

Отчет по гранту ФПМУ 2014/2015

Орехов М.А.

Детальный анализ имеющихся параметризаций потенциала ReaxFF, нацеленных на описание воды, показал, что на данный момент не существует параметризации хорошо описывающей диффузию ионов OH^- . Наиболее современная и наиболее точно описывающая свойства иона и ионного кластера параметризация [1] дает коэффициент диффузии иона в два раза больший, чем экспериментальное значение. Кроме того имеются большие отклонения от значений, полученных в DFT расчетах [1], в энергии реакции $\text{OH}^- \times [\text{H}_2\text{O}]_n \rightarrow \text{OH}^- \times [\text{H}_2\text{O}]_{n-1} + \text{H}_2\text{O}$, при малых $n \in [1,4]$. Это может вызывать некорректное описание транспорта протона, при диффузии иона OH^- .

В связи с этим было принято решение вместо достаточно сложной задачи оптимизации параметров потенциала вернуться к исследованию простой жидкости и попытаться получить общие закономерности, которые, в перспективе, могут быть перенесены на задачи описания ионов в воде.

Изучено влияние сольватации на свойства иона в простой жидкости. Потенциал взаимодействия иона с атомами жидкости: $U(r) = (E_0 / 2)((R_i / r)^{12} - 3(R_i / r)^4) = \beta / r^{12} - \alpha / r^4$. Атомы жидкости взаимодействуют друг с другом по Леннарду-Джонсу. Использовался метод классической молекулярной динамики. Для расчетов применялся программный пакет LAMMPS.

Рассчитана автокорреляционная функция скорости (АФС) для малого иона в аргоне при $T=87 \text{ K}$ $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$. Она имеет осциллирующий характер. Эти колебания вызваны колебаниями кластера. Это подтверждается аналитическим вычислением его собственных частот.

Рассчитанные времена жизни атомов на 5 слоях кластера (рис. 1) много больше времени осцилляций кластера ($\sim 0,1 \text{ пс}$) и времени корреляций в системе ($\sim 1 \text{ пс}$, определено из АФС). Это позволяет считать, что они движутся с ним как единое целое. Из этих соображений определим радиус кластера равный расстоянию до внешнего слоя $R_{clust} = 0,75 \text{ нм}$.

Если за единицы выбрать m , σ и ϵ – параметры Леннарда-Джонса, то коэффициент диффузии иона $D = D(\alpha, \beta, m, T, n)$. Методом молекулярной динамики были определены зависимости D (α, β, m, T, n) от каждого из параметров в отдельности. Проведена верификация расчетов.

Для анализа результатов моделирования использовалась теоретическая модель HSK [2]. В ней энергия поляризационного притяжения иона определяется из изменения диэлектрической проницаемости при кристаллизации жидкости. Мы изменили модель с учетом использованного нами потенциала и получили радиус кластера: $R_{eff} = \sqrt[4]{\alpha n_i / \Delta P}$, где ΔP – разность давления в системе и давления кристаллизации. Она отличается от оригинальной оценки модели HSK: $R_{original} = R_{eff} / \sqrt[4]{\epsilon_i \epsilon_s} \approx 0,8 R_{eff}$. Эта модификация дает значение радиуса кластера $R_{eff} = 0,75 \text{ нм}$, согласованное с результатами молекулярно динамического моделирования (рис. 1). Из R_{eff} можно вычислить коэффициент диффузии по формуле Стокса-Эйнштейна $D = kT / C\eta R_{eff}$

Обнаружено хорошее согласие результатов молекулярно динамического расчета и оценок модифицированной модели HSK. Отклонения наблюдаются при малой толщине сольватной оболочки. Это может быть вызвано высокой температурой, слабым поляризационным притяжением или большим радиусом иона (рис 2).

Модель HSK не позволяет описать зависимость коэффициента диффузии от сорта иона. В молекулярно динамической модели он описывается радиусом иона R_i . При малых R_i зависимость действительно отсутствует (рис. 2). Наш расчет позволяет определить коэффициент диффузии вне границ применимости HSK и описать зависимость от сорта иона.

Коэффициент диффузии иона не зависит от его массы. Этот факт может быть получен из модели HSK. Кроме того, это объясняется тем, что диффузия определяется массой не иона, а всего кластера, так как он движется как единое целое.

Имеется достаточно хорошее согласие результатов молекулярно динамического расчета и экспериментальных значений коэффициентов диффузии (рис. 2).

В дополнение к расчетам свойств системы в окрестности значений параметров жидкого аргона проводился расчет для жидкого ксенона. Получена аналогичная рис. 2 зависимость от радиуса. Отличительной особенностью является наличие высокого пика в области слабой зависимости от радиуса иона. Этот пик согласуется с экспериментальными данными по подвижности ионов O_2^- в жидком ксеноне.

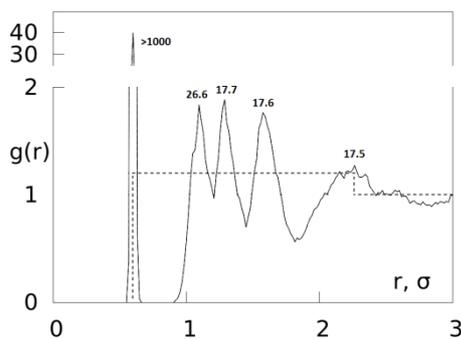


Рис. 1 Радиальная функция распределения ион-нейтральный атом. Над максимумами в пикосекундах показаны времена жизни атомов на соответствующих слоях. Пунктир – аппроксимация плотности при оценке радиуса кластера по формуле (3)

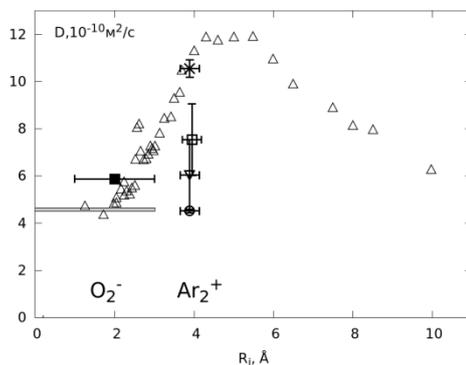


Рис. 2 Зависимость коэффициента диффузии от радиуса иона R_i в жидком ксеноне. Δ – молекулярно-динамические результаты. Значения, полученные из экспериментальных подвижностей ионов: \blacksquare [2], \times [3], \square [4], ∇ [5], \circ [6]. Горизонтальная линия – значение коэффициента диффузии, вычисленное по формулам (3),(4) с $C=4\pi$

Литература

- 1) Computational Catalysis 2013 Chapter 6 A Reaxff Reactive Force-field for Proton Transfer Reactions in Bulk Water and its Applications to Heterogeneous Catalysis
DOI:10.1039/9781849734905
- 2) Hilt O., Schmidt F., Khrapak A. Ionic Mobilities in Liquid Xenon - IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. - 1994. - V. 1. - P. 648.
- 3) Glatte A. et al. Liquid argon calorimeter performance at high rates - Nucl. Instrum. Meth. A. – 2012 -V. 669 -P. 47
- 4) Rutherford J., Walker R. Luminosity limits for liquid argon calorimetry - J. Phys.: Conf. Ser. - 2012. - V.404. - P. 012016.
- 5) Rutherford J., Walker R. Space-charge effects in liquid argon ionization chambers - Nucl. Instrum. Meth. A. - 2015. - V.776. - P. 65.

Статьи в реферируемых изданиях:

1) Lankin A.V., Norman G.E., Orekhov M.A. *Temporal and spatial properties of ion solvation in simple liquids*. Принята в Journal of Physics: Conference Series

2) Ланкин А.В., Норман Г.Э., Орехов М.А. *Свойства сольватных оболочек и подвижность ионов по данным молекулярной динамики*. Принята в Журнал физической химии.

статьи в сборниках:

Фундаментальные основы МЭМС и нанотехнологий. Новосибирск, 15–18 июня 2015 г.

Ланкин А.В., Норман Г.Э., Орехов М.А. *Сольватация ионов при диффузии в простой жидкости*.

Фундаментальные основы МЭМС и нанотехнологий. Доклады конференции 2015. Вып. 5 Том 2. С. 10 - 13

Конференции:

1) 57-я научная конференция МФТИ с международным участием, посвященная 120-летию со дня рождения П.Л. Капицы. 24–29 ноября 2014 года.

Ланкин А.В. Норман Г.Э. Орехов М.А. Диффузия и подвижность ионов в неполярной простой жидкости. *Два устных доклада, сделанных Ореховым М.А.* на секции синергетики и вычислительной нанофизики и секции молекулярной физики

Тезисы: Труды 57-й научной конференции МФТИ с международным участием, посвященной 120-летию со дня рождения П. Л. Капицы.

Молекулярная и химическая физика. М.: МФТИ 2014 С. 29.

Управление и прикладная математика. Том 2. М.: МФТИ 2014 С. 79.

2) XXX International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter. March 1-6, 2015, Elbrus, Kabardino-Balkaria, Russia

Lankin A.V. Norman G.E. Orekhov M.A. Ion solvation at diffusion in simple liquids.

Постер представлен М.А. Ореховым

Тезисы: XXX International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter. March 1-6, Elbrus. Russia. Book of abstracts. 2015 с. 242

3) 13th Workshop on Complex Systems of Charged Particles and their Interaction with Electromagnetic Radiation. Moscow. April 8-10, 2015

Lankin A.V. Norman G.E. Orekhov M.A. Diffusion and mobility of ions in Lennard-Jones liquids.

Устный доклад сделан М.А. Ореховым

Тезисы: Complex systems of charged particles and their interaction with electromagnetic radiation.

Abstracts. с 47

4) 19 th Research Workshop Nucleation Theory and Applications. Dubna, Russia, April 1–30, 2015
Diffusion and mobility of ions in Lennard-Jones liquids.

Устный доклад сделан М.А. Ореховым. Тезисы: не публиковались

5) Атомистическое моделирование, теория и эксперимент. Новый Афон 16-27 августа 2015

Ланкин А.В., Норман Г.Э., Орехов М.А. Пространственные и временные свойства сольватации иона и её влияние на его диффузию в простой жидкости.

Устный доклад сделан М.А. Ореховым

Тезисы: Тезисы докладов 12–го российского симпозиума атомистическое моделирование, теория и эксперимент Foundations of Atomistic Modeling and Simulation. 2015 С. 14