

Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

А. А. Valuev, Н. Е. Norman, Метод молекулярной динамики в теории электронных коэффициентов переноса неидеальной плазмы, *TVT*, 1977, Volume 15, Issue 4, 689–694

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you have read and agreed to these terms of use
<http://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.9.168

January 14, 2025, 19:30:47



ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

ИЮЛЬ — АВГУСТ

1977

МОСКВА

Журнал основан в 1963 году

Выходит 6 раз в год

УДК 533.92

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ В ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОННЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПЕРЕНОСА НЕИДЕАЛЬНОЙ ПЛАЗМЫ

А. А. Валуев, Г. Э. Норман

Рассмотрено применение метода молекулярной динамики к неидеальной системе, состоящей из двух сортов частиц, резко отличающихся по массе (электронов и ионов). Для расчета электронных коэффициентов переноса решаются уравнения движения электронов в течение времени электронной релаксации. Для усреднения по ионам вычисления повторяются для различных начальных конфигураций, выбираемых с помощью метода Монте-Карло. Выполнены расчеты коэффициента электронной диффузии в области числа электронов в дебаевской сфере от 0,5 до 0,05 для плазмы с модельным потенциалом электрон-ионного взаимодействия. Проводится сравнение с экспериментальными данными по электропроводности неидеальной плазмы.

Метод молекулярной динамики [1] для классических систем многих частиц позволяет исследовать динамические характеристики системы: временные корреляционные функции, коэффициенты переноса и т. д. Метод основан на численном интегрировании уравнений движения N частиц в объеме V (обычно с периодическими граничными условиями) и предполагает знание потенциала межчастичного взаимодействия.

Попытка применить метод молекулярной динамики к расчету транспортных свойств неидеальной невырожденной плазмы наталкивается на две принципиальные трудности. Первая связана с различием масс электронов и ионов (способ ее преодоления рассмотрен в данной работе), вторая — учет квантовых эффектов в электрон-ионных взаимодействиях на близких расстояниях. В данной работе использован потенциал, учитывающий эти эффекты в термодинамике согласно [2]. Более строгое решение этой задачи требует отдельного рассмотрения.

Метод расчета. Обычно, применяя метод молекулярной динамики, усреднение по ансамблю заменяют усреднением по времени. Так, для коэффициента самодиффузии

$$D = \int_0^{\tau_1} K(t) dt = \frac{1}{3N\tau_2} \int_0^{\tau_1} dt \int_0^{\tau_2} ds \sum_{i=1}^N v_i(s) v_i(s+t). \quad (1)$$

Строго говоря, $\tau_1 = \tau_2 = \infty$, но фактически в интеграле по t верхний предел интегрирования равен нескольким временам корреляции (время корреляции есть время, при котором $K(t)$ обращается в нуль). В интег-

рале по s верхний предел τ_2 должен быть много больше максимального времени релаксации в системе τ_0 (величина $(\tau_0/\tau_2)^{1/2}$ дает порядок ошибки [3]). Шаг Δt при численном интегрировании уравнений движения должен быть много меньше минимального времени релаксации τ , общее число шагов равно $\tau_2/\Delta t$.

Для плазмы $\tau \approx \tau_e$, где τ_e — время релаксации скоростей электронов по направлениям, для τ_2 должно выполняться неравенство $\tau_2 \gg \tau_{ei}$, где $\tau_{ei} \approx (m_i/m_e)\tau_e$ — время электрон-ионной релаксации по энергиям; m_i и m_e — масса иона и электрона. Таким образом, для общего числа шагов должно выполняться соотношение $\tau_2/\Delta t \gg (m_i/m_e)(\tau_e/\Delta t)$. Быстродействие ЭВМ позволяет решать задачи с числом шагов порядка $\tau_e/\Delta t$. Поскольку $m_i/m_e = 10^3 - 10^6$, обычный метод молекулярной динамики оказывается неприемлемым для плазмы.

Для преодоления этой трудности в [4] предложен метод, в котором динамическая задача решается только для электронов при неподвижных ионах, а усреднение по конфигурациям ионов производится методом Монте-Карло. Рассмотрим коэффициент диффузии электронов

$$D = \frac{C}{3N} \int_0^{\tau_1} \left\langle \sum_{i=1}^N v_i(0) v_i(t) \right\rangle dt. \quad (2)$$

Здесь $C = (n_e/kT)(\partial\mu/\partial n_e)_T$, T — температура; μ , n_e — химический потенциал и концентрация электронов. C вычисляется по данным [2], усреднение ведется по равновесному ансамблю $2N$ частиц в момент времени $t=0$. Пусть мы имеем M равновесных конфигураций

$$A_1, A_2, \dots, A_j, \dots, A_M, \quad (3)$$

различающихся координатами как ионов, так и электронов. Такие конфигурации могут легко быть получены методом Монте-Карло [2]. Обозначим координаты частиц в этих конфигурациях через $r_i(A_j, 0)$. Дополним конфигурации скоростями электронов $v_i(A_j, 0)$. Так как начальные условия должны соответствовать равновесному распределению, то распределение $v_i(A_j, 0)$ должно задаваться максвелловским для каждой конфигурации. Решая теперь M динамических задач с использованием $r_i(A_j, 0)$ и $v_i(A_j, 0)$ в качестве начальных условий, получаем распределение скоростей $v_i(A_j, t)$ в момент времени t для каждой начальной конфигурации. Значение D может быть вычислено по формуле

$$D = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M D_j = \frac{C}{3MN} \sum_{j=1}^M \int_0^{\tau_1} dt \sum_{i=1}^N v_i(A_j, 0) v_i(A_j, t). \quad (4)$$

Верхний предел в интеграле (4) равен по порядку величины τ_e и, следовательно, время расчета определяется числом шагов $M\tau_e/\Delta t$. Предложенный метод может быть применен и для расчета других электронных коэффициентов переноса.

Реализация метода. Алгоритм. Уравнения движения N электронов в поле N неподвижных ионов решались методом, предложенным в [5]. Метод использует явную трехточечную разностную схему с итерациями на каждом временном шаге. Шаг интегрирования по времени и число итераций выбирались из пробных расчетов. В большинстве проведенных расчетов шаг Δt равнялся пяти атомным единицам ($1 \text{ а.е.} = 2,42 \cdot 10^{-17} \text{ с}$), а число итераций — трем. Такие параметры обеспечивают оптимальное время решения при сохранении полной энергии системы с точностью $\pm 3\%$.

Параметры расчета методом Монте-Карло (максимальный шаг смещения, длина марковской цепи) не отличались от параметров [2]. Начальные конфигурации (3) должны быть статистически независимы, т. е. выбираться из цепи Маркова не подряд, а через некоторое количество шагов. Критерием статистической независимости является соотношение

$(D-D_j)(D-D_{j+1}) \ll (D-D_j)^2$. При интервале 10^4 шагов цепи Маркова это неравенство выполняется для всех использованных в расчетах чисел частиц.

Розыгрыш максвелловского распределения начальных скоростей электронов производился согласно [6].

Выбор числа частиц. Число частиц в основной ячейке должно быть достаточным для получения надежных результатов как при расчетах методом Монте-Карло, так и при использовании метода молекулярной динамики. В методе Монте-Карло число частиц должно удовлетворять условию $N \gg N_1 = R_1^3 n_e$, R_1 выбирается таким образом, что взаимодействия частиц, находящихся друг от друга на расстояниях $r > R_1$, не дают существенного вклада в энергию системы. В [2] показано, что $N_1 \cong 1$ в интервале чисел электронов в сфере Дебая $\xi_e = 1 - 0,1$, и достаточным для расчета оказывается $N \cong 20$ ($\xi_e = 4\pi r_D^3 n_e / 3$, r_D — дебаевский радиус).

При использовании метода молекулярной динамики N должно оцениваться из требования, чтобы за время корреляции τ_e частица не успела выйти из основной ячейки за счет диффузии

$$N \gg N_2 = R_2^3 n_e, \quad (5)$$

где R_2 — среднеквадратичное смещение, $R_2^2 = 2D\tau_e$. Так как ни коэффициент диффузии, ни время корреляции заранее неизвестны, то необходимое число частиц может быть определено лишь в ходе расчетов. Оказалось, что $N_2 \cong 3$ при $\xi_e = 0,05$. С уменьшением плотности N_2 быстро растет за счет увеличения как коэффициента диффузии, так и времени корреляции, и $N_2 \cong 10^2$ при $\xi_e = 0,5$.

При необходимости проследить поведение автокоррелятора за время $\tau > \tau_e$ в (5) следует вместо τ_e подставлять τ .

Другие погрешности расчета. 1) Конечность числа конфигураций A_j . В [3] показано, что погрешность автокорреляционной функции, связанная с конечностью времени интегрирования τ_2 в (1), не зависит от времени t и равна $(2\tau_0/\tau_2)^{1/2} K(0)$. По смыслу величина τ_2/τ_0 эквивалентна числу статистически независимых испытаний. Можно показать, что погрешность в случае вычислений по (4) имеет тот же вид и равна $(2/M)^{1/2} K(0)$. Для коэффициента диффузии в литературе [3] принято уменьшать погрешность в $N^{1/2}$ раз*. Кроме того, проверка показала, что результаты вычислений D по трем декартовым координатам статистически независимы. Таким образом, абсолютная погрешность коэффициента диффузии равна

$$\Delta D/C \cong \pm (2/3MN)^{1/2} K(0) \tau_1. \quad (6)$$

2) Вероятностный розыгрыш максвелловского распределения. Эта погрешность связана с тем, что для каждой конкретной реализации максвелловского распределения для конечного числа частиц средняя кинетическая энергия электрона ϵ_k отличается от $3kT/2$. Средняя относительная флуктуация ϵ_k может быть оценена по эмпирической формуле $\delta\epsilon_k = 0,75 N^{-1/2}$.

3) Неучет движения ионов. Для не слишком больших времен эта погрешность имеет порядок величины $(m_e/m_i)^{1/2}$ и в наших расчетах невелика. От этой погрешности можно избавиться, учтя движение ионов за время τ_e .

4) Конечность времени интегрирования в (2). Уменьшение времени τ_1 приводит к увеличению данной погрешности. С другой стороны, погрешность (6) растет с увеличением τ_1 . Поэтому для каждого конкретного расчета можно оценить оптимальное τ_1 и минимальную суммарную погрешность.

* Это не вызывает сомнений, если все N частиц некоррелированы. Поэтому погрешность во всяком случае меньше, чем $(2/MN_0)^{1/2} K(0)$, где $N_0 = V/r_0^3$, r_0 — радиус корреляции.

5) Кроме названных выше основных источников погрешности, существуют еще погрешности, вызванные применением численных методов при решении уравнений движения, а также при интегрировании в формуле (2). Однако даже при применении простейших численных методов эти погрешности малы по сравнению с основными погрешностями.

Результаты. В качестве примера рассмотрена следующая модель двухкомпонентной плазмы*. Потенциал взаимодействия электрон — ион выбран в виде

$$\Phi(r) = \begin{cases} -e^2/r, & \text{если } r \geq a, \\ -(e^2/4a)[5 - (r^4/a^4)], & \text{если } r \leq a, \end{cases} \quad (7)$$

где $a = \beta e^2/\epsilon$, $\beta = 1/kT$, ϵ — безразмерный параметр (в наших расчетах $\epsilon = 3$). Потенциал (7) практически не отличается от термодинамического псевдопотенциала [2], но обеспечивает неразрывность силы в точке $r = a$. Между собой электроны взаимодействуют по кулоновскому потенциалу. Такой выбор потенциалов обеспечивает сохранение термодинамических свойств системы, следующих из расчетов методом Монте-Карло, во время динамической эволюции.

Основное преимущество данной модели заключается в том, что для нее можно установить соотношения подобия. Это следует из рассмотрения уравнений движения в безразмерном виде

$$d^2 \mathbf{R}_i(\theta) / d\theta^2 = - \frac{a^2}{e^2} \sum_{j=1}^N \nabla \Phi[r_{ij}(\theta)] + \sum_{j \neq i}^N \mathbf{R}_{ij}(\theta) / R_{ij}^3(\theta), \quad (8)$$

$$\mathbf{R}_i(0) = \mathbf{R}_i(A_j, 0), \quad \mathbf{v}_i(0) = \mathbf{v}_i(A_j, 0),$$

где $R = r/a$, $\theta = t(e^2/ma^3)^{1/2}$, безразмерная скорость $\tilde{v} = v(ma/e^2)^{1/2}$. Так как начальное распределение координат зависит только от ζ_e , распределение координат \mathbf{R} и скоростей $\tilde{\mathbf{v}}$, а стало быть и автокорреляторы в любой момент времени θ при фиксированном ϵ будут также зависеть лишь от ζ_e . Следовательно, приведенные транспортные коэффициенты являются функциями только ζ_e , так как усреднение по ансамблю с потенциалом, предложенным в [2], не нарушает подобия. Для коэффициента диффузии в качестве приведенной величины можно выбрать $D^* = (1/2)(\pi/2)^{3/2} m^{1/2} e^4 \times \times \beta^{3/2} (\partial \mu / \partial n_e)^{-1} D$.

Расчеты автокорреляционных функций и коэффициентов диффузии электронов проводились в диапазоне $\zeta_e = 0,5 - 0,05$. Автокорреляционные функции будут рассматриваться в отдельной работе. Здесь укажем лишь, что время корреляции довольно сильно возрастает при уменьшении плотности, изменяясь от ~ 500 до 10^4 а.е. (для $T = 10^4$ К) при изменении ζ_e от 0,05 до 0,5.

На рис. 1 представлена зависимость коэффициента диффузии от числа частиц в основной ячейке для $\zeta_e = 0,1$ (а) и $\zeta_e = 0,5$ (б). Вертикальные отрезки соответствуют минимальной суммарной погрешности, обсуждавшейся в предыдущем разделе. При $\zeta_e = 0,1$ результаты практически не зависят от числа частиц уже при $N > 20$. Отклонения от монотонной зависимости на рис. 1, а лежат в пределах погрешности.

Зависимость приведенного коэффициента диффузии электронов D^* от ζ_e приведена на рис. 2; на том же графике показана экстраполированная зависимость Спитцера, справедливая при $\zeta_e \gg 1$

$$\sigma^* = D^* = 0,582 / \ln \Lambda, \quad (9)$$

где $\Lambda = 18 \zeta_e \sqrt{2}$. Расчетные значения D^* лежат ниже зависимости (9) во всем диапазоне ζ_e . В области $\zeta_e \sim 1$ наши результаты с учетом их погрешности приближаются к (9). В [8] на основании экспериментальных данных по электропроводности плазмы в области $\zeta_e = 1 - 0,5$ предлага-

* Эта модель является удобным нулевым приближением. Возможные пути уточнения модели обсуждались в [7].

ется считать в (9) $\ln \Lambda = 3 = \text{const}$ при $\xi_e < 1$. Приближенно это соответствует нашим результатам, однако зависимость D^* от ξ_e все же имеет место и при $\xi_e < 1$. Эта зависимость проходит через минимум в области $\xi_e \sim 0,2$. Расчеты [9] для системы разноименно заряженных твердых сфер показали, что радиус корреляции в такой системе проходит через минимум при $\xi_e = 0,17$. Возможно, что минимум D^* и радиус корреляции в плазме связаны друг с другом, как это отмечено для электролитов [9].

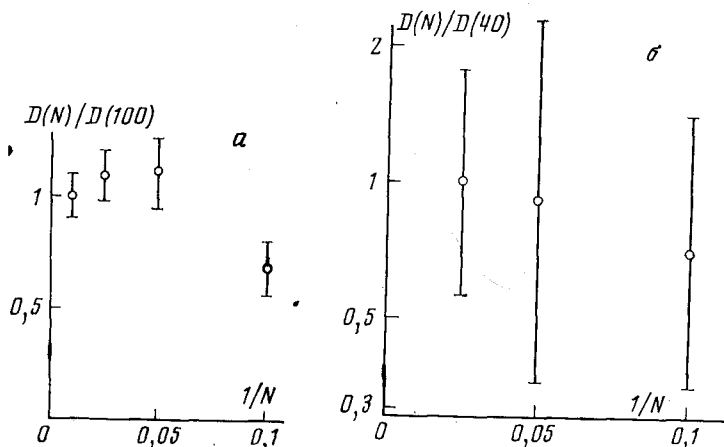


Рис. 1. Зависимость коэффициента диффузии от числа частиц: а — $\xi_e = 0,4$; б — $0,5$

Метод, примененный в данной работе для расчета электронных коэффициентов переноса, практически реализуется при $\xi_e < 1$. Это ограничение связано прежде всего с сильным возрастанием времени корреляции и числа частиц, необходимых для получения надежных результатов при уменьшении плотности системы. Кроме того, согласно (6) увеличение времени τ_1 приводит к увеличению погрешности. Таким образом, для получения достаточной статистики при малых плотностях требуется очень большое количество конфигураций A_j , что также связано с чрезмерным увеличением необходимого машинного времени. Продвижению в противоположную область $\xi_e < 0,05$ препятствует необходимость учета в этой области многочастичных квантовых эффектов.

Электропроводность неидеальной плазмы σ можно рассчитать, используя соотношение

$$\sigma = e^2 \epsilon_0 (\partial \mu / \partial n_e)_T^{-1} \bar{D}, \quad (10)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость. Строго говоря, для расчета электропроводности следует знать как ϵ_0 , так и значение \bar{D} коэффициента диффузии с точным учетом квантовых эффектов. Однако представляет интерес и приближенная оценка σ в предположении $\epsilon_0 = 1$, $\bar{D} = D$.

На рис. 3 представлена безразмерная кулоновская проводимость $\sigma^* = (1/2) (\pi/2)^{3/2} m^{1/2} e^2 \beta^{3/2} \sigma$ как функция ξ_e , а также экспериментальные результаты [10–12] по электропроводности цезиевой плазмы. В области $\xi_e \sim 0,1$, несмотря на грубость использованной в данной работе модели, имеет место хорошее согласие с полученными результатами [13], а также неплохое согласие с [10, 11]. С [10] в целом согласуются абсолютные значения и зависимость при переходе от одной изобары к другой. Получение же температурных зависимостей, приведенных в [10] для $P = \text{const}$, сопряжено с рядом трудностей при обработке результатов измерений [14, 15]. Это относится также и к работе [13]. В области $\xi_e \sim 1$ имеется также согласие с экспериментами [12], хотя сопоставление здесь менее надежно из-за большой статистической погрешности расчета.

На рис. 3 нанесены также данные [16] для аргона. Согласие результатов расчета с [16] подтверждает подобие использованной модели для различных химических элементов. В области $\zeta_e \sim 1$ имеются экспериментальные данные для различных веществ (см., например, [17–20]). Они лежат несколько ниже зависимости (9) и не противоречат нашим результатам.

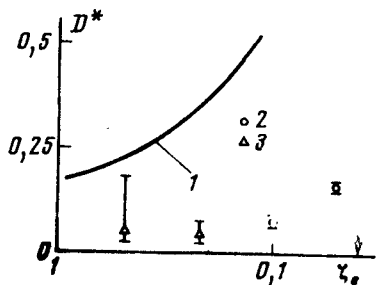


Рис. 2. Приведенный коэффициент диффузии как функция ζ_e : 1 — (9); 2 — $N=100$; 3 — $N=40$; стрелка соответствует точке расхождимости (9)

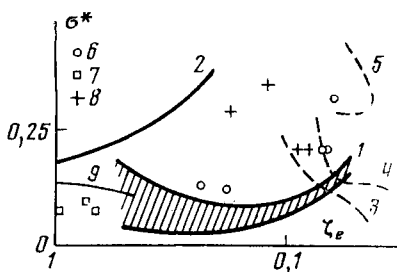


Рис. 3. Приведенная электропроводность как функция ζ_e . Теория: 1 — результаты данной работы с учетом погрешностей; 2 — (9). Эксперимент: 3 — $P=275$ атм [10]; 4 — 600 [10]; 5 — 1100 [10]; 6 — [11]; 7 — [12]; 8 — [16]; 9 — теория [21]

Для более точных моделей соотношения подобия выполняются лишь приблизительно. Это связано с расслоением по температуре термодинамических результатов [2], а также с вкладом квантовых эффектов в \bar{D} [7]. В этом случае на рис. 3 должны появиться серии близких изотерм, несколько различных для разных элементов.

ИВТАН

Поступила в редакцию
26 VIII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Alder, T. Wainwright. J. Chem. Phys., 27, 1208, 1957; 33, 1439, 1960.
2. Б. В. Зеленер, Г. Э. Норман, В. С. Филинов. ТВТ, 10, 1160, 1972; 13, № 5, 913, 1975; А. А. Валуев, Г. Э. Норман, В. С. Филинов. ТВТ, 12, 931, 1974.
3. R. Zwanzig, N. K. Ailawadi. Phys. Rev., 182, 280, 1969.
4. А. А. Валуев, Г. Э. Норман. В сб. Методы Монте-Карло в вычислительной математике и математической физике (под ред. Г. И. Марчука). Новосибирск, 1974, стр. 268.
5. A. Rahman. Phys. Rev., 136A, 405, 1964.
6. Применение вычислительной математики в физической и химической кинетике (под ред. Л. С. Полака). «Наука», 1969, стр. 197.
7. G. E. Norman, A. A. Valuev. XII Int. Conf. Phenom. Ionized Gases, Contributed Papers, p. 257, Eindhoven, 1975.
8. С. И. Андреев, Т. В. Гаврилова. ТВТ, 13, 176, 1975.
9. В. П. Часовский, П. Н. Воронцов-Вельяминов. ТВТ, 14, № 2, 379, 1976.
10. S. G. Varolski, N. V. Jermohin, B. M. Kovalev, P. P. Kulik. XII Int. Conf. Phenom. Ionized Gases, Contributed Papers, p. 181, Eindhoven, 1975.
11. О. С. Бацуков, В. П. Коваленко, В. А. Сеченов, Э. Е. Сон, О. Е. Щекотов. V конф. по теплофиз. свойствам веществ, Киев, 1974, стр. 134.
12. Н. В. Ермохин, Б. М. Ковалев, П. П. Кулик, В. А. Рябый. ТВТ, 9, 665, 1971.
13. И. Я. Дихтер, В. А. Зейгарник, А. Б. Маценко. IV Всес. конф. по физике низкотемпературной плазмы, Киев, 1975, стр. 126/1; И. Я. Дихтер, В. А. Зейгарник. Докл. АН СССР, 227, № 3, 144, 1976.
14. С. Г. Барольский, Н. В. Ермохин, П. П. Кулик, В. А. Рябый. ТВТ, 14, № 4, 702, 1976.
15. А. А. Валуев. IV Всес. конф. по физике низкотемпературной плазмы, Киев, 1975, стр. 71/1.
16. В. Е. Форгов, А. Н. Дремин, А. А. Леонтьев, В. Е. Беспалов, Ю. В. Иванов, В. Б. Минцев, В. К. Грязнов. IV Всес. конф. по физике низкотемпературной плазмы, Киев, 1975, стр. 124/II.
17. В. М. Батенин, П. В. Минаев. ТВТ, 9, 676, 1971.
18. Г. П. Глазунов, В. П. Канцедал, Р. В. Митин. ТВТ, 13, 706, 1975.
19. Н. Н. Огурцова, И. В. Подмошенский, В. Л. Смирнов. ТВТ, 12, 650, 1974.
20. R. Radtke, K. Günter, Beitr. Plasmaphys., 15, № 6, 379, 1976.
21. А. С. Каклюгин, Г. Э. Норман. ТВТ, 11, 238, 1973.