

УДК 004:536.413

РАСЧЕТ ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ ТЕЛ В МОДЕЛИ С УПРУГИМИ СИЛАМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ АТОМАМИ

Кудряшова Н.А., Фадеев М.С.

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, e-mail: nakatan@list.ru

Представлены результаты компьютерного расчета движения одинаковых атомов в линейной модели кристалла для двух вариантов: а) атомы – материальные точки, не соударяются; б) атомы имеют размеры, абсолютно упруго сталкиваются. Силы взаимодействия между атомами пропорциональны расстоянию между ними. Исходные данные для расчета: размер и масса атома, коэффициент упругости силы взаимодействия, число атомов, их начальные координаты и начальные скорости движения. Для расчета координат и скоростей атомов в процессе их движения использован скоростной алгоритм Верле, применяемый в моделировании методом молекулярной динамики. Расчеты показали, что колебания частиц в обоих случаях ангармонические. При увеличении начальных скоростей движения объемных соударяющихся атомов (т.е. при увеличении температуры вещества) средние расстояния между частицами в процессе колебаний увеличиваются, система увеличивает размеры. В случае атомов – материальных точек рассчитанные средние расстояния между ними не меняются в процессе движения, равны начальным расстояниям, не зависят от начальных скоростей. Движение каждого атома представлено как движение на квазипружине с переменным коэффициентом упругости. В отсутствие соударений энергия атома (сумма его кинетической энергии и потенциальной энергии квазипружины) равна начальной в течение всего процесса движения. При соударениях суммарная энергия каждой частицы претерпевает значительные изменения. Полученные результаты могут быть полезны в исследованиях теплового расширения тел методом молекулярной динамики.

Ключевые слова: тепловое расширение, сила упругости, ангармонические колебания, метод молекулярной динамики

CALCULATION OF THERMAL EXPANSION OF BODIES IN THE MODEL WITH ELASTIC FORCES OF INTERACTION BETWEEN ATOMS

Kudryashova N.A., Fadeev M.S.

Ural Federal University, Ekaterinburg, e-mail: nakatan@list.ru

The results of computer calculation of the motion of identical atoms in a linear crystal model are presented for two variants: a) atoms are material points that do not collide; b) atoms have dimensions, absolutely elastically collide. The forces of interaction between atoms are proportional to the distance between them. The initial data for the calculation are: the size and mass of the atom, the coefficient of elasticity of the interaction force, the number of atoms, their initial coordinates and initial velocities. To calculate the coordinates and velocities of atoms in the process of their movement, the high-speed Verle algorithm used in molecular dynamics modeling was used. Calculations have shown that the vibrations of the particles in both cases are anharmonic. With an increase in the initial velocities of the bulk colliding atoms (i.e., with an increase in the temperature of the substance), the average distances between the particles increase during the oscillation process, the system increases in size. In the case of atoms, which are material points, the calculated average distances between them do not change during movement, are equal to the initial distances, and do not depend on the initial velocities. The motion of each atom is represented as motion on a quasi-spring with a variable coefficient of elasticity. In the absence of collisions, the energy of an atom (the sum of its kinetic energy and the potential energy of a quasi-spring) is equal to the initial energy during the entire motion process. In the event of a collisions, the total energy of each particle undergoes significant changes. The results obtained can be useful in studies of thermal expansion of bodies by the method of molecular dynamics.

Keywords: thermal expansion, elastic force, anharmonic vibrations, molecular dynamics

Для описания и анализа термомеханических свойств кристаллических тел применяются континуальные модели и модели, учитывающие дискретное строение вещества, состоящего из отдельных частиц (молекул, атомов, ионов) [1, с. 7]. В последнем случае нередко используют модель одномерного кристалла, которая позволяет провести относительно простые расчеты и визуализировать их результаты в наглядной форме [2, 3]. В этой модели частицы вещества располагаются на одной прямой и совершают перемещения вдоль этой прямой относительно положений равновесия.

Силы межатомного взаимодействия зависят от расстояния между частицами и рассчитываются различными способами. При малых отклонениях атомов от положений равновесия можно считать, что силы, действующие между ними, являются квазиупругими, а зависимость потенциальной энергии частицы от ее смещения из положения равновесия описывается квадратичной функцией (гармоническое приближение). С помощью модели гармонического приближения можно исследовать колебания атомов в кристалле, рассчитать теплоемкость кристаллической решетки, но рассмо-

треть тепловое расширение тел и явление теплопроводности эта модель не позволяет. Причиной теплового расширения твердых тел считают ангармонические колебания атомов [4].

Столкновения атомов (молекул, электронов, ионов) подразделяются на упругие и неупругие. Многие исследования проведены с учетом упругих столкновений атомных частиц [5, 6]. До настоящего времени в модели гармонических колебаний атомы рассматриваются как материальные точки, связанные друг с другом силами упругости. Возможность столкновений (соударений) атомов в этой модели не изучалась.

Цель и метод расчета

В данной работе сопоставлены два варианта одномерной модели кристалла: а) частицы вещества являются материальными точками, соударений между атомами нет; б) размеры атомов сопоставимы с расстояниями между их положениями равновесия, при сближении атомы абсолютно упруго сталкиваются.

Сила упругости между двумя ближайшими атомами рассчитывается:

$$F_x = k_{\text{упр}} (x_i - x_{i-1} - d),$$

где $k_{\text{упр}}$ – жесткость упругой связи; x_i и x_{i-1} – координаты центров масс атомов; d – размер (условный диаметр) атома.

Выполнено компьютерное моделирование взаимодействия и перемещения атомов. Для расчета координат и скоростей частиц использован скоростной алгоритм Верле, применяемый в моделировании методом молекулярной динамики [7]. Исходными данными для расчетов являются: число атомов n , начальные координаты частиц x_{0i} , проекции начальных скоростей v_{0i} , коэффициент упругости $k_{\text{упр}}$, размер d и масса атома m , число итераций расчета N . Время в процессе движения частиц изменяется дискретно с некоторым шагом Δt . В целях уменьшения погрешности расчетов при движении атомов в течение относительно большого времени $N\Delta t$ шаг Δt выбирался таким, чтобы в процессе расчета энергия всей системы отклонялась от первоначального значения не более чем на 0,1%. На каждом шаге расчета определялись ускорения, координаты и скорости частиц. В момент времени t на атом с номером i действуют силы со стороны ближайших атомов с номерами $i-1$ и $i+1$. Ускорение этого атома:

$$a_x(t) = F_{\text{sx}}(t) / m,$$

где $F_{\text{sx}}(t)$ – сумма проекций сил действия двух ближайших частиц. Удаленные атомы

на рассматриваемую частицу в данной модели не влияют.

Координата частицы в момент времени $t + \Delta t$:

$$x(t + \Delta t) = x(t) + v_x(t) \Delta t + a_x(t) \Delta t^2 / 2.$$

Скорость частицы в этот же момент:

$$v_x(t + \Delta t) = v_x(t) + (a_x(t) + a_x(t + \Delta t)) \Delta t / 2.$$

Рассчитывались: средние значения координат частиц за время $N\Delta t$, отклонение средних координат от начальных, средние расстояния между ближайшими атомами в процессе их движения. Расчеты проведены для числа атомов от 3 до 30. Начальные положения частиц совпадали с их положениями равновесия ($F_{\text{sx}}=0$). В ряде расчетов начальные скорости атомов принимались одинаковыми по модулю. В большинстве случаев проекции скоростей всех частиц выбирались случайным образом из интервала $[-v_{\text{max}}, v_{\text{max}}]$, но так, чтобы суммарный импульс системы был равен нулю.

Расчет коэффициента упругости силы взаимодействия между двумя атомами произведен на основании фрагмента потенциала Леннарда–Джонса (6–12). В этом потенциале на расстоянии σ между центрами атомов энергия их взаимодействия равна нулю. Минимум потенциальной энергии взаимодействия находится на расстоянии $r_{\text{min}} = 2^{1/6} \sigma$. Глубина потенциальной ямы равна ε . Фрагменту потенциала от σ до r_{min} поставлена в соответствие квадратичная функция потенциальной энергии упругого взаимодействия

$$E_p = k_{\text{упр}} \Delta l^2 / 2,$$

где $\Delta l = r_{\text{min}} - \sigma$, а $E_p = \varepsilon$.

Коэффициент упругости рассчитывается в этом случае:

$$k_{\text{упр}} = 2\varepsilon / (r_{\text{min}} - \sigma)^2.$$

Обширная информация о параметрах потенциала Леннарда–Джонса приведена в справочнике [8, с. 579]. Значения параметра σ для различных веществ в справочнике находятся в пределах от 0,2551 нм (гелий) до 0,6464 нм (2,2-диметилпропан). Отношение ε/k (где k – постоянная Больцмана) имеет значения от 10,22 К (гелий) до 809,1 К (вода). Рассчитанные для некоторых веществ коэффициенты упругости приведены в таблице.

В целях представления результатов расчета с наибольшей наглядностью в данной работе приняты следующие параметры: $d=r_{\text{min}}=1$ нм; $k_{\text{упр}}=10$ Н/м; масса частицы (атома, молекулы) $m=10^{-25}$ кг; $\Delta t=5 \cdot 10^{-15}$ с; $N=10000$.

Коэффициенты упругости
для некоторых веществ

Вещество	$k_{упр}$, Н/м
Гелий	0,29
Метан	1,94
Бензол	2,65
Вода	21,35

Результаты расчетов

На рисунке 1 изображены траектории движения шести частиц, полученные при следующих условиях расчета: $v_{0x} = \pm 500$ м/с (модули начальных скоростей одинаковы); атомы не соударяются. На рисунке 2 приведены результаты расчета параметров движения частиц при тех же начальных скоростях, но с учетом соударений. В этом случае, если $x_i - x_{i-1} - d < 0$, то атомы с номерами $i - 1$ и i обмениваются импульсами, т.е. соударяются.

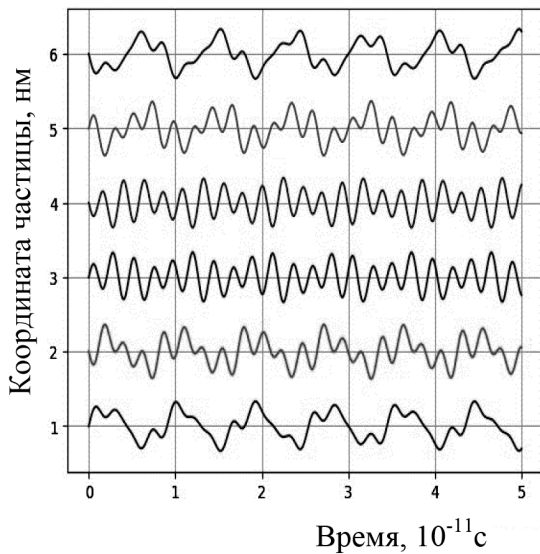


Рис. 1. Изменение координат частиц без соударений

Траектории движения частиц, представленные на рисунках 1 и 2, соответствуют ангармоническим колебаниям. При отсутствии столкновений (рис. 1) амплитуды колебаний больше, колебания происходят относительно начальных положений равновесия. В случае соударений объемных частиц амплитуды колебаний с течением времени (в пределах рассматриваемого временного интервала) уменьшаются, средние расстояния между атомами увеличиваются. Такое движение частиц можно считать колебаниями с ограничением амплитуды [9].

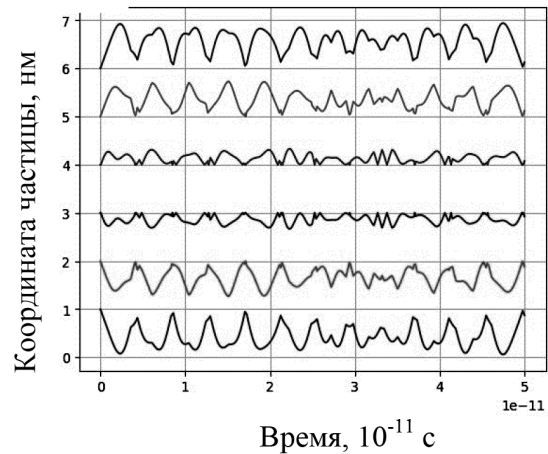


Рис. 2. Изменение координат частиц с соударениями

Расчеты показали: в случае учета соударений атомов, если их начальные скорости увеличиваются, то увеличиваются и средние расстояния между атомами (рис. 3). В случае отсутствия ударов между частицами средние значения координат совпадают с начальными координатами даже при значительном увеличении начальных скоростей частиц.

Колебания атомов в рассматриваемой модели являются ангармоническими (рис. 1 и 2). На любую частицу (кроме крайней на линии) в процессе ее движения действуют упругие силы со стороны двух ближайших атомов с одинаковыми коэффициентами упругости $k_{упр}$. Но можно считать, что каждая частица перемещается под действием не двух, а одной суммарной (равнодействующей) силы, коэффициент упругости k_{var} которой является переменным. В этом случае любой атом перемещается под действием своей, индивидуальной квазипружины, а энергия атома в каждый момент времени складывается из его кинетической энергии и потенциальной энергии квазипружины:

$$E_p = k_{var} \Delta x^2 / 2,$$

где Δx – смещение частицы от положения равновесия (деформация квазипружины).

На рисунке 4 приведена зависимость проекции суммарной силы от Δx для атома с начальной координатой 3 нм (без соударений, рис. 1). Для гармонического осциллятора (с постоянным коэффициентом упругости k) зависимость силы упругости от Δx имеет вид прямой линии, проходящей через начало координат: $F_{упр,x} = -k\Delta x$.

В описываемых расчетах все частицы в начальный момент времени находятся в положениях равновесия, т.е. начальные потенциальные энергии квазипружин равны нулю.



Рис. 3. Зависимость расстояния между атомами от их начальной скорости: 1 – без соударений; 2 – с учетом соударений

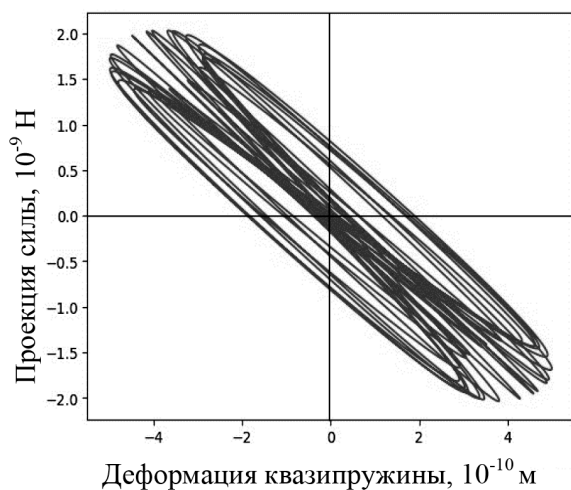


Рис. 4. Зависимость проекции суммарной силы от Δx

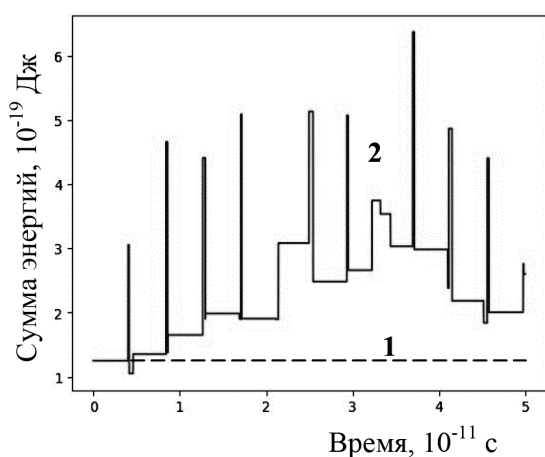


Рис. 5. Суммарная энергия частицы с начальной координатой 3 нм без соударений (1) и при наличии соударений (2)

Потенциальную энергию каждой квазипружины в некоторый момент времени можно рассчитать на основании теоремы о потенциальной энергии (как сумму работ за время $N\Delta t$, совершаемых консервативными силами на каждом временном интервале Δt).

В процессе движения и взаимодействия частиц их кинетические и потенциальные энергии меняются, между частицами осуществляется перераспределение энергий. Но этот процесс происходит различным образом при отсутствии и наличии соударений между частицами. Если соударений нет, то сумма кинетической и потенциальной энергий любой частицы в процессе ее движения остается постоянной: линия 1 на рисунке 5. В процессе соударений эта сумма претерпевает значительные изменения (рис. 5, линия 2).

Заключение

Рассмотрена одномерная модель твердого тела – цепочка одинаковых частиц (атомов, молекул, ионов), связанных квазиупругими короткодействующими силами. Выполнено компьютерное моделирование процессов взаимодействия и перемещения частиц в этой системе в двух вариантах: атомы рассматриваются как материальные точки, соударений между атомами нет (1); атомы имеют размеры сопоставимые с расстояниями между их центрами масс, при сближении соударяются (2).

В результате проведения расчетов выявлено, что колебания частиц в обоих случаях являются ангармоническими. Амплитуды колебаний материальных точек превышают амплитуды колебаний объемных атомов (при одинаковых условиях расчета). Колебания соударяющихся объемных атомов

являются колебаниями с ограниченными амплитудами. Средние расстояния между материальными точками не меняются при изменении их скоростей, задаваемых в начале расчета, и равны начальным средним расстояниям. При увеличении начальных скоростей соударяющихся объемных частиц (при нагревании вещества) средние расстояния между атомами в процессе колебаний увеличиваются (вещество увеличивает свой объем).

Движение частицы, происходящее под воздействием упругих сил ближайших атомов, представлено как движение на квазипружине с переменным коэффициентом упругости. Рассчитана энергия каждой частицы как сумма ее кинетической энергии и потенциальной энергии квазипружины. В отсутствие соударений суммарная энергия частицы равна начальной в течение всего процесса движения. При соударениях суммарная энергия частицы претерпевает значительные изменения.

Полученные результаты могут быть полезны в исследованиях теплового расширения тел методом молекулярной динамики. В расчетных исследованиях теплового расширения необходимо учитывать вероятность того, что между молекулами (атома-

ми) существуют взаимодействия, характеризующиеся как соударения.

Список литературы

1. Кривцов А.М. Деформирование и разрушение твердых тел с микроструктурой. М.: Физматлит, 2007. 304 с.
2. Кривцов А.М., Бабенков М.Б., Цветков Д.В. Распространение тепла в одномерном гармоническом кристалле на упругом основании // Физическая мезомеханика. 2019. Т. 22, № 2. С. 67-76.
3. Захаров А.Ю., Захаров М.А. Одномерная классическая модель динамики кристаллической решетки с учетом запаздывающих взаимодействий // Вестник НовГУ. 2022. № 3. С. 11-14.
4. Сандитов Д.С. Упругие свойства и ангармонизм твердых тел // Физика твердого тела. 2022. Т. 64, № 2. С. 241-254.
5. Евстифеев В.В., Костина Н.В. Рассеяние положительных ионов поверхностью конденсированных сред // Известия ВУЗов. Поволжский регион. Физ.-мат. науки. 2018. № 1. С. 106-146.
6. Голятина Р.И., Майоров С.А. Аналитическая аппроксимация сечений столкновений электронов с атомами инертных газов // Успехи прикладной физики. 2021. Т. 9, № 4. С. 298-307.
7. Герман Е.И., Цыдыпов Ш.Б., Дамдинов Б.Б. Расчет сжимаемости аргона при различных скоростях охлаждения // Теплофизика высоких температур. 2019. Т. 57, № 1. С. 32-36.
8. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: справочное пособие. Л.: Химия, 1982. 592 с.
9. Кудряшова Н.А. Особенности структуры самосогласованного поля молекул в жидкости // Бутлеровские сообщения. 2017. Т. 49, № 3. С. 67-74.