферичних частинок. Якій це можна пояснити тим, що видовжену частинку більш імовірно “втиснути” у систему, “покрутивши” її, тобто знайшовши таку орієнтацію, при якій вона не перекриється із сусідами. Для сферичних частинок ця можливість відсутня.

Що стосується коефіцієнта теплового розширення α_p , то із збільшенням тиску його значення зменшується для всіх трьох систем (рис. 5). При низьких тисках α_p майже не залежить від x для всіх розчинів. При високих тисках концентраційна залежність коефіцієнта теплового розширення має особливості при тих самих концентраціях видовжених сфероциліндрів, що й для K_T . А саме, α_p розчинів при $x \sim 0,4-0,6$ перевищує відповідні значення α_p однокомпонентних флюїдів. Цей ефект теж можна пояснити збільшенням вільного об'єму в розчині порівняно з однокомпонентними системами.

Концентраційна залежність адіабатичного модуля пружності K_S подібна до концентраційної залежності ізотермічного модуля пружності (рис. 6). Відмінність полягає лише в абсолютних значеннях цих модулів.

На рис. 7 наведена концентраційна залежність коефіцієнта Джоуля–Томсона. Як бачимо, в межах похибки визначення залежність $\mu_{JT}(x)$ є близькою до лінійної. Збільшення тиску від $P = 1,0$ до $P = 3,5$ призводить до зростання коефіцієнта Джоуля–Томсона з $-0,4$ до $-0,2$. Від'ємність μ_{JT} означає, що при всіх значеннях тиску і концентрацій температура флюїду при адіабатичному дроселюванні (повільному протіканні газу через пористу перегородку) буде збільшуватися.

4. Основні результати та висновки

1. Методом Монте-Карло в ізотермічно-ізобаричному ансамблі визначено комплекс теплофізичних характеристик флюїдів, що складаються з різних за формою (ступенем видовженості) частинок – твердих сфероциліндрів. При цьому, для виділення саме впливу форми на теплофізичні властивості були забезпечені умови аби досліджені системи знаходилися в однакових зведених станах (форму частинок змінювали, але їх об'єм залишали незмінним).

2. Аналіз теплофізичних характеристик бінарних розчинів твердих сфероциліндрів свідчить про те, що ці характеристики визначаються не коефіцієнтом пакування частинок, а вільним або доступним об'ємом досліджених систем.

3. Вплив форми частинок за умови сталості їх об'єму на теплофізичні властивості вивчених розчинів здійснюється опосередковано через вільний або доступний об'єм. У зв'язку з цим при дослідженні впливу форми частинок на теплофізичні властивості як модельних систем, так і реальних молекулярних розчинів доцільно оперувати саме вільним або доступним об'ємом.

1. І.І. Адаменко, Л.А. Булавін. *Фізика рідин і рідинних систем* (АСМІ, 2006) [ISBN: 966-7653-32-3].
2. A. Furrer, J. Mesot, Th. Strassle. *Neutron Scattering in Condensed Matter Physics. Series on Neutron Technique and Applications: Vol. 4* (WSPC, 2009) [ISBN-13: 978-9810248314].
3. Л.А. Булавін *Нейтронна діагностика рідкого стану речовини* (Інститут проблем безпеки АЕС, 2012) [ISBN: 978-966-02-6196-3].
4. Л.А. Булавін, О.А. Кизима, А.В. Носовський *Нейтронна діагностика розчинів фулеренів* (Інститут проблем безпеки АЕС, 2019) [ISBN: 978-966-02-8922-2].
5. Л.А. Булавін, Н.В. Выгорницкий, Н.И. Лебовка *Компьютерное моделирование физических систем* (Интеллект, 2011) [ISBN: 978-5-91559-101-0].
6. *GROMACS* [https://www.gromacs.org].
7. *LAMMPS Molecular Dynamics Simulator* [https://lammps.sandia.gov].
8. L.-P. Wang, T.J. Martinez, V.S. Pande. Building force fields: an automatic, systematic, and reproducible approach. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, Iss. 11, 1885 (2014).
9. G. Pages, V. Gilard, R. Martino, M. Malrt-Martino. Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance measurements (PFG NMR) for diffusion ordered spectroscopy (DOSY) mapping. *Analyst* **142**, Iss. 20, 3771 (2017).
10. R. Lustig. Direct molecular NVT simulation of the isobaric heat capacity, speed of sound and Joule–Thomson coefficient. *Mol. Simulation* **37**, Iss. 6, 457 (2011).
11. A.N. Grigoriev, T.V. Kleshchonok, I.V. Markov, L.A. Bulavin. Monte-Carlo determination of adiabatic compressibility of hard spheres. *Mol. Simulation* **46**, Iss. 12, 905 (2020).
12. P.A. Monson, D.A. Kofke. Solid-fluid equilibrium: Insights from simple molecular models. *Advances in Chemical Physics* **115**, 113 (2000).
13. M. Marechal H.H. Goetzke, A. Hartel, H. Lowen. Inhomogeneous fluids of colloidal hard dumbbells: Fundamental measure theory and Monte Carlo simulations. *J. Chem. Phys.* **135**, 234510 (2011).
14. M. Dijkstra. Entropy-Driven Phase Transitions in Colloids: From spheres to anisotropic particles. *Advances in Chemical Physics* **156**, 35 (2014).

15. D. Frenkel. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications* (Academic Press, 2001) [ISBN: 0-12-267351-4].
16. В.Я. Антонченко, А.С. Давыдов, В.В. Ильин. *Основы физики воды* (Наукова думка, 1991) [ISBN: 978-5-458-41070-0].
17. C. Vega, S. Lago, E. de Miguel. A fast algorithm to evaluate the shortest distance between rods. *Computers and Chemistry* **18**, Iss. 1, 55 (1994).
18. M.P. Allen, D.J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon Press, 1986) [ISBN-13: 978-0198556459].
19. J.D. van der Waals. *On the Continuity of the Gaseous and Liquid State* (Dover Publication Inc., 1988) [ISBN: 0-486-49593-0].
20. W. Hoover, N. Hoover, K. Hanson. Exact hard disk free volume. *J. Phys. Chem.* **70**, 1837 (1979).
21. R.J. Speedy. Pressure of hard-sphere systems. *J. Phys. Chem.* **92**, 2016 (1988).
22. J.-L. Barrat, J.-P. Hansen Barrat. *Basic Concepts for Simple and Complex Liquids* (Cambridge university press, 2003) [ISBN-13: 978-0521789530].

Одержано 22.02.21

*A.N. Grigoriev, Yu.G. Kuzovkov,
I.V. Markov, L.A. Bulavin*

PARTICLE-SHAPE EFFECT
ON THERMOPHYSICAL PROPERTIES
OF MODEL LIQUID SYSTEMS. SOLUTIONS
OF HARD SPHEROCYLINDERS

Thermophysical parameters (density, adiabatic and isothermal elastic moduli, thermal expansion coefficient, and Joule-Thomson coefficient) of a solutions of hard spherocylinders with various elongations have been determined using the Monte Carlo method applied to an isothermal-isobaric ensemble characterized by the reduced temperature $T = 1.0$ and the reduced pressures $P = 1.0$ and 3.5 . It is shown that the shape of the particles, provided that their volumes are invariant, affects the thermophysical properties of the studied solutions indirectly through the free or available volume of the system, rather than the volume fraction occupied by the particles.

Keywords: Monte Carlo method, thermophysical properties, influence of particle shape, free or available volume.