

Пространственные и временные свойства сольватации иона и ее влияние на диффузию иона в простой жидкости.

А.В. Ланкин, М.А. Орехов

Московский физико-технический институт (государственный университет)

Объединенный институт высоких температур РАН

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 (~0,1 пс) и времени корреляций в системе (~1 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 $D = D(\alpha, \beta, m_i, T, n_i)$. Методом молекулярной динамики были определены зависимости $D(\alpha, \beta, m_i, T, n)$ от каждого из параметров в отдельности. Проведена верификация расчетов.

Для анализа результатов моделирования использовалась теоретическая модель HSK [1]. 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:

$R_{original} = R_{eff} / \sqrt[4]{\varepsilon_i \varepsilon_s} \approx 0,8 R_{eff}$. 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.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-08-01022-а

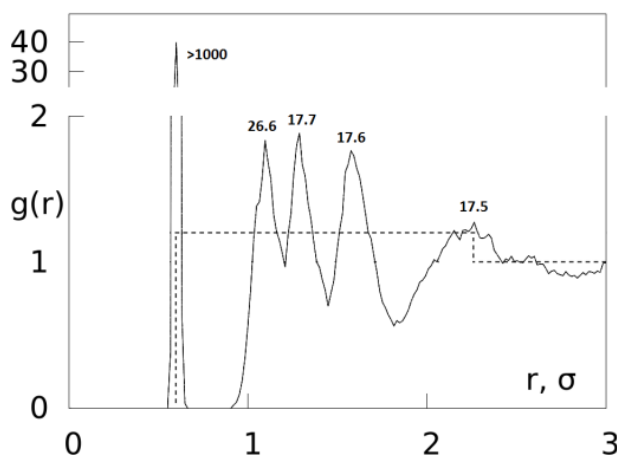


Рис. 1 Радиальная функция распределения ион-нейтральный атом. Показаны времена жизни атомов на слоях в пс. Пунктир – аппроксимация модифицированной модели HSK.

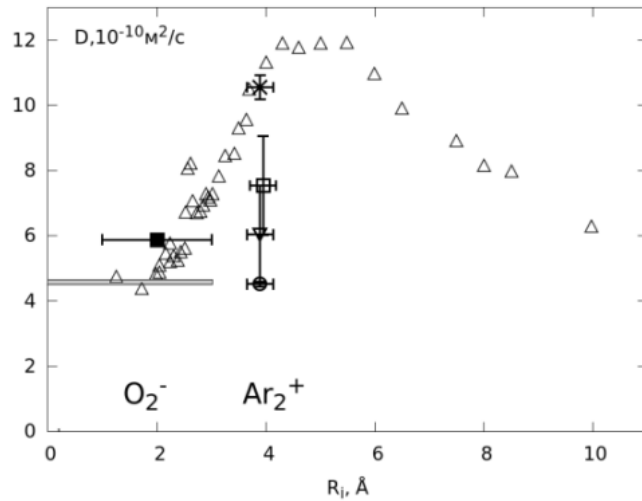


Рис.2 Зависимость коэффициента диффузии от радиуса иона в жидком аргоне. Δ – молекулярно-динамические результаты. Экспериментальные значения: \blacksquare , \times , \circ [2]; \square [3], ∇ [4].

Горизонтальная линия – теоретическая оценка.

Литература

- [1] Hilt O., Schmidt F., Khrapak A. Ionic Mobilities in Liquid Xenon - IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. - 1994. - V. 1. - P. 648.
- [2] Glatte A. et al. Liquid argon calorimeter performance at high rates - Nucl. Instrum. Meth. A. – 2012 -V. 669 -P. 47
- [3] Rutherford J., Walker R. Luminosity limits for liquid argon calorimetry - J. Phys.: Conf. Ser. - 2012. - V.404. - P. 012016.
- [4] Rutherford J., Walker R. Space-charge effects in liquid argon ionization chambers - Nucl. Instrum. Meth. A. - 2015. - V.776. - P. 65.