УДК 536.912

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСНОГО СОСТОЯНИЯ КОМПОНЕНТОВ ГЕЛИЕВОГО КОНЦЕНТРАТА МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

THE EQUILIBRIUM STATE MODELING OF HELIUM CONCENTRATE COMPONENTS BY THE METHOD OF MOLECULAR DYNAMICS

Назипов Владислав Тимурович
студент 2-го курса магистратуры,
Уфимский государственный
нефтяной технический университет
nazipovvt@yandex.ru

Малышев Виктор Леонидович
доцент кафедры разработка и эксплуатация газовых
и нефтегазоконденсатных месторождений,
Уфимский государственный
нефтяной технический университет
victor.L.malyshev@gmail.com

Аннотация. Данная статья посвящена моделированию равновесного состояния для газов, составляющих основу гелиевого концентрата – аргона, азота, гелия и метана. Апробирован алгоритм нахождения плотности вещества при различных температурах. Найдены параметры потенциала Леннард-Джонса для гелия, которые позволяют улучшить качество определения плотности жидкой фазы. Представлены рекомендации и перспективы использования молекулярной динамики в качестве инструмента исследования равновесного состояния чистых газов, а также их смесей.

Ключевые слова: метод молекулярной динамики, LAMMPS, потенциал Леннард-Джонса, равновесное состояние, гелиевый концентрат.

Nazipov Vladislav Timurovich
2nd year Master's Student,
Ufa State Petroleum University
nazipovvladislav@yandex.ru

Malyshev Victor Leonidovich
Associate Professor of the Department
of Gas and Oil & Gas Condensate
Field Development and Operation,
Ufa State Petroleum University
victor.L.malyshev@gmail.com

Annotation. The article is devoted to modeling the equilibrium state for gases that form the basis of a helium concentrate – argon, nitrogen, helium and methane. The algorithm for finding the density of a substance at different temperatures has been tested. The parameters of the Lennard-Jones potential for helium have been found, which make it possible to improve the quality of determining the density of the liquid phase. Recommendations and prospects for the use of molecular dynamics as a tool for studying the equilibrium state of pure gases, as well as their mixtures, are presented.

Keywords: method of molecular dynamics, LAMMPS, the potential of Lennard-Jones, the equilibrium state, helium concentrate.

Введение

Знание равновесного состояния газа важно для прогнозирования поведения газа в различных условиях и применения в различных системах: в двигателях внутреннего сгорания, материаловедении, нефтегазовом деле при разработке месторождений и выборе агентов закачки. Особо острым встает вопрос в области критических состояний системы – это такое состояние, при котором интенсивные признаки ее компонентов совпадают, т.е. начинают исчезать различия между физическими свойствами жидкости и пара [1].

Для нахождения интересующих параметров можно провести непосредственный эксперимент с газом или смесью, например, в барокамере [2]. Ограничивающим фактором в таком случае может оказаться стоимость как оборудования, так и проведения эксперимента. Альтернативой в таком случае может служить моделирование методом молекулярной динамики, которое позволяет рассчитывать траектории отдельных атомов и наблюдать за динамикой их взаимодействия [3, 4]. В таком случае единственным ограничением служит лишь мощность компьютера, на котором проводится моделирование [5, 6]. Метод молекулярной динамики позволяет достигать достаточно точных результатов, способных описать термодинамические системы в случаях, когда опытным путем это делать невыгодно или нецелесообразно [7].

Целью данной работы является моделирование чистых газов: аргон, азот, гелий и метан, и сравнение результатов моделирования с результатами экспериментов, проводимых в лабораторных условиях.

Для достижения цели был разработан алгоритм расчета плотности вещества при различных температурах, а также проведено моделирование каждого газа по отдельности для дальнейшего сравнения с плотностями, полученными экспериментально.

Теоретические основы молекулярного моделирования

Первое упоминание метода молекулярной динамики относится к работе [8]. В этой статье авторы с помощью компьютерного моделирования изучали поведение простейшей жидкости, которая состояла из твердых сфер, упруго соударявшихся между собой. Уже в 1964 году в работе [9] был применен потенциал Леннард-Джонса, который позволял точнее описывать исследуемую систему:

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

где r – расстояние между центрами частиц; ε – максимальная энергия взаимодействия между двумя атомами на расстоянии r; σ – расстояние, на котором энергия взаимодействия между двумя атомами становится равной нулю.

Усложнение алгоритмов моделирования и развитие вычислительных мощностей способствовали популяризации метода молекулярной динамики. Появление специализированных программных комплексов (CHARMM, GROMACS, LAMMPS, …) упростило моделирование и снизило необходимость написания собственного программного кода.

Молекулярное моделирование основано на представлении системы атомов как материальных сфер, взаимодействующих друг с другом по законам классической механики. Хотя этот подход и имеет определенные ограничения, он хорошо описывает системы на молекулярном уровне [10].

Из очевидных трудностей в молекулярном моделировании можно назвать большое разнообразие используемых потенциалов взаимодействия атомов и конфигураций системы, ведь правильно подобранные параметры позволяют повысить точность и надежность результатов моделирования.

Математическая модель для решения задачи

Молекулярно-динамическое моделирование парожидкостного равновесия было проведено по аналогии с работой [11], в которой рассчитывались плотности газообразного и жидкого состояния аргона при различных температурах среды. Далее проводилось сравнение плотностей, полученных с помощью молекулярного моделирования с результатами эксперимента при различных температурах [12].

В качестве программного комплекса для проведения молекулярного моделирования был выбран пакет LAMMPS [13] из-за его обширного функционала для моделирования, а также относительного простого синтаксиса для написания декларативного кода описания исследуемой системы.

Моделирование проводилось для различных сидов – специальных значений, использующихся в псевдослучайных генераторах чисел [14], при размере внешнего параллелепипеда 160, 80, 80 Å и при размере внутреннего параллелепипеда 80, 40, 40 Å для осей x, y и z соответственно. Начальное распределение частиц представлено на рисунке 1.

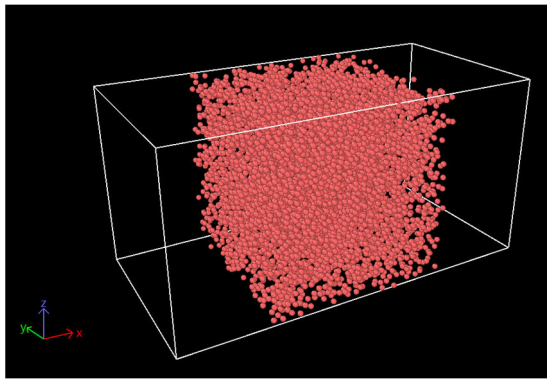

Рисунок 1 – Начальное состояние системы

Количество моделируемых частиц составляет 8000. Термостатирование поддерживается с помощью канонического NVT-ансамбля первые 5000 шагов. Далее 10000 шагов система находится в состоянии равновесия и после производится запись в файл траекторий атомов каждые 1000 шагов.

Для определения плотности параллелепипед делился на 100 слоев, в каждом из которых отдельно считалась плотность. Далее плотности, относящиеся к жидкой или газовой фазе, осреднялись. Результатом становился график распределения плотностей при различных температурах (рис. 2).

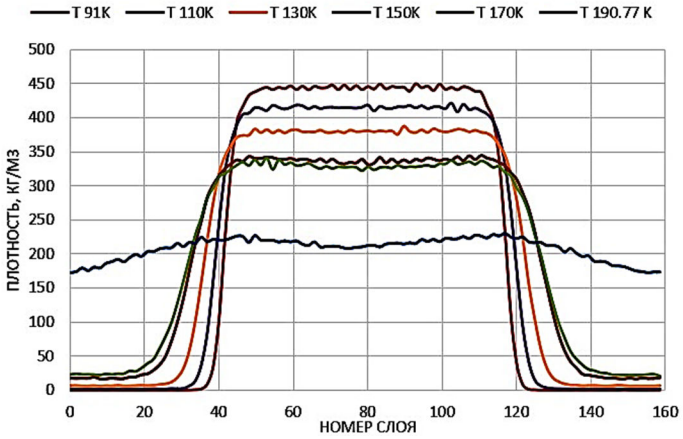

Рисунок 2 – Распределение плотностей по слоям при различных температурах (метан)

В качестве потенциала взаимодействия атомов был взят потенциал Леннард-Джонса. В таблице 1 представлены коэффициенты ε и σ для различных газов, представленных в работе.

Таблица 1 – Значение коэффициентов ε и σ для моделируемых газов

Газ	Значение ε, эВ	Значение σ, Å	Источник
Азот	0.00875	3.636	[15]
Аргон	0.0103	3.4	[16]
Гелий	0.00044*	2.628	[17]
Метан	0.0127	3.73	[18]

* Коэффициент ε для гелия был изменен для наилучшего совпадения с экспериментальными данными.

Коэффициент ε для гелия был изменен для наилучшего совпадения с экспериментальными данными по жидкой фазе – он был уменьшен на 50 %. До этого он составлял 0,00088 эВ [17]. Подбор коэффициента происходил итеративно опытным путем [10, 19] до наилучшего совпадения плотностей. На рисунке 6 приведено сравнение результатов с различными значениями коэффициента ε.

Алгоритм, описанный выше, был адаптирован под выходные данные программы в виде файлов Excel и написан на языке программирования Python.

Результаты моделирования

С помощью алгоритма, описанного выше, была проведена серия вычислительных экспериментов по определению парожидкостного равновесия для аргона, азота, гелия и метана с помощью молекулярной динамики. В качестве результатов были получены графики распределения плотностей по различным температурам и сопоставлены с экспериментальными данными [12].

Аргон

Как видно из рисунка 3, результаты для аргона имеют очень хорошую сходимость с экспериментальными данными – коэффициенты ε и σ подобранные для потенциала, позволяют точно определить состояние системы в различных условиях.

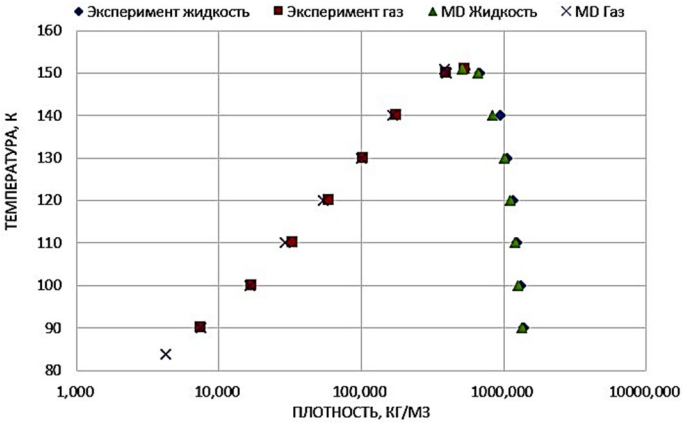

Рисунок 3 – Сравнение плотностей аргона, полученных при моделировании методом МД, с экспериментальными данными

Азот

Результаты для азота также совпадают с экспериментальными данными. Потенциал Леннард-Джонса достаточно хорошо описывает поведение системы, за исключением критической точки 126,25 К. При данной температуре расхождение по жидкой фазе составляет около 40 %. Одной из причин такого поведения могут являться стохастические эффекты вблизи критических точек газа, которые сложно описать с помощью модели молекулярной динамики, т.к. она пытается учесть взаимодействие частиц строго по потенциалу. Также причиной расхождения может быть тот факт, что азот состоит из двух молекул, которые должны быть учтены при моделировании, чего не достигается при использовании потенциала Леннард-Джонса, который для упрощения расчета учитывает набор молекул как одну единую частицу.

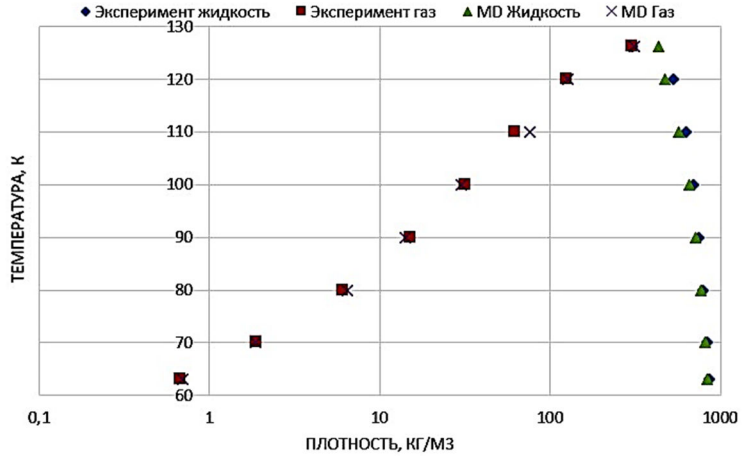

Рисунок 4 – Сравнение плотностей азота, полученных при моделировании методом МД, с экспериментальными данными

Метан

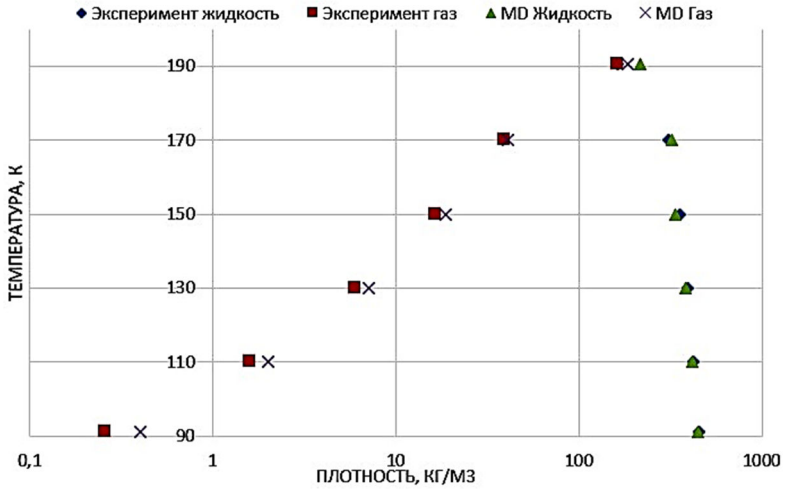

Рисунок 5 – Сравнение плотностей метана, полученных при моделировании методом МД, с экспериментальными данными

Результаты для метана также показывают хорошую сходимость для жидкой фазы, но газовая фаза имеет тенденцию к большей плотности, особенно вблизи критической точки (рис. 5).

Гелий

Сравнивая показатели для гелия с экспериментальными данными, можно заметить большое различие в плотностях в точках 2 К и 3 К (рис. 6). Такое поведение можно объяснить отсутствием учета сил индукции при расчете с помощью потенциала Леннард-Джонса, а также проявлением квантовых эффектов вблизи очень низких температур.

Однако, подобранный коэффициент ε, равный 0,00044 эВ хорошо описывает жидкую фазу. На рисунке 6 показаны также результаты моделирования с коэффициентом 0,00088 эВ, приведенном в работе [17].

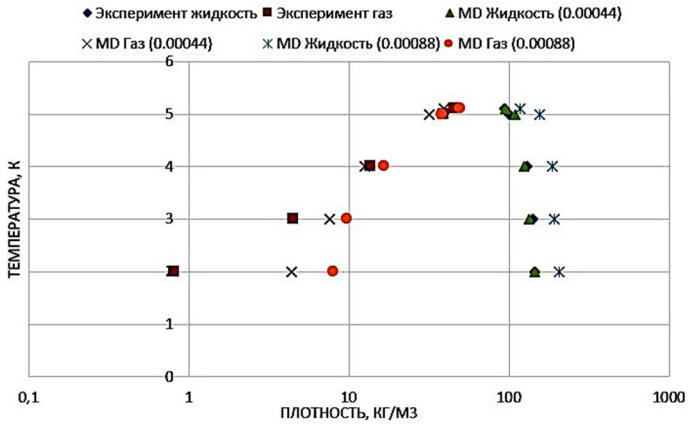

Рисунок 6 – Сравнение плотностей гелия, полученных при моделировании методом МД, с экспериментальными данными

Вывод

Использование метода молекулярной динамики позволяет добиться уменьшения как экономических, так и временных затрат на проведение экспериментов непосредственно с газом, но из-за обилия возможных вариантов конфигурации исследуемой системы требует достаточно тонкой настройки для приведения результатов моделирования к экспериментальным данным.

В данной работе были рассмотрены 4 газа, составляющих основу гелиевого концентрата: азот, аргон, гелий, метан. Было проведено моделирование их парожидкостного равновесия с помощью соответствующих коэффициентов потенциала Леннард-Джонса. Также стоит отметить результаты подбора коэффициента ε для гелия, равного 0.00044 эВ, который позволил добиться лучшего согласования с экспериментальными данными, в отличие от коэффициента 0.00088, который был предложен другими авторами.

Благодарности

Работа выполнена в рамках реализации программы деятельности научно-образовательного центра мирового уровня «Евразийский научно-образовательный центр мирового уровня» Республики Башкортостан (соглашение №МЛН-НОЦ-7 от 21.11.2023).

Список литературы:

1. Акопян А.А. Химическая термодинамика. – М. : Государственное издательство «Высшая школа», 1963. – 528 с.
2. Фазовые переходы. Второе начало термодинамики / Сост. Р.М. Еремина [и др.]. – Казань : Казан. ун-т, 2014. – 57 с.
3. Allen M.P. Computer simulation of liquids / M.P. Allen, D.J. Tildesley. – Oxford : Clarendon Press, 1989. – 400 p.
4. Влияние газа на прочность жидкости на разрыв. Моделирование методами молекулярной динамики / В.Л. Малышев [и др.] // Теплофизика высоких температур. – 2016. – Т. 54. – № 4. – С. 640–644.
5. Ускорение молекулярно-динамического моделирования неполярных молекул при помощи GPU / В.Л. Малышев [и др.] // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2014. – № 3-1. – С. 126–133.
6. FMM/GPU accelerated molecular dynamics simulation of phase transitions in water-nitrogen-metal systems / E. Moiseeva [et al.] // ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Proceedings (IMECE), Houston, TX, 09–15 ноября 2012 года. PARTS A, B, C, D. – Houston, TX: American Society of Mechanical Engineers, 2012. – Vol. 7. – P. 883–892.
7. Малышев В.Л. Моделирование гетерогенной нуклеации в жидком аргоне с твердой частицей методами молекулярной динамики / В.Л. Малышев, Е.Ф. Моисеева // Теплофизика высоких температур. – 2018. – Т. 56. – № 5. – С. 905–908.
8. Alder B.J. Phase transition for a hard sphere system / B.J. Alder, T.E. Wainwright // The Journal of Chemical Physics. – 1957. – № 5. – P. 1208–1209.
9. Rahman A. Correlations in the motion of atoms in liquid argon / A. Rahman // Phys. Rev. – 1964. – № 136. – P. 405–411.
10. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. – М. : Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1982. – 312 с.
11. Исследование прочности жидкости на разрыв методами молекулярной динамики / В.Л. Малышев [и др.] // Теплофизика высоких температур. – 2015. – Vol. 53. – № 3. – P. 423.
12. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – 2-е изд. – М. : Наука, 1972. – 721 с.

13. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator // lammps. – URL : https://www.lammps.org (date of the application 05.02.2024).
14. Random seed // Wikipedia. – URL : https://en.wikipedia.org/wiki/Random_seed (date of the application 05.02.2024).
15. Tchouar N. Thermodynamic, Structural and Transport Properties of Lennard-Jones Liquid Systems. A Molecular Dynamics Simulations of Liquid Helium, Neon, Methane and Nitrogen / N. Tchouar, M. Benyettou, F. Ould Kadour // International Journal of Molecular Sciences. – 2003. – № 4(12). – P. 595–606.
16. Phase Change Characteristics of Ultra-Thin Liquid Argon Film over different Flat Substrates at High Wall Superheat for Hydrophilic / Hydrophobic Wetting Condition: A Non-Equilibrium Molecular Dynamics Study / Mohammad Nasim Hasan [et al.] // Journal of Chemical Engineering. – 2017. – № 1. – P. 49–55.
17. Seung-Kyo Oh Modified Lennard-Jones Potentials with a Reduced Temperature-Correction Parameter for Calculating Thermodynamic and Transport Properties: Noble Gases and Their Mixtures (He, Ne, Ar, Kr, and Xe) // Journal of Thermodynamics. – 2013.
18. The adsorption behaviour of CH4 on microporouscarbons: e□ects of surface heterogeneity/ Dongliang Jin [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – № 16. – P. 11037–11046.
19. Alberto Fraile, Tomas Polcar. Volume and pressure of helium bubbles inside liquid Pb16Li. A molecular dynamics study // Nuclear Fusion. – 2020. – № 4.

List of references:

1. Akopyan A.A. Chemical thermodynamics. – M. : State Publishing House «Higher School», 1963. – 528 p.
2. 2. Phase transitions. Second law of thermodynamics / Compiled by R.M. Eremina [et al.]. – Kazan : Kazan University, 2014. – 57 p.
3. Allen M.P. Computer simulation of liquids / M.P. Allen, D.J. Tildesley. – Oxford : Clarendon Press, 1989. – 400 p.
4. The effect of gas on the tensile strength of a liquid. Modeling by methods of molecular dynamics / V.L. Malyshev [et al.] // High temperature Thermophysics. – 2016. – Vol. 54. – № 4. – P. 640–644.
5. Acceleration of molecular dynamic modeling of nonpolar molecules using GPU / V.L. Malyshev [et al.] // Bulletin of the Nizhny Novgorod University named after N.I. Lobachevsky. – 2014. – № 3-1. – P. 126–133.
6. FMM/GPU accelerated molecular dynamics simulation of phase transitions in water-nitrogen-metal systems / E. Moiseeva [et al.] // ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Proceedings (IMECE), Houston, TX, November 09-15, 2012. PARTS A, B, C, D. – Houston, TX: American Society of Mechanical Engineers, 2012. – Vol. 7. – P. 883–892.
7. Malyshev V.L. Modeling of heterogeneous nucleation in liquid argon with a solid particle by methods of molecular dynamics / V.L. Malyshev, E.F. Moiseeva // High temperature Thermophysics. – 2018. – Vol. 56. – № 5. – P. 905–908.
8. Alder B.J. Phase transition for a hard sphere system / B.J. Alder, T.E. Wainwright // The Journal of Chemical Physics. – 1957. – № 5. – P. 1208–1209.
9. Rahman A. Correlations in the motion of atoms in liquid argon / A. Rahman // Phys. Rev. – 1964. – № 136. – P. 405–411.
10. Kaplan I.G. Introduction to the theory of intermolecular interactions. – M. : Nauka. The main edition of the physical and mathematical literature, 1982. – 312 p.
11. Investigation of the tensile strength of a liquid by methods of molecular dynamics / V.L. Malyshev [et al.] // Thermophysics of high temperatures. – 2015. – Vol. 53. – № 3. – P. 423.
12. Vargaftik N.B. Handbook of thermophysical properties of gases and liquids. – 2nd ed. – M. : Nauka, 1972. – 721 p.
13. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator // lammps. – URL : https://www.lammps.org (date of the application 05.02.2024).
14. Random seed // Wikipedia. – URL : https://en.wikipedia.org/wiki/Random_seed (date of the application 05.02.2024).
15. Tchouar N. Thermodynamic, Structural and Transport Properties of Lennard-Jones Liquid Systems. A Molecular Dynamics Simulations of Liquid Helium, Neon, Methane and Nitrogen / N. Tchouar, M. Benyettou, F. Ould Kadour // International Journal of Molecular Sciences. – 2003. – № 4(12). – P. 595–606.
16. Phase Change Characteristics of Ultra-Thin Liquid Argon Film over different Flat Substrates at High Wall Superheat for Hydrophilic / Hydrophobic Wetting Condition: A Non-Equilibrium Molecular Dynamics Study / Mohammad Nasim Hasan [et al.] // Journal of Chemical Engineering. – 2017. – № 1. – P. 49–55.
17. Seung-Kyo Oh Modified Lennard-Jones Potentials with a Reduced Temperature-Correction Parameter for Calculating Thermodynamic and Transport Properties: Noble Gases and Their Mixtures (He, Ne, Ar, Kr, and Xe) // Journal of Thermodynamics. – 2013.
18. The adsorption behaviour of CH4 on microporouscarbons: effects of surface heterogeneity/ Dongliang Jin [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – № 16. – P. 11037–11046.
19. Alberto Fraile, Tomas Polcar. Volume and pressure of helium bubbles inside liquid Pb16Li. A molecular dynamics study // Nuclear Fusion. – 2020. – № 4.