

© Ш.Б. Цыдытов, А.Н. Парфенов, А.С. Нестеров,  
Д.С. Сандитов, А.А. Машанов

Россия, Улан-Удэ, Бурятский государственный университет

### Расчет скорости звука в аргоне численными методами<sup>1</sup>

Проведен расчет скорости звука в аргоне по данным о радиальной функции распределения, которая определялась двумя разными способами: методом молекулярной динамики и методом интегральных уравнений. Наблюдается удовлетворительное согласие результатов расчета с экспериментальными данными в широком температурном интервале, охватывающем газообразное, жидкое и твердое состояния.

© S.B. Tsydypov, A.N. Parfenov, A.S. Nesterov, D.S. Sanditov, A.A. Mashanov

### The numerical calculation of sound velocity in argon

Calculation of speed of a sound in argon on the data on radial function of distribution which was defined by two different ways is carried out: a method of molecular dynamics and a method of the integrated equations. The satisfactory consent of results of calculation with experimental data in the wide temperature interval covering gaseous, liquid and firm statuses is observed.

Одним из направлений классической статистической физики конденсированного состояния является разработка метода аналитического и численного решения интегральных уравнений для парной функции распределения. Зная радиальную функцию распределения, при заданном потенциале межмолекулярного взаимодействия можно рассчитать в принципе все термодинамические свойства вещества в конденсированном состоянии [1-4].

В отсутствие дисперсии при частотах порядка 1 МГц скорость звука можно рассматривать как термодинамическую величину, наиболее чувствительную к изменениям структуры в сравнении с другими величинами, характеризующими состояние системы [5, 6]. Расчет скорости звука в простых молекулярных системах через радиальные функции распределения в области перехода из жидкого в твердое стеклообразное состояние может дать определенную информацию о процессе стеклования на микроскопическом уровне [4,7].

В данной работе предлагается расчет радиальной функции распределения аргона в газообразном, жидком и твердом состояниях с помощью двух методов - метода молекулярной динамики (МД) и метода интегральных уравнений для функций распределения. На основе полученных результатов проводится расчет скорости звука.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-01-0071а).

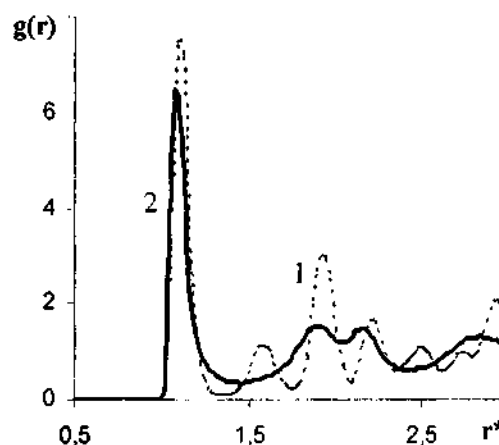


Рис. 1. Радиальные функции распределения аргона, полученные методом МД при начальной приведенной плотности числа частиц  $\rho^* = 0.946$  и конечной температуре  $T = 12$  К.  $r^* = r/\sigma$ . 1 - медленное охлаждение, 2 - быстрое охлаждение

**Метод молекулярной динамики.** Для МД расчета радиальной функции распределения в качестве входных данных были заданы концентрация  $n$ , температура  $T$  и количество частиц  $N=10000$ , которые взаимодействуют в соответствии с потенциалом Леннарда-Джонса

$$U(r) = 4\epsilon \left( \left[ \frac{\sigma}{r} \right]^{12} - \left[ \frac{\sigma}{r} \right]^6 \right), \quad (1)$$

где  $r$  – межатомное расстояние,  $\varepsilon = 120 \cdot k$  и  $\sigma = 3,405E$  – параметры потенциала для аргона [1, 3],  $k$  – постоянная Больцмана. По данным об этих величинах? путем интегрирования уравнений движения каждой из частиц рассчитывались изменения положений атомов при охлаждении в кубе периодичности размером  $10 \times 10 \times 10$  частиц.

Атомы, размещенные вначале в узлах гранецентрированной кубической решетки, движутся к состоянию равновесного распределения частиц при данной постоянной температуре. Траектория каждой частицы рассматривается как совокупность последовательностей шагов, длина которых пропорциональна интервалам времени  $\Delta t$ . Элементарные акты случайных смещений всех атомов системы составляют одну итерацию. Через каждые 10000 итераций, соответствующих времени движения системы  $10^{-11}$  с, приведенная температура  $T^* = kT/\varepsilon$  понижалась на 0,02 ( $\sim 2,4$  К). Скорость охлаждения составляла  $1,5 \cdot 10^{13}$  К/мин.

После каждых 10000 МД итераций по известной методике [1] подсчитывалась радиальная функция распределения, характеризующая упорядоченность атомов в системе:

$$g(r) = \frac{1}{4\pi \cdot r^2 dr} \frac{dN}{n}, \quad (2)$$

где  $dN$  – число частиц в сферическом слое  $dr$  на расстоянии  $r$  от произвольно выбранного атома,  $4\pi r^2 dr \cdot n$  – среднее число частиц в этом сферическом слое.

На рис. 1 приведены усредненные по всем направлениям радиальные функции распределения атомов аргона, полученные при скоростях охлаждения  $1,5 \cdot 10^{13}$  К/мин и  $1,5 \cdot 10^3$  К/мин для конечной температуры 12 К, что значительно ниже температуры кристаллизации 83,8 К.

Как видно, при медленном охлаждении получается радиальная функция распределения кристаллического аргона [4], а при быстром охлаждении наблюдается заметное расщепление второго максимума этой функции на два пика. Это дает основание говорить о размывании вероятностного распределения атомов в пространстве второй координационной сферы, что можно связать с процессом аморфизации [4,7]. Действительно такой признак аморфного состояния в области второго максимума

функции распределения подтверждается экспериментами по нейтронному и рентгеновскому рассеянию [8].

В ходе МД эксперимента наряду с радиальной функцией  $g(r)$  рассчитываются плотность системы  $\rho = m \cdot n$  ( $m$  – масса частицы) и давление  $p$  по следующей формуле статистической физики жидкостей [1-3]:

$$p = nkT - \frac{4\pi n^2}{6} \int_V g(r) \frac{dU(r)}{dr} r^3 \cdot dV. \quad (3)$$

По значениям давления  $p$  и плотности  $\rho$  на каждом шаге расчетов можно определить их изменения  $\Delta p$  и  $\Delta \rho$ , что дает возможность вычислить скорость звука

$$c = \sqrt{\gamma \frac{\partial p}{\partial \rho}} \approx \sqrt{\gamma \frac{\Delta p}{\Delta \rho}}, \quad (4)$$

где  $\gamma$  – отношение теплоемкостей  $C_p/C_v$ , а  $\partial p$  и  $\partial \rho$  – амплитуды давления и плотности в звуковой волне. Здесь и далее значение параметра  $\gamma$  берётся из литературных данных по известным  $p$  и  $\rho$  [9-11].

**Метод интегральных уравнений.** В этом методе для расчёта радиальной функции распределения  $g(r_{12})$  использовалось уравнение Орнштейна-Цернике [1-3]:

$$g(r_{12}) = h(r_{12}) + 1 = 1 + C(r_{12}) + n \int C(r_{13}) h(r_{23}) dV_3, \quad (5)$$

которое решалось численным методом Лабика-Малиевского [12]. Здесь  $n$  – концентрация частиц,  $h(r)$  – парная корреляционная функция,  $C(r)$  – прямая корреляционная функция. Парная корреляция частиц  $h(r)$  складывается из прямой корреляции  $C(r)$ , возникающей за счет непосредственного взаимодействия пары частиц, и не прямой корреляции, обусловленной одновременным взаимодействием данной пары частиц с остальными частицами системы.

В качестве входных данных были заданы плотность числа атомов  $n$  и температура системы частиц, взаимодействующих согласно потенциалу Леннарда-Джонса (1) с вышеуказанными параметрами  $\varepsilon$  и  $\sigma$  для аргона. В ходе численного решения уравнения (5) рассчитывались плотность  $\rho$  и давление  $p$  системы. Таким образом, получив решение уравнения Орнштейна-Цернике (5) при двух достаточно близких значениях концентрации  $n$ , далее по фор-

136 муле (4) можно рассчитать значение скорости звука.

Для определения скорости звука по формуле (4) вместо дифференцирования давления  $p$  по плотности  $\rho$  можно использовать основное свойство парной корреляционной функции  $h(r)$ , связывающее её с изотермической сжимаемостью системы [2]:

$$kT \left( \frac{dn}{dp} \right) = 1 + 4\pi n \int_0^{\infty} h(r) r^2 dr. \quad (6)$$

С учетом  $n = \rho / m$  из (4) и (6) окончательно получаем для скорости звука следующее выражение:

$$c = \sqrt{\frac{\gamma k T}{m} \cdot \left( 1 + 4\pi n \int_0^{\infty} h(r) r^2 dr \right)^{-1}}, \quad (7)$$

где  $h(r) = g(r) - 1$  – парная корреляционная функция распределения, определяемая в ходе численного решения уравнения Орнштейна-Цернике (5), отношение теплоемкостей  $\gamma$  находится так же, как и в предыдущем способе.

**Обсуждение результатов.** На рисунках 2 и 3 приводятся результаты расчета скорости звука в аргоне методом молекулярной динамики при медленном и быстром охлаждении в интервале от 300 до 30 К при давлениях 1 и 40 атм., охватывающие газовую, жидкую и твердую фазы. Для сравнения на этих же рисунках приведены данные расчета скорости звука методом интегральных уравнений по формуле (7) в газообразной, метастабильно-газовой и жидкой фазах аргона, где уравнение (5) имеет решения. Здесь же даны экспериментальные значения скорости звука в аргоне [9-11].

Как видно, наблюдается вполне удовлетворительное согласие расчетных данных по скорости звука в газообразном аргоне, полученных методом МД (2) и методом интегральных уравнений (5), как между собой, так и с экспериментальными данными [9-11], что свидетельствует о корректности обоих способов расчета скорости звука.

Скачки величины скорости звука на рис. 2 и 3 соответствуют фазовым переходам системы. В точке  $T \approx 90$  К происходит конденсация пара (рис. 2), в точке  $T \approx 86$  К – кристаллизация жидкости, а при температуре  $T \approx 75$  К наблюдается переход системы в аморфное состояние. Переходу систе-

мы из газообразного состояния в жидкое соответствует скачок при температуре  $T \approx 150$  К, конденсация жидкости наблюдается при температуре  $T \approx 80$  К, а её амортизация – при температуре  $T \approx 60$  К (рис. 3).

При этом точки, соответствующие скорости звука, рассчитанной с помощью интегрального уравнения Орнштейна-Цернике (5), имеют продолжение в области переохлажденного пара (рис.2, участок 2), что свидетельствует о справедливости этого уравнения в области метастабильных состояний.

В области жидкого аргона (рис. 3, участок 4) имеется небольшое систематическое расхождение между данными по скорости звука, полученными методом интегральных уравнений и МД методом при медленном охлаждении. Лучшее согласие с экспериментом дает метод интегральных уравнений, что, на наш взгляд, обусловлено погрешностями итерационной процедуры при расчете радиальной функции распределения  $g(r)$  методом МД. Область жидкого состояния при атмосферном давлении (рис.2, участок 4) значительно уже, чем при давлении 40 атм. (рис.3, участок 4), что согласуется с фазовой

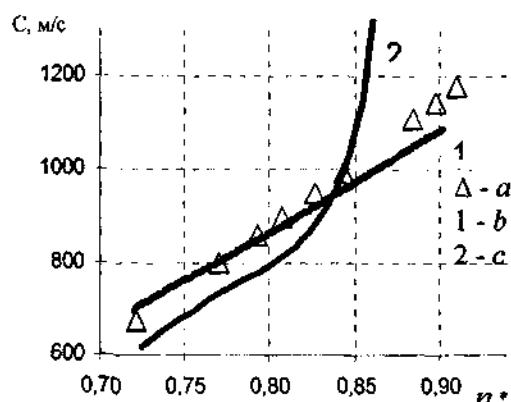


Рис. 4 Зависимость скорости звука  $c$  в аргоне от приведенной плотности  $n^*$  при  $T=120$ К. а – эксперимент [4], б – расчёт по (4), в – расчёт по (7)

гласуется с фазовой диаграммой аргона [4]. Скорость звука в жидкости при быстром охлаждении имеет заметно меньшие значения, особенно при давлении 1 атм. (рис.2, участок 4), чем при медленном равновесном охлаждении. По-видимому, это обусловлено тем, что при быстром охлаждении частицы жидкости не успевают перестроиться в структуру равновесной жидкости и

имеют больший коэффициент сжимаемости, чем у более плотной равновесной жидкости.

Значения скорости звука на границе газ-жидкость (рис.3, участок 3), рассчитан-

ные с помощью уравнения Орнштейна-Цернике (5), показывают, что это уравнение имеет решение в метастабильной области перегретых жидкостей.

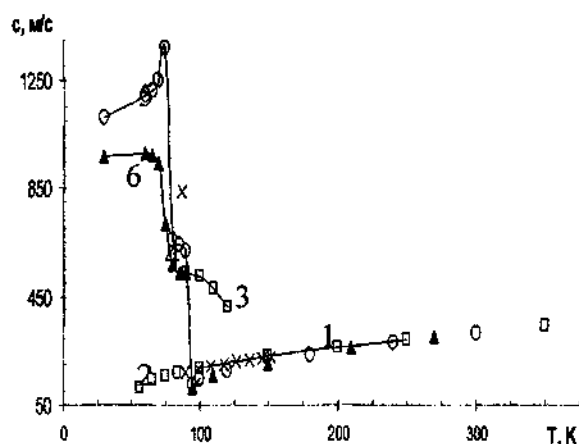


Рис. 2. Зависимость скорости звука в аргоне от температуры при давлении 1 атм. а – МД расчет при медленном охлаждении, б – МД расчет при быстром охлаждении, выражение (4); с – метод интегральных уравнений, выражение (4); d – эксперимент [7]; 1-газ, 2-переохлажденный газ, 3- перегретая жидкость, 4 – жидкость, 5 – кристалл, 6-стекло.

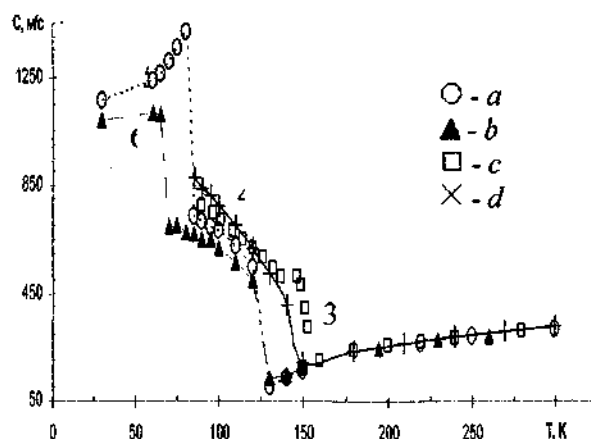


Рис. 3. Зависимость скорости звука в аргоне от температуры при давлении 40 атм. а – МД расчет при медленном охлаждении, б – МД расчет при быстром охлаждении, с – метод интегральных уравнений, выражение (4), d – эксперимент [7]. 1-газ, 3- перегретая жидкость, 4 – жидкость, 5 – кристалл, 6-стекло

На рис. 4 приведены результаты расчета скорости звука по формулам (4) и (7) в газовой фазе аргона методом интегральных уравнений в зависимости от приведенной плотности  $n^* = n\sigma^3$ . Там же даются экспериментальные данные [9-11]. Как видно, лучшее совпадение с экспериментом дает формула (4), хотя радиальная функция распределения  $g(r)$  получена при численном решении с помощью одного и того же уравнения Орнштейна-Цернике (5). Это обусловлено, на наш взгляд, тем, что при вычислении скорости звука по формуле (4) наибольший вклад дают значения радиальной функции распределения  $g(r)$  при малых значениях  $r$ , где значения функции  $g(r)$  и  $dU/dr$  достаточно велики. А на результат расчета по соотношению (7) влияют значения функции  $h(r)=g(r)-1$  при больших значениях  $r$ . Сравнение данных, полученных с помощью выражений (4) и (7), фактически равносильно сравнению точности определения различных частей радиальной функции распределения  $g(r)$ . Поэтому отмечен-

ное расхождение свидетельствует о некоторой термодинамической несогласованности использованного приближенного уравнения Орнштейна-Цернике.

Переход из жидкого в аморфное стеклообразное состояние является ярко выраженным кинетическим явлением, зависящим от скорости охлаждения и скорости структурной перестройки кинетических единиц [13,14]. Поэтому граница перехода определяется условиями проведения эксперимента [4, 15]. При быстром охлаждении молекулы не успевают перестроиться в кристаллическую структуру, в результате чего случайная структура жидкости оказывается «замороженной» и характеризуется очень большими, практически бесконечными, временами релаксации, что фактически означает независимость функций распределения от времени. Это позволяет рассчитывать термодинамические свойства вещества в конденсированном состоянии, включая фазовые переходы.

Таким образом, расчет скорости звука в аргоне методом молекулярной динамики

- 138 и методом интегральных уравнений для функций распределения приводит к вполне разумным результатам в газообразном, жидком и твердом состояниях, включая области фазовых переходов. Предлагаемый подход применим не только в равновесных состояниях системы, но и в неравновесном стеклообразном состоянии.

### *Литература*

1. Крокстон К. Физика жидкого состояния. – М.: Мир, 1978. – 400 с.
2. Физика простых жидкостей. Статистическая теория / под ред. Г. Темперли. – М.: Мир, 1971.
3. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. – М.: Наука, 1978.
4. Саркисов Г.Н. // УФН. – 2002. – Т. 172. – № 6. – С. 647-669.
5. Михайлов И. Г., Соловьев В. А., Сырников Ю. П. Основы молекулярной акустики. – М.: Наука, 1964.
6. Ноздрев В.Ф., Федорищенко Н.В. Молекулярная акустика. – М.: Высш. шк., 1974.
7. Сандитов Д.С., Цыдыпов Ш.Б., Парфенов А.Н. // ЖФХ. – 2005. – Т. 79. – № 9. – С. 1464-1468.
8. Скрышевский А. Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. – М.: Высш. шк., 1980.
9. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Физматгиз, 1963.
10. Stewart R.B., Jacobsen R.T. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1989. – V. 18. – № 2. – Pp. 639-798.
11. Younglove B.A. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1982. – V. 11. – P.1-11.
12. Labik S, Malijevsky A., Vonka P. A rapidly convergent method of solving the OZ equation // Molecular Physics. – 1985. – V. 56. – № 3. – Pp. 709-715.
13. Аграфонов Ю.В., Сандитов Д.С., Цыдыпов Ш.Б. Физика классических неупорядоченных систем. – Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госун-та, 2000.
14. Сандитов Д.С. // Доклады РАН. – 2005. – Т. 403. – № 4. – С. 210.