

532.7+681.142

### ИЗУЧЕНИЕ ТЕПЛОВОГО ДВИЖЕНИЯ В ЖИДКОСТИ НА ЭЛЕКТРОННОЙ СЧЕТНОЙ МАШИНЕ

Применение быстродействующих электронных вычислительных устройств для моделирования и расчета кинетических и статистических свойств систем многих частиц типа жидкости или плотного газа производится с 1957 г. Обзор ранних работ был помещен в УФН в 1959 г. <sup>1</sup>. Недавно были опубликованы результаты нового, очень точного «эксперимента» над молекулярным движением в жидком аргоне на электронной счетной машине <sup>2</sup>, выполненного А. Раманом, представляющие большой интерес. Основное внимание в <sup>2</sup> было уделено вопросам кинетики молекул в одноатомной жидкости, имеющим отношение к теории рассеяния медленных нейтронов. Но полученные результаты очень интересны и важны как для всей кинетической теории жидкостей, так и для молекулярной физики вообще.

Электронная машина решала следующую задачу: 864 частицы с массой  $6,6904 \times 10^{-23}$  г каждая (масса атома аргона) помещены в кубический ящик с длиной ребра 34,78 Å, что соответствует средней плотности  $1,374$  г/см<sup>3</sup>. На стенках ящика наложены периодические граничные условия, так что все конфигурации и движения молекул в основном кубе тождественно повторяются во всех других таких же кубах, на которые разбито все пространство. При этом средняя плотность числа частиц в кубе постоянна, так как выход частицы из основного куба через некоторую грань означает в то же время вход другой частицы через противоположную грань. Частицы взаимодействуют между собой по закону Леннарда-Джонса

$$\Phi(r) = 4e \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\}, \quad \text{если } r < 2,25\sigma,$$

и

$$\Phi(r) = 0, \quad \text{если } r > 2,25\sigma.$$

Параметры межмолекулярного потенциала  $\sigma$  и  $\epsilon$  выбраны равными их значениям для аргона:  $\sigma = 3,40 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon/k = 120^\circ \text{ K}$ , где  $k$  — постоянная Больцмана. Обрезание взаимодействия на  $r = 2,25\sigma$  не приводит существенных искажений, так как радиус обрезания сравнительно велик: в сфере радиуса  $r = 2,25\sigma$  возле каждой частицы в среднем оказывается примерно 35—40 других частиц, взаимодействие с которыми описывается «правильно». Кроме того, величина  $\Phi(2,25\sigma)$  равна всего лишь  $-0,03\epsilon$  и вклад в энергию взаимодействия от более далеких частиц сравнительно мал. Для частиц, лежащих близко к граням куба, учитывается взаимодействие с частицами смежных кубов.

В начальный момент частицы располагаются произвольным образом, и им при- даются начальные скорости, ограниченные лишь тем условием, чтобы начальная средняя кинетическая энергия всей системы была близка к некоторому наперед задан- ному значению. Дальнейшая эволюция системы находится путем интегрирования уравнений движения Ньютона для всех взаимодействующих частиц. Для этого урав- нения Ньютона записываются в виде конечноразностных уравнений с шагом  $10^{-14} \text{ сек}$  вдоль временной оси, и соответствующая алгебраическая задача последовательно решается для очень большого числа шагов. Так как из-за взаимодействия между части- цами полная кинетическая энергия не сохраняется, подбор начальных скоростей производится путем проб так, чтобы средняя вдоль движения кинетическая энергия соответствовала наперед заданной температуре  $94,4^\circ \text{ K}$ . Таким образом, все полученные результаты относятся к одной точке на диаграмме состояний аргона ( $T = 94,4^\circ \text{ K}$ ,  $\rho = 1,374 \text{ г/см}^3$ ), расположенной со стороны жидкость — пар, недалеко от тройной точки ( $T_{\text{тр}} = 83,9^\circ \text{ K}$ ,  $\rho_{\text{тр}} = 1,427 \text{ г/см}^3$ ).

Было произведено большое количество таких «экспериментов» «длительностью» до  $8 \cdot 10^{-12} \text{ сек}$  (т. е. до 800 шагов вдоль каждой траектории системы). Это оказалось достаточным для надежного подсчета средних значений разных величин как вдоль каждой отдельной траектории системы, так и по ансамблю всех траекторий в любой момент времени. Память машины сохраняла всю информацию о положениях и ско- ростях частиц вдоль движения, и эти данные затем использовались для подсчета средних. Результаты представлены в <sup>2</sup> в виде графиков.

Из равновесно-статистических свойств жидкости рассчитывались распределение частиц по скоростям и радиальная функция распределения пар частиц в пространстве. Распределение по скоростям оказалось максвелловским с очень высокой точностью. Радиальная функция распределения практически совпала с экспериментально найден- ной в работе <sup>3</sup> для жидкого аргона при значениях  $\rho$  и  $T$ , близких к принятым в <sup>2</sup>. Контрольный расчет показал, что практически совпадают также и кривые интенсив- ности рассеяния рентгеновских лучей, найденные в <sup>2</sup> и <sup>3</sup>.

Более интересны данные о движении частиц. На рис. 1 и 2 приведены заимство- ванные из <sup>2</sup> графики среднеквадратичного смещения одной частицы и автокорреля- ционной функции скорости частицы:

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \{r_i(t) - r_i(0)\}^2, \quad (1)$$

$$\langle v(0) v(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i(0) v_i(t), \quad (2)$$

где выбор нулевой точки на оси времени произволен и суммирование ведется по всем частицам. Правые части (1), (2) дополнительно усреднялись по совокупности «экспе- риментов» (для каждого  $t$ ), и именно эти сглаженные данные приведены на рисунках. Левые члены (1) и (2) связаны между собой известным соотношением

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 2 \int_0^t (t - \tau) \langle v(0) v(\tau) \rangle d\tau. \quad (3)$$

На рис. 1 пунктиром указана прямая, проходящая через начало координат и параллельная асимптоте кривой  $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ , которая соответствовала бы «чистой диф- фузии» при всех временах. Из рисунка видно, что асимптотическое поведение

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 6Dt + C, \quad C > 0, \quad (4)$$

достигается уже при  $t \gtrsim 1,5 \cdot 10^{-12} \text{ сек}$ . Интересно отметить, что при  $t = 2 \cdot 10^{-12} \text{ сек}$ , когда линейный закон (3) уже выполняется, среднеквадратичное смещение  $\sqrt{\langle \Delta r^2 \rangle}$  равно всего лишь  $1,77 \text{ \AA}$ , что составляет менее половины от среднего расстояния между ближайшими частицами ( $\sim 3,7 \text{ \AA}$ ).

Определенный из (4) коэффициент самодиффузии  $D$  оказался равным  $2,43 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ , что на 15% ниже экспериментального значения, найденного для реального аргона при тех же значениях температуры и плотности <sup>4</sup>. Специально проведенный дополнительный расчет коэффициента самодиффузии при  $T = 130^\circ \text{ K}$  и  $\rho = 1,16 \text{ г/см}^3$  привел к значению  $D = 5,67 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}^{-1}$ , что опять несколько ниже (на 20%) экспериментально найденного значения для реального жидкого аргона <sup>4</sup> при тех же условиях. Однако ход изменения коэффициента самодиффузии с изменением температуры и плотности оказался правильным.

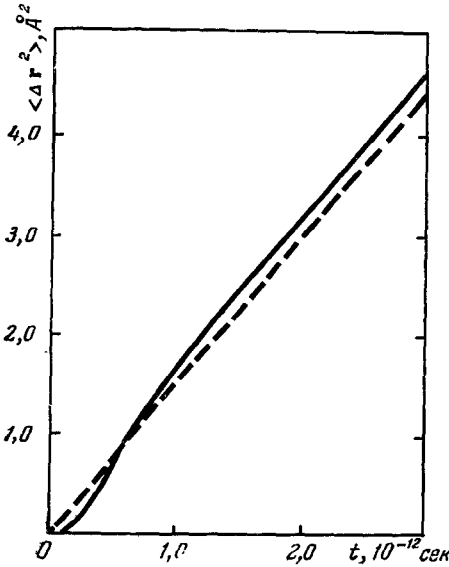


Рис. 1.

лиационной функции, практически полно что соответствует установлению максвелловского распределения скоростей уже после одного-двух периодов френкелевских колебаний. Во-вторых, наличие на рис. 2 сравнительно протяженной области отрицательных корреляций, ответственной за положительность константы  $C$  в (4). Однако физический смысл этого обстоятельства остается неясным.

В теоретических оценках теплового движения молекул в жидкости часто используются простые и наглядные формулы, заимствованные из теории броуновского движения. Поэтому интересно сопоставить эти приближенные оценки с точными результатами работы <sup>2</sup>. Как известно <sup>7</sup>, для броуновского движения

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \frac{6kT}{m\gamma^2} (\gamma t - 1 + e^{-\gamma t}), \quad (5)$$

$$\langle v(0)v(t) \rangle = \frac{3kT}{m} e^{-\gamma t}, \quad (6)$$

где  $\gamma$  — феноменологический коэффициент. Из (5) следует, что кривая  $\langle \Delta r^2(t) \rangle$  целиком располагается ниже асимптоты, проведенной через начало координат (см. рис. 1), и в этом случае  $C < 0$ , в противоположность результату (4). Характерный перегиб кривой на малых временах, видный на рис. 1, простой формулой (5) не передается. График нормированной автокорреляционной функции (6) со значением  $\gamma$ , определенным так, чтобы вычисленный из (5) коэффициент самодиффузии  $D = kT/m\gamma$  совпал с найденным в <sup>2</sup>, изображен на рис. 2 пунктиром. Хорошо видно, что такое описание релаксации скорости молекулы является крайне грубым.

В работе <sup>2</sup> приводится графическое сопоставление фурье-образов автокорреляционных функций скорости (2) и (6), которые оказываются совпадающими только

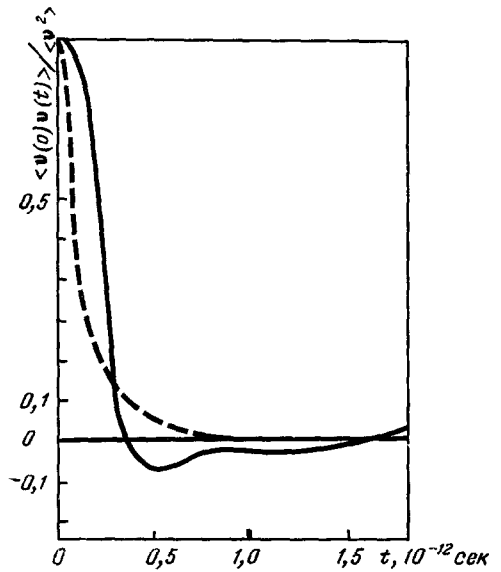


Рис. 2.

в очень малой окрестности возле нулевой частоты. При всех остальных частотах графики резко отличаются друг от друга.

Проведенные расчеты позволили также довольно детально описать пространственно-временной ход корреляционных функций Ван-Хова <sup>8</sup>:

$$G_s(r, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta[r + r_i(0) - r_i(t)] \right\rangle, \tag{7}$$

$$G_d(r, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j}^N \delta[r + r_i(0) - r_j(t)] \right\rangle,$$

определяющих, как известно, интенсивность рассеяния медленных нейтронов жидкой системой <sup>8, 9</sup>. Функция  $G_s(r, t)$  описывает закон распределения смещений одной частицы к заданному времени  $t$  после начала движения. Обычно для  $G_s(r, t)$  считается справедливым гауссов закон

$$G_s(r, t) = \{4\varrho(t)\}^{-3/2} \exp\{-r^2/4\varrho(t)\},$$

где  $\varrho(t) = \langle \Delta r^2(t) \rangle$ . Поэтому значительный интерес представило изучение того, в какой мере функция  $G_s(r, t)$  отклоняется от приписываемого ей гауссова поведения на всем интервале значений  $(r, t)$ . Это отклонение удобно описать величинами  $\alpha_n(t) = \langle r^{2n} \rangle / C_n \langle r^2 \rangle^n - 1$ , где  $C_n = 3^{-n} (2n + 1)!!$ , и если принять гауссову форму для  $G_s$ , то  $\langle \Delta r^{2n}(t) \rangle = C_n \langle \Delta r^2(t) \rangle^n$ . Для гауссовой функции  $G_s$  все коэффициенты  $\alpha_n(t)$  всюду точно равны нулю. Графики для функций  $\alpha_2(t)$ ,  $\alpha_3(t)$  и  $\alpha_4(t)$ , представленные на рис. 3, свидетельствуют о негауссовом поведении функции  $G_s(r, t)$ . Это особенно заметно в начальный период развития распределения одночастичных смещений. Для очень коротких промежутков времени, меньших примерно  $10^{-12}$  сек, это распределение развивается аналогично газовой модели, т. е. здесь величину  $\langle \Delta r^{2n}(t) \rangle$  можно принять равной  $\langle v^{2n} \rangle t^{2n}$ . С дальнейшим течением времени величины  $\alpha_n(t)$ , характеризующие негауссовость  $G_s(r, t)$ , резко возрастают, причем этот рост особенно

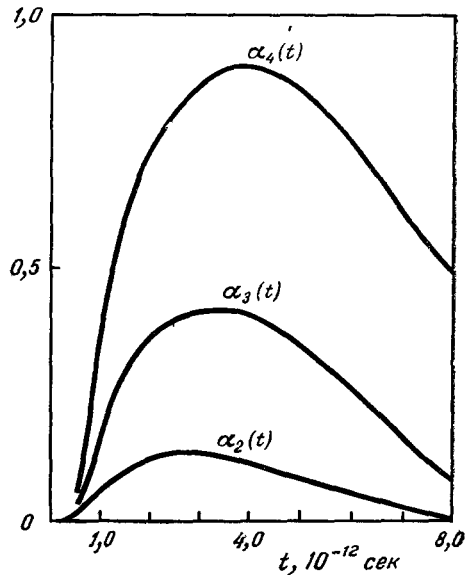


Рис. 3.

заметен для больших  $n$ . Например, коэффициент  $\alpha_2(t)$  увеличивается до 0,13,  $\alpha_3(t)$  — до 0,4 и  $\alpha_4(t)$  — до 0,85. Увеличение  $\alpha_n(t)$  прекращается, достигая максимума для всех  $n$  почти одновременно, при значении  $t \approx 3,5 \cdot 10^{-12}$  сек, после чего наблюдается более медленный равномерный спад к нулю вблизи  $10^{-11}$  сек. Поэтому можно, по-видимому, считать функцию  $G_s(r, t)$  с большой степенью точности гауссовой лишь по истечении времени порядка  $10^{-11}$  сек. Так как все коэффициенты  $\alpha_n(t)$  повсюду либо положительны, либо равны нулю, следует заключить, что ослабление пространственных корреляций с ростом расстояния  $r$ , пройденного отдельной частицей, происходит более медленно, чем это предполагалось в гауссовой модели для  $G_s$ . Однако при достаточно больших временах «негауссовость» в поведении функции  $G_s$ , как это видно из рис. 3, полностью исчезает при любых расстояниях  $r$ . Интересно отметить, что гауссов, или «диффузионный», закон распределения вероятностей смещений частиц устанавливается гораздо позже, чем линейный по времени закон квадратичных смещений (4).

Функция  $G_d(r, t)$ , описывающая пространственно-временные двухчастичные корреляции, вычислялась в области значений  $t$  от 0 до  $3 \cdot 10^{-12}$  сек. Начальное значение  $G_d(r, 0)$  равно  $g(r)$  — равновесной радиальной функции распределения пар частиц. Поэтому временное развитие функции  $G_d(r, t)$  соответствует релаксации со временем начального распределения  $g(r)$ , установившегося в равновесной жидкости. Предельное значение  $G_d(r, \infty)$  равно единице. Расчеты, представленные в виде графиков для  $G_d(r, t)$  при значениях  $t = 1,0 \cdot 10^{-12}$  и  $2,5 \cdot 10^{-12}$  сек, наглядно демонстрируют размывание с течением времени пиков и минимумов радиальной функции распределения и постепенный переход к однородному распределению. Релаксация оказывается наиболее быстрой на далеких расстояниях между частицами и сравнительно очень медленной на малых расстояниях порядка размера частиц.

Из теоретических моделей, принимаемых для расчета функции  $G_d(\mathbf{r}, t)$ , наиболее известной является модель, предложенная Вайниардом<sup>10</sup> (см. также<sup>9</sup>):

$$G_d^V(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' g(\mathbf{r}') G_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t).$$

Сравнение этой модели с вычислениями для  $G_d$ , представленными в<sup>2</sup>, показывает, что модель Вайниарда не учитывает достаточно точно всех межчастичных корреляций. В результате этого релаксация  $G_d^V$  со временем к однородному распределению намного опережает во времени релаксацию  $G_d$  для реальной жидкости. Это накладывает свой отпечаток и на пространственное распределение в обоих случаях. Например, в<sup>2</sup> графики пространственных распределений, описываемых  $G_d^V$  и  $G_d$ , примерно совпадают при различных значениях времени:

$$G_d^V(\mathbf{r}; 1,5 \cdot 10^{-12} \text{ сек}) \approx G_d(\mathbf{r}; 2,3 \cdot 10^{-12} \text{ сек})$$

и

$$G_d^V(\mathbf{r}; 0,5 \cdot 10^{-12} \text{ сек}) \approx G_d(\mathbf{r}; 0,8 \cdot 10^{-12} \text{ сек}).$$

Подобное опережение временной зависимости для реальной жидкости в<sup>2</sup> предложено описывать введением новой переменной времени  $t'$ , связанной с истинным временем  $t$  соотношением вида

$$t' = t - \tau [1 - \exp(-t/\tau) - t^2 \tau^{-2} \exp(-t^2 \tau^{-2})],$$

и считать  $G_d^V$  зависящей от времени как  $G_d^V(\mathbf{r}; t'(t))$ . При этом условии можно считать, что распределение  $G_d^V$  близко к истинному.

\* \* \*

Таким образом, приведенные в работе<sup>2</sup> результаты действительно оказываются очень интересными. К сожалению, многие важные вопросы, на которые в этой работе легко было бы дать ответ, остались невыясненными. Так, например, не вычислена временная двухчастичная корреляционная функция скоростей  $\langle v_1(0) v_2(t) \rangle$ , знание которой было бы важным для многих вопросов молекулярной кинетики.

Так как в настоящее время отсутствует детально разработанная кинетическая теория жидкостей, проведение численных «экспериментов», аналогичных изложенному здесь, с широкими и разнообразными программами представляется весьма важным и ценным.

*И. З. Фишер, Р. М. Юльметьев*

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. И. З. Фишер, УФН **69**, 349 (1959).
2. A. Rahman, Phys. Rev. **A136**, 405 (1964).
3. A. Eisenstein, N. S. Gingrich, Phys. Rev. **62**, 261 (1942).
4. I. Naghizagehe, S. A. Rice, J. Chem. Phys. **36**, 2710 (1962).
5. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Собр. соч., т. 3, М., Изд-во АН СССР, 1959.
6. T. Wainwright, B. Alder, Nuovo cimento, Suppl. al. **9**, № 1, 116 (1958).
7. С. Чандрасекар, Стохастические проблемы в физике и астрономии, М., ИЛ, 1947.
8. L. Van Hove, Phys. Rev. **95**, 249 (1954).
9. В. Ф. Турчин, Медленные нейтроны, М., Госатомиздат, 1963.
10. G. H. Vineyard, Phys. Rev. **110**, 999 (1958).