

М.А. Орехов

'Влияние локальных и коллективных флуктуаций на диффузию в жидкостях''

М.А. Orekhov

Effect of local and collective fluctuations on diffusivity in liquids

В работе рассмотрены механизмы диффузии в жидкости. Результаты работы получены из молекулярной динамики и независимо подтверждены разработанными теоретическими моделями. Рассмотрено разложение коэффициента диффузии на компоненты, отвечающие движению с локальным изменением конфигурации ближайших соседей частицы и коллективному движению вместе с ближайшими соседями. Отдельно исследовались эффекты связанные с флуктуацией этих компонент.

Локальные флуктуации. Обнаружено, что коэффициент диффузии ионов в жидкости существенно возрастает при определенных размерах ионов. Показано, что это происходит вследствие увеличения координационного числа иона, которое меняется при увеличении его размера. Это приводит к увеличению коэффициента диффузии в силу флуктуаций сольватной оболочки иона. Показано, что этот эффект проявляется в различных жидкостях. Это подтверждено прямыми молекулярно динамическими расчетами, теоретической моделью и сравнением с имеющимися экспериментальными данными.

Коллективные флуктуации. Обнаружено, что точность усреднения, при расчетах коэффициента диффузии снижается при увеличении размера молекулярно динамической ячейки. Данный эффект получен в молекулярно динамических расчетах различных жидкостей и растворов. Он связан с увеличением влияния флуктуаций, связанных с коллективным движением частиц. Данные флуктуации возникают только в системах большого размера. Это связано с тем, что коллективное движение тысяч частиц невозможно в молекулярно динамической ячейке содержащей всего несколько сотен частиц. Таким образом, показано, что расчеты коэффициентов диффузии наиболее эффективно выполнять для систем малого размера.

Mechanisms of diffusivity in liquid solution are investigated using molecular dynamics simulation. The decomposition of diffusivity into collective motion of particle with its nearest neighbors and motion with change of the nearest neighbors is considered. Fluctuations on these diffusivity components are considered.

Local fluctuations. It is found that ion diffusivity in liquid significantly increases at particular ion sizes. These sizes correspond to the change of the ion coordination number that appears when ion size increases. This leads to increase of the diffusivity due to fluctuations of the ion solvation shell. The result is shown to be general and appear in different liquids. It is supported by direct molecular dynamics simulations, theoretical model of the effect and available experimental data.

Collective fluctuations. It is found that statistical uncertainty of diffusivity increases with system size. Increase of the uncertainty is shown for pure liquids and liquid solutions by direct estimation of diffusivity variation from molecular dynamics. This effect is caused by the increase of the diffusivity fluctuations caused by the collective hydrodynamics. Such fluctuations only appear in large systems. This is because collective motion of thousands of particles is impossible in system with few hundred of particles. It is shown that small system is the most effective for diffusivity calculation.