УДК 536.7

РАДИАЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И СКОРОСТЬ ЗВУКА В ПЛОТНЫХ ГАЗАХ И ЖИДКОСТЯХ

О. П. Николаева

(*кафедра квантовой статистики и теории поля*)

E-mail: nikolaev@phys.msu.ru

В настоящей работе получено выражение для скорости звука через радиальную функцию распределения и ее производную по температуре. Так как из экспериментальных данных могут быть независимо определены радиальная функция распределения и скорость звука, то найденная связь позволяет проанализировать особенности фазовой диаграммы вещества и термодинамическую согласованность уравнений состояния.

Введение

Методы вычисления радиальной функции распределения для однородной фазы вещества в последние годы получили существенное развитие [1–4]. При этом точность вычисления позволяет определить не только саму функцию распределения, но и ее производную по температуре. В результате стало возможным определять характеристики вещества исходя лишь из двухчастичной функции распределения, не прибегая к функциям более высокого порядка. Это относится и к скорости звука. В данном случае существует связь между важными характеристиками однородной фазы вещества, которые экспериментально могут быть найдены независимо. Это позволяет проверить согласованность экспериментальных данных, а также получить более полную информацию о фазовой диаграмме вещества, особенно для плотных газов и жидкостей, статистическая термодинамика которых создана лишь в последние десятилетия.

В настоящее время скорость звука может быть измерена с высокой степенью точности. Поэтому найденная связь дает возможность исследовать поведение двухчастичной функции распределения, когда ее аналитический расчет предполагает целый ряд физических допущений в рамках термодинамической теории возмущений (например, для веществ со сложной молекулярной структурой) либо для веществ в экстремальных условиях.

Наряду с этим при исследовании распространения звуковой волны достаточно большой частоты в однородных средах возникает необходимость учета дисперсии звука и его поглощения. Рассмотрение данных вопросов связано с целым рядом проблем [5, 6]. Для их решения необходимо знать с высокой степенью точности выражение для скорости звука в зависимости от термодинамических параметров при не очень высоких частотах, чтобы в дальнейшем разделить дисперсионные эффекты и неточности в определении скорости звука из-за погрешностей в термодинамических приближениях.

При увеличении амплитуды колебаний в звуковой волне возникают нелинейные эффекты [7, 8]. Для их корректного разрешения также необходимо знать зависимость скорости звука от свойств среды с высокой степенью точности.

Особый интерес представляет поведение радиальной функции распределения и скорости звука в окрестности критической точки [9].

В данной работе мы определим выражение для скорости звука через радиальную функцию распределения и ее производную от температуры, а также сравним полученные результаты с экспериментальными данными.

Радиальная функция распределения

Рассмотрим систему N одинаковых частиц, находящихся в макроскопическом объеме V при температуре T. Силы взаимодействия считаем центральными, и пусть она характеризуются потенциалом $\Phi(r)$. Тогда потенциальная энергия системы определится как

$$U_N = \sum_{1\leqslant i<j\leqslant N} \Phi(|q_i - q_j|), \tag{1}$$

где q_i — радиус-вектор, определяющий положение i-й частицы.

Конфигурационная часть канонического распределения Гиббса определяется соотношением

$$D_N = Q_N^{-1} \exp(-U_N/\theta), \tag{2}$$

где $\theta = kT$ (k — постоянная Больцмана),

$$Q_N = \int\limits_V \exp(-U_N/\theta)\, dq_1 \ldots dq_N. \tag{3}$$

Согласно определению, двухчастичная функция распределения равна

$$F_2(q_1, q_2) = V^2 \int_V D_N \, dq_3 \dots dq_N. \tag{4}$$

Для пространственно однородных систем с точностью до членов порядка $1/N$ она оказывается радиально симметричной:

$$F_2(q_1, q_2) = g(|q_1 - q_2|). \tag{5}$$

Функцию $g(r)$ обычно называют радиальной функцией распределения. Для вычисления этой функции используют различные варианты теории возмущений. В настоящей работе использована термодинамическая теория возмущений.

Пусть $\Phi_0(r)$ — потенциал базовой системы. Тогда запишем

$$\Phi(r) = \Phi_0(r) + \Delta\Phi(r),$$

где $\Delta\Phi(r) = \Phi(r) - \Phi_0(r)$. Представим потенциальную энергию (1) в виде

$$U = \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} \Phi_0(|q_i - q_j|) + \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} \Delta\Phi(|q_i - q_j|).$$

Введем функцию, аналогичную функции Майера,

$$f(r) = \exp(-\Delta\Phi(r)/\theta) - 1,$$

и функции Ри и Гувера,

$$\tilde{f}(r) = 1 + f(r).$$

Согласно (2)–(5), $g(r)$ может быть представлена в виде

$$g(|q_1 - q_2|) = \frac{V^2 \int\limits_V \exp(-U_0/\theta) \prod\limits_{1 \leqslant i < j \leqslant N} (1 + f(|q_i - q_j|)\, dq_3 \dots dq_N}{\int\limits_V \exp(-U_0/\theta) \prod\limits_{1 \leqslant i < j \leqslant N} (1 + f(|q_i' - q_j'|)\, dq_1' \dots dq_N'},$$

где

$$U_0 = \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} \Phi_0(|q_i - q_j|).$$

Осуществим разложение $g(r)$ в ряд теории возмущений. Тогда

$$\begin{aligned} g(|q_1 - q_2|) = \tilde{f}(|q_1 - q_2|) \Big\{ & g^0(|q_1 - q_2|) + \\ & + \rho \int_V f(|q_1 - q_2|) \Big(F_3^0(q_1, q_2, q_3) - \\ & \qquad - g^0(|q_1 - q_2|) g^0(|q_1 - q_3|) \Big) dq_3 + \\ & + \rho \int_V f(|q_2 - q_3|) \Big(F_3^0(q_1, q_2, q_3) - \\ & \qquad - g^0(|q_1 - q_2|) g^0(|q_2 - q_3|) \Big) dq_3 + \\ & + \frac{\rho^2}{2} \int_V f(|q_3 - q_4|) \Big(F_4^0(q_1, q_2, q_3, q_4) - F_3^0(q_1, q_3, q_4) - \\ & \qquad - F_3^0(q_2, q_3, q_4) - g^0(|q_1 - q_2|) g^0(|q_3 - q_4|) + \\ & \qquad + 2 g^0(|q_3 - q_4|) \Big) dq_3\, dq_4 + \dots \Big\}. \end{aligned} \tag{6}$$

Здесь $\rho = N/V$. В настоящее время хорошо известна лишь функция $g^0(r)$ для базовой системы. При вычислении F_3^0 и F_4^0 необходимо ввести аппроксимацию. Мы выбираем обобщенное суперпозиционное приближение, т. е. выражаем функции F_s^0 $(s \geqslant 2)$ через функции g^0. Для этого введем новые функции

$$\tau_s^0 = \exp(U_s/\theta) g_s^0.$$

Тогда предлагаемая аппроксимация примет вид

$$\begin{aligned} \tau_3^0(q_1, q_2, q_3) = {} & 1 + \tau_2^0(q_1, q_2) + \tau_2^0(q_2, q_3) + \tau_2^0(q_1, q_3) + \\ & + \alpha \big(\tau_2^0(q_1, q_2) \tau_2^0(q_1, q_3) + \tau_2^0(q_1, q_2) \tau_2^0(q_2, q_3) + \\ & + \tau_2^0(q_1, q_3) \tau_2^0(q_2, q_3) \big) + \beta \tau_2^0(q_1, q_2) \tau_2^0(q_2, q_3) \tau_2^0(q_1, q_3), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tau_4^0(q_1, q_2, q_3, q_4) = {} & 1 + \tau_2^0(q_1, q_2) + \tau_2^0(q_1, q_3) + \tau_2^0(q_1, q_4) + \\ & + \tau_2^0(q_2, q_3) + \tau_2^0(q_2, q_4) + \tau_2^0(q_3, q_4) + \\ & + \alpha \big(\tau_2^0(q_1, q_2) \tau_2^0(q_1, q_3) + \tau_2^0(q_1, q_2) \tau_2^0(q_1, q_4) + \\ & + \tau_2^0(q_1, q_2) \tau_2^0(q_2, q_4) + \tau_2^0(q_1, q_2) \tau_2^0(q_3, q_4) + \\ & + \tau_2^0(q_1, q_3) \tau_2^0(q_1, q_4) + \tau_2^0(q_1, q_3) \tau_2^0(q_2, q_4) + \\ & + \tau_2^0(q_1, q_3) \tau_2^0(q_3, q_4) + \tau_2^0(q_1, q_4) \tau_2^0(q_2, q_3) + \\ & + \tau_2^0(q_1, q_4) \tau_2^0(q_2, q_4) + \tau_2^0(q_1, q_4) \tau_2^0(q_3, q_4) + \\ & + \tau_2^0(q_2, q_3) \tau_2^0(q_2, q_4) + \tau_2^0(q_2, q_3) \tau_2^0(q_3, q_4) + \\ & + \tau_2^0(q_2, q_4) \tau_2^0(q_3, q_4) \big) + \\ & + \beta \big(\tau_2^0(q_1, q_2) \tau_2^0(q_1, q_3) \tau_2^0(q_1, q_4) + \\ & + \tau_2^0(q_1, q_2) \tau_2^0(q_1, q_3) \tau_2^0(q_2, q_4) + \\ & + \tau_2^0(q_1, q_2) \tau_2^0(q_1, q_3) \tau_2^0(q_3, q_4) + \\ & + \tau_2^0(q_1, q_2) \tau_2^0(q_1, q_4) \tau_2^0(q_2, q_4) + \\ & + \tau_2^0(q_1, q_2) \tau_2^0(q_1, q_4) \tau_2^0(q_3, q_4) + \\ & + \tau_2^0(q_1, q_2) \tau_2^0(q_2, q_3) \tau_2^0(q_2, q_4) + \\ & + \tau_2^0(q_1, q_2) \tau_2^0(q_2, q_3) \tau_2^0(q_3, q_4) + \\ & + \tau_2^0(q_1, q_2) \tau_2^0(q_2, q_4) \tau_2^0(q_3, q_4) \big) + \dots + \\ & + \gamma \tau_2^0(q_1, q_2) \tau_2^0(q_1, q_3) \tau_2^0(q_1, q_4) \tau_2^0(q_2, q_3) \times \\ & \times \tau_2^0(q_2, q_4) \tau_2^0(q_3, q_4). \end{aligned} \tag{7}$$

Здесь $\alpha, \beta, \dots, \gamma$ — не зависящие от координат величины. Они выбираются таким образом, чтобы обеспечить термодинамическую согласованность получаемых уравнений состояния, а также учесть всю имеющуюся информацию об асимптотических свойствах этих уравнений. Данная аппроксимация аналогична «мостовой функции» для решения уравнения Перкуса–Йевика и гиперцепного приближения [4, 10–11].

Таким образом, соотношение (6) дает возможность в приближении (7) вычислить двухчастичную функцию распределения в виде разложения в ряд теории возмущений.

В качестве базовой выбираем систему с потенциалом взаимодействия типа Вика–Чандлера–Андерсона, но в качестве точки разбиения r_0 берем не значение, при котором потенциал достигает минимума, а то значение, при котором твердая фаза, примыкающая к фазовой диаграмме жидкости, имеет минимум свободной энергии. Как показывают расчеты, это существенно ускоряет сходимость рядов теории возмущений.

Скорость звука

Скорость звука в однородной фазе определяется соотношением [12]

$$c = \sqrt{\left(\frac{\partial \rho}{\partial \rho_m}\right)_S}, \tag{8}$$

где ρ_m — массовая плотность. В формуле (8) производную при постоянной энтропии S можно свести к производной при постоянной температуре T [12, 13]

$$c = \sqrt{\frac{C_p}{C_v}\left(\frac{\partial \rho}{\partial \rho_m}\right)_T}. \tag{9}$$

Здесь C_p и C_v — теплоемкости при постоянном давлении и объеме соответственно. Соотношение $\gamma = C_p/C_v$ можно представить как [14]

$$\gamma = 1 + \frac{T\left(\dfrac{\partial \rho}{\partial T}\right)_T^2}{-\left(\dfrac{\partial \rho}{\partial V}\right)_T C_v k}. \tag{10}$$

Тогда из (8), (9) и (10) имеем

$$c = \sqrt{\frac{1}{m_0}\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T + \frac{\theta}{m_0\rho^2}\frac{\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2}{C_v}}. \tag{11}$$

Для определения связи скорости звука и двухчастичной функции распределения учтем, что

$$\theta\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T = 1 + 4\pi\rho\int_0^\infty (g(r)-1)r^2\,dr. \tag{12}$$

Кроме того, из выражения для внутренней энергии

$$U = \frac{3}{2}N\theta + 2\pi N\rho\int_0^\infty \Phi(r)g(r)r^2\,dr \tag{13}$$

получаем выражение для теплоемкости при постоянном объеме

$$C_v = \frac{3}{2}Nk + 2\pi N\rho\int_0^\infty \frac{\partial g(r)}{\partial T}r^2\,dr. \tag{14}$$

Наконец, используя выражение для давления в виде

$$p = \theta\rho - \frac{2\pi\rho}{3}\int_0^\infty \Phi'(r)g(r)r^3\,dr, \tag{15}$$

имеем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = k\rho - \frac{2\pi\rho}{3}\int_0^\infty \Phi'(r)\frac{\partial g(r)}{\partial T}r^3\,dr. \tag{16}$$

Соотношения (12)–(16) позволяют полностью определить выражение для скорости звука в зависимости от термодинамических параметров согласно (11). С другой стороны, скорость звука позволяет судить о поведении радиальной функции распределения системы.

На рис. 1 приведена зависимость скорости звука в аргоне от давления. Непосредственно видно хорошее совпадение экспериментальных (квадраты) [15] и теоретических данных (сплошная линия).

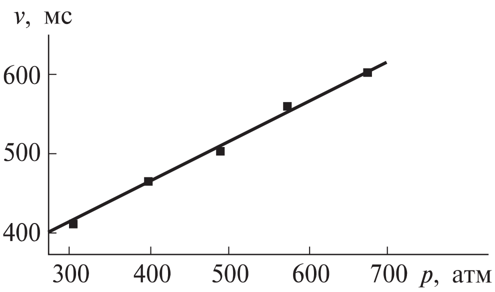

Рис. 1. Зависимость скорости звука в аргоне от давления

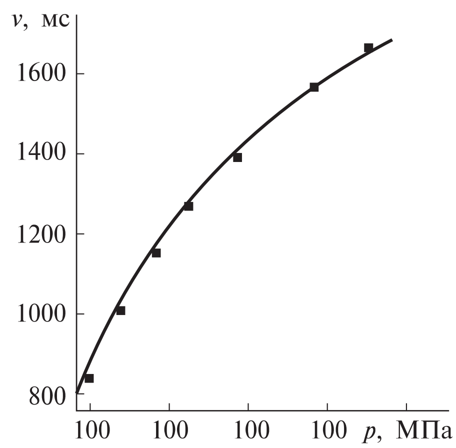

Рис. 2. Зависимость скорости звука в азоте от давления

Для двухатомных молекул в общем случае необходимо использовать сферически несимметричный потенциал [16]. Но для молекулярного азота при 20° C, как показывают расчеты, можно использовать сферически симметричный потенциал, а асимметрию молекул учесть в виде наличия дополнительной кинетической энергии вращательного движения. Результаты расчетов для азота приведены на рис. 2. И здесь имеет место хорошее согласие с экспериментом [17] вплоть до высоких давлений.

Заключение

Предложенный в работе эффективный способ расчета радиальной функции распределения позволил получить достаточно точное выражение для скорости звука в зависимости от термодинамических параметров. При этом хорошее согласие наблюдается для всей области однородной фазы, включая жидкость при низких температурах и при высоких давлениях. Данный подход легко обобщается на системы, состоящие из частиц разных сортов, а также на системы, взаимодействие между частицами которых описывается нецентральным потенциалом.

Литература

1. *Eu B.C., Rah K.* // Phys. Rev. E. 2001. **63**. P. 031203.
2. *Eu B.C.* // J. Chem. Phys. 2001. **114**. P. 1089.
3. *Николаев П.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2005. № 4. С. 22 (Moscow University Phys. Bull. 2005. N 4. P. 27).
4. *Das S.P.* // Rev. Mod. Phys. 2004. **76**, N 3. P. 785.
5. *Жданов В.М., Ролдугин В.И.* // УФН. 1998. **168**, № 4. С. 407.
6. *Мартынов Г.А.* // Теор. и матем. физика. 2006. **146**, № 3. С. 340.
7. *Руденко О.В.* // УФН. 2006. **176**, № 1. С. 77.
8. *Зарембо Л.К., Красильников В.А.* Введение в нелинейную акустику. М., 1966.
9. *Анисимов М.А.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М., 1987.
10. *Duh der-Ming, Henderson D.* // J. Chem. Phys. 1986. **84**, N 4. P. 6742.
11. *Zerah G., Hansen J.-P.* // J. Chem. Phys. 1986. **84**, N 4. P. 2336.
12. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Гидродинамика. М., 1986.
13. *Скучик Е.* Основы акустики. Т. 1, 2. М., 1976.
14. *Базаров И.П.* Термодинамика. М., 1983.
15. Таблицы физических величин. М., 1976. С. 76.
16. *Базаров И.П., Николаев П.Н.* // Журн. физ. химии. 2001. **75**, № 4. С. 598.
17. Физические величины. М., 1991. С. 135.

Поступила в редакцию
29.05.06