АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том 39 1993 Вып. 3

УДК 532.7

© 1993 г. Г. Н. Саркисов, Д. А. Тихонов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕЛИНЕЙНОГО ПАРАМЕТРА B/A В ТЕОРИИ ЖИДКОСТЕЙ

Рассмотрена связь корреляционных функций распределения жидкостей с нелинейным параметром B/A. Получены зависимости нелинейного параметра от температуры и плотности для потенциалов твердых сфер и Леннард—Джонса на основе данных численного эксперимента и результатов, полученных из интегральных уравнений Перкуса—Йевика (ПИ) и Мартынова—Саркисова (МС) теории жидкостей.

Нелинейный параметр B/A является важной характеристикой жидкости. Он отражает нелинейную связь давления с плотностью, которая приводит к искажению формы сигнала при распространении акустических волн в жидких средах. Кроме того, эта характеристика жидкости редко используется для анализа свойств и структуры жидкостей в сравнении с такими характеристиками, как энергия, сжимаемость. Связь последних термодинамических параметров с молекулярными функциями распределения хорошо известна [1]. Существует лишь одна работа [2], в которой используется одно из приближенных уравнений теории жидкостей, а именно уравнение Перкуса—Йевика для бинарной функции распределения, для расчетов нелинейного параметра в модельной жидкости твердых сфер. В этом отношении теория существенно отстает от экспериментальных измерений нелинейного параметра [3—5].

В данной работе устанавливается общая связь нелинейного параметра с бинарными функциями распределения и проводятся расчеты для модельных систем твердых сфер и Леннард—Джонсовских частиц. Подчеркнем одно важное обстоятельство. Известно, что точная форма уравнений в виде цепочки уравнений Боголюбова—Борна—Ивона—Грина—Кирквуда [1] для N-частичных функций распределения, как и другие эквивалентные точные формы, не могут быть использованы непосредственно. Современная теория жидкостей оперирует с приближенными уравнениями для функций распределения, наиболее известными из которых являются гиперцепное уравнение (ГПЦ) и уравнение Перкуса—Йевика (ПИ) [1] для бинарной функции распределения. Известно также, что во многих случаях уравнение ПИ оказывается точнее уравнения ГПЦ. Поиск более точных уравнений является одной из центральных проблем теории жидкостей. Некоторое время назад была предложена новая система уравнений для унарной и бинарной функций распределения (МС) [6], точность которой оказалась выше точности известных приближенных уравнений. Результаты расчетов термодинамических параметров жидких систем, полученные с помощью новых уравнений, хорошо подтверждаются данными численных экспериментов [6, 7]. Поэтому в качестве исходных данных для конкретных расчетов нелинейного параметра берутся решения приближенных уравнений ПИ, МС, а также результаты численных экспериментов.

Нелинейный параметр определяется непосредственно из разложения давления P около его статического значения P_0

$$P - P_0 = \left[\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_s \right]_{\rho=\rho_0} (\rho - \rho_0) + \left[\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2} \right)_s \right]_{\rho=\rho_0} (\rho - \rho_0)/2!$$

$$+ \ldots + \left[\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_\rho \right]_{S = S_0} (S - S_0) + \ldots , \tag{1}$$

где ρ_0 — статическое значение плотности. Поскольку распространение звука в жидких средах является в основном изоэнтропийным процессом, то энтропийными членами можно пренебречь. Тогда, обозначая

$$A = \rho \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_S \bigg]_{\rho = \rho_0} = \rho_0 c_0^2; \quad B = \rho_0^2 \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2} \right)_S \bigg]_{\rho = \rho_0},$$

имеем

$$B/A = \left(\frac{\rho_0}{c_0^2} \right) \left(\frac{\partial^2 P}{\partial^2 \rho} \right) \bigg]_{\rho = \rho_0} = 2\rho_0 c_0 \left(\frac{\partial c}{\partial P} \right)_{S,\, \rho = \rho_0}. \tag{2}$$

Таким образом, B/A есть мера квадратичного вклада в связь давление — плотность. В дальнейшем для упрощения системы обозначений индекс 0, помечающий равновесную величину термодинамического параметра, опускается. В работе [8] было показано, что выражение (2) эквивалентно термодинамическому соотношению

$$B/A = - \left[1 + \frac{\rho}{\beta_S} \left(\frac{\partial \beta_S}{\partial \rho} \right)_S \right], \tag{3}$$

где адиабатическая сжимаемость $\beta_S = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_S$.

Рассмотрим две термодинамические функции, давление P и внутреннюю энергию E, непосредственно связанные с бинарными функциями распределения

$$P = \rho kT \left(1 - \frac{4\pi\rho}{6kT} \int_0^\infty r^3 \frac{d\Phi(r)}{dr} g(r)\, dr \right) = \rho kT \varphi(\rho, T), \tag{4}$$

$$E = NkT \left(3/2 + \frac{2\pi\rho}{kT} \int_0^\infty \Phi(r)\, g(r)\, r^2 dr \right) = NkT \Psi(\rho, T). \tag{5}$$

Здесь $\Phi(r)$ — парная функция взаимодействия молекул; в данной работе $\Phi(r)$ — потенциал твердых сфер или потенциал Леннард—Джонса; $g(r)$ — бинарная функция, определяющая распределение частиц по расстояниям; T — температура, N — число частиц в системе, φ и Ψ — безразмерные функции плотности и температуры. Функции φ и Ψ определяют всю термодинамику системы и достаточны для нахождения нелинейного параметра.

Известно, что

$$\beta_S = \beta_T - \frac{Td^2}{\rho C_P}, \tag{6}$$

где изотермическая сжимаемость

$$\beta_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\rho kT} \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \rho} \right)_T \rho + \varphi(\rho, T) \right]^{-1} = \lambda(\rho, T)/\rho kT, \tag{7}$$

λ также является безразмерной функцией плотности и температуры. По определению, коэффициент теплового расширения есть

$$\alpha = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_\rho = \beta_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho = \frac{1}{T} \frac{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_\rho T + \varphi(\rho, T)}{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \rho} \right)_T \rho + \varphi(\rho, T)} = \frac{1}{T} \nu(\rho, T). \tag{8}$$

Определим теперь удельную теплоемкость при постоянном давлении C_P^*. Поскольку из формулы (5) следует, что

$$C_V^{\bullet} = k\left[\Psi + T\left(\frac{\partial\Psi}{\partial T}\right)_\rho\right] \tag{9}$$

и

$$C_P^{\bullet} = C_V^{\bullet} + \frac{\alpha^2 T}{\rho\beta_T}, \tag{10}$$

то

$$C_P^{\bullet} = k\left[\Psi + T\left(\frac{\partial\Psi}{\partial T}\right)_\rho + \frac{\nu^2}{\lambda}\right] = k\delta(\rho, T) \tag{11}$$

и в результате получаем

$$\beta_S = \frac{1}{\rho kT}\left[\lambda(\rho, T) - \frac{\nu^2(\rho, T)}{\delta(\rho, T)}\right] = \frac{1}{\rho kT}\lambda^{\bullet}(\rho, T). \tag{12}$$

Таким образом, адиабатическая сжимаемость оказалась выраженной через исходные функции φ и Ψ и связанные с ними безразмерные функции λ, ν, δ.

Мы теперь сразу приведем выражение для $(\partial\beta_S/\partial\rho)_S$, вывод которого можно найти в приложении

$$\left(\frac{\partial\beta_S}{\partial\rho}\right)_S = \frac{\beta_S}{\rho}\left(\rho\frac{\partial\lambda^{\bullet}}{\partial\rho} - \lambda^{\bullet}\right)/\lambda^{\bullet} + \frac{\beta_S}{\rho}\left(T\frac{\partial\lambda^{\bullet}}{\partial T} - \lambda^{\bullet}\right)/\lambda^{\bullet}/\left[\delta/\left(\varphi + T\frac{\partial\varphi}{\partial T}\right) - \nu\right]. \tag{13}$$

Объединяя (13) с (3), окончательно получаем

$$B/A = -\rho\frac{\partial\ln\lambda^{\bullet}}{\partial\rho} + \frac{1 - T\dfrac{\partial\ln\lambda^{\bullet}}{\partial T}}{\delta/\left(\varphi + T\dfrac{\partial\varphi}{\partial T}\right) - \nu}. \tag{14}$$

Отметим, что связь нелинейного параметра с функциями распределения может быть установлена, если исходить и из термодинамического соотношения [2] эквивалентного (3)

$$B/A = (k-1) + (\gamma-1)\left[2k - 1 - \frac{3}{\alpha\beta_T}\left(\frac{\partial\beta_T}{\partial T}\right)_P\right] +$$

$$+ (\gamma-1)^2\left\{k + 1 + \frac{1}{\alpha}\left[\frac{1}{T} + \frac{3}{\alpha}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_P - \frac{3}{\beta_T}\left(\frac{\partial\beta_T}{\partial T}\right)_P - \frac{1}{C_P}\left(\frac{\partial C_P}{\partial T}\right)_P\right]\right\}, \tag{15}$$

где $k = [\partial(1/\beta_T)/\partial P]_T$; $\gamma = C_P/C_V$.

Система твердых сфер является стандартной системой для проверки различных приближенных теорий жидкости

$$\Phi(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma, \\ 0 & r \geq \sigma. \end{cases} \tag{16}$$

Кроме того, многие свойства жидких систем при высоких температурах и давлениях определяются в основном потенциалом отталкивания. Поэтому важно определить в какой степени свойства реальных систем могут быть представлены системой твердых сфер. Для этой системы $P = \rho kT\varphi(\rho)$, где функция φ зависит теперь лишь от плотности.

Помимо формулы (4), связывающей бинарную функцию распределения с давлением, существует и другая эквивалентная форма определения давления по сжимаемости [1]. Поскольку

$$\beta_T = \frac{1}{\rho kT}\left(1 + \rho\int_0^\infty [g(r) - 1]\,4\pi r^2 dr\right), \tag{17}$$

то

$$P = \rho kT\left[\rho^{-1}\int_0^\rho \frac{d\rho}{1 + \rho\int_0^\infty [g(r) - 1]\,4\pi r^2 dr}\right]. \tag{18}$$

Если бинарная функция распределения определена с помощью приближенного уравнения, эквивалентность выражений (4) и (18) нарушается, что приводит к двум ветвям зависимости давления от плотности. Степень расхождения является мерой точности или мерой термодинамической согласованности приближенной теории.

Для системы твердых сфер известно аналитическое решение уравнения ПИ [1], две ветви которого имеют вид соответственно для формулы (4):

$$\begin{cases}\varphi(y) = (1 + y + y^2 - 3y^3)/(1 - y)^3\\ \Psi(y) = (1 - y)^4/[(1 + 2y)^2 - 12y^3 + 3y^4]\end{cases} \tag{19}$$

и формулы (18)

$$\begin{cases}\varphi(y) = (1 + y + y^2)/(1 - y)^3\\ \Psi(y) = (1 - y)^4/(1 + 2y)^2.\end{cases} \tag{20}$$

В этих выражениях $y = \rho\sigma^3\pi/6$ — параметр упаковки.

В то же время имеется точное решение для системы твердых сфер [1]:

$$\begin{cases}\varphi(y) = (1 + y + y^2 - y^3)/(1 - y)^3\\ \Psi(y) = (1 - y)^4/[(1 + 2y)^2 - 4y^3 + y^4].\end{cases} \tag{21}$$

На рис. 1 приведены зависимости нелинейного параметра от приведенной плотности $\rho\sigma^3$ для всех трех случаев. Точные значения нелинейного параметра расположены между ветвями значений, полученных из уравнения ПИ, что напоминает ситуацию и для других термодинамических параметров [1]. Аналитическое решение уравнения МС не известно, а численные расчеты совпадают с точными результатами для твердых сфер [6]. Они на рисунке отмечены звездочками. Видно, что зависимость нелинейного параметра от плотности носит монотонный характер и не содержит в себе никаких особенностей. Совсем иными свойствами обладает Леннард—Джонсовская система.

Потенциал Леннарда—Джонса является более реалистическим, чем потенциал твердых сфер:

$$\Phi(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right]. \tag{22}$$

При высоких температурах (рис. 2, кривая *1*) величина нелинейного параметра B/A растет с ростом плотности $\rho = n\sigma^3$ во всей области изменения плотностей. С понижением температуры при малых и средних плотностях величина нелинейного параметра растет с увеличением плотности, при высоких же плотностях наблюдается медленное монотонное ее убывание, причем область убывающего поведения расширяется с понижением температуры. Ниже критической температуры $kT/\varepsilon = 1{,}34$ в газовой области наблюдается резкий рост нелинейного параметра, а в жидкой области плавное монотонное убывание. Таким образом, при высоких температурах система отталкивающихся друг от друга твердых сфер хорошо имитирует поведение Леннард—Джонсовской системы. В этой области силы притяжения слабо сказываются на поведении нелинейного параметра. Силы притяжения реально начинают сказываться в жидкой области при обычных температурах, для которых внутреннее давление, связанное с силами притяжения, является, как известно, большой величиной.

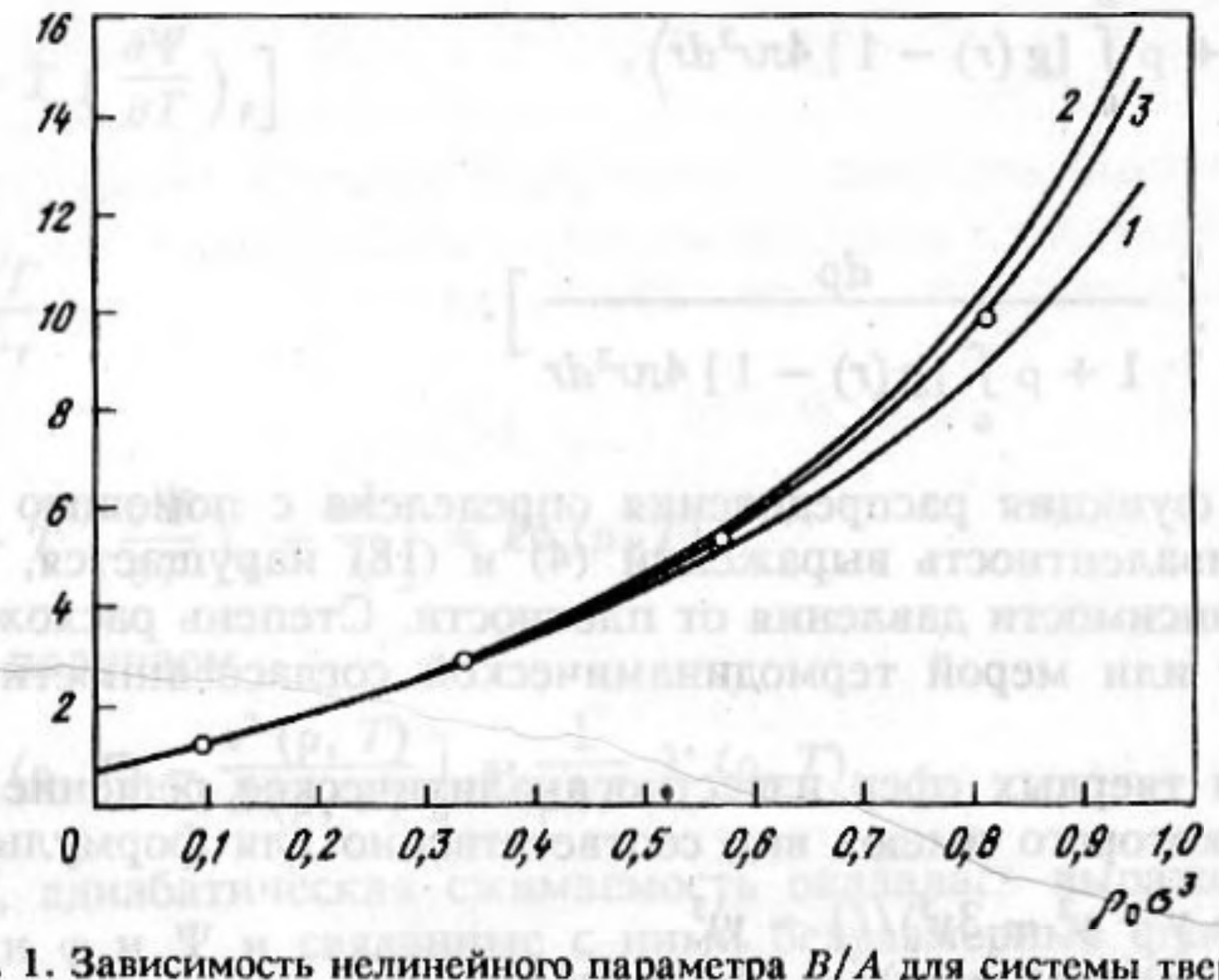

Рис. 1. Зависимость нелинейного параметра B/A для системы твердых сфер от приведенной плотности $\rho\sigma^3$:
1 — теория Перкуса—Иевика. Вириальное уравнение; *2* — теория Перкуса—Иевика. Уравнение сжимаемости; *3* — точная теория; * — теория МС

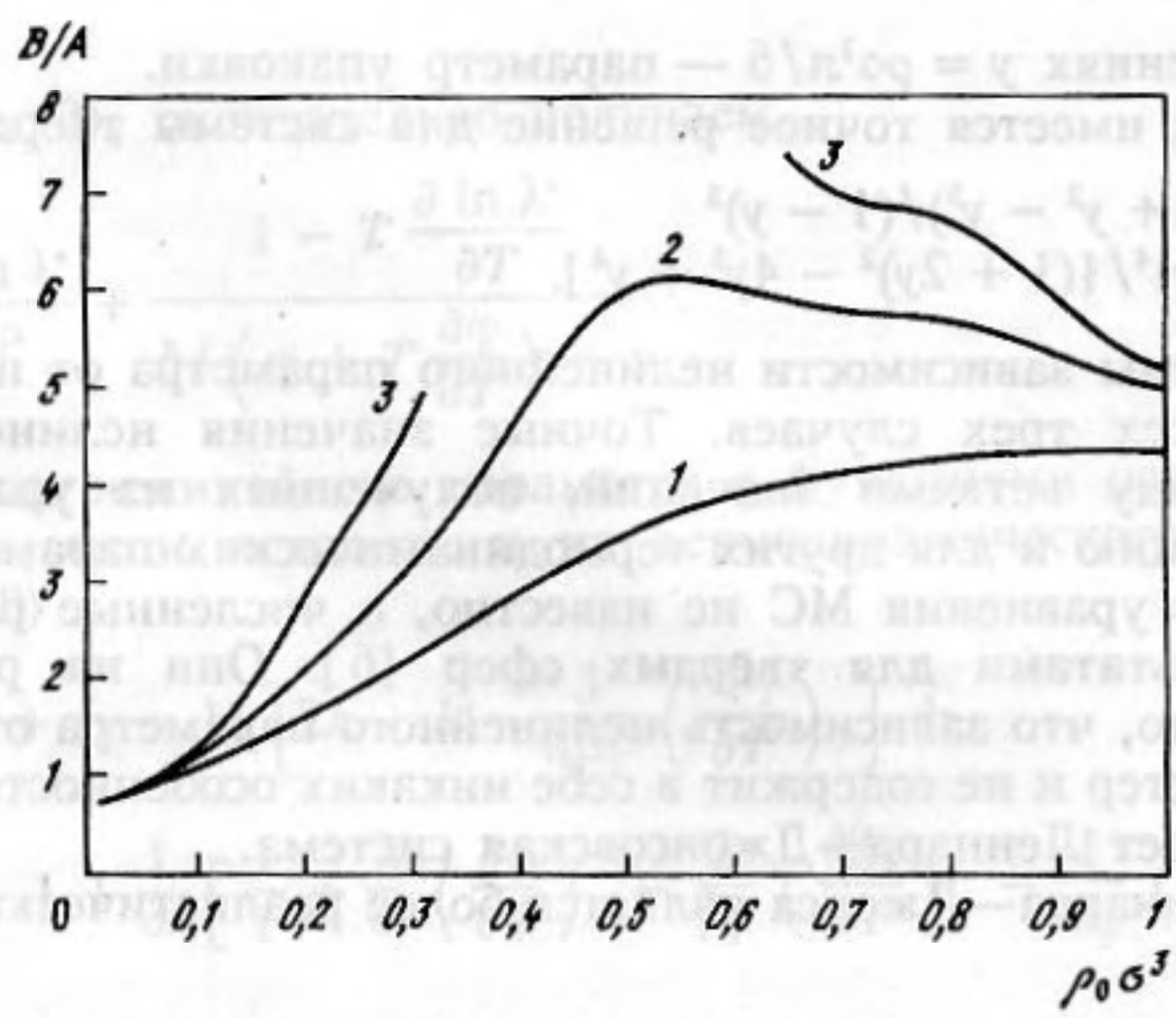

Рис. 2. Зависимость нелинейного параметра для Леннард—Джонсовской системы по данным численного эксперимента [9]:
1 — $kT/\varepsilon = 3{,}0$; *2* — $kT/\varepsilon = 1{,}5$; *3* — $kT/\varepsilon = 1{,}1$

Данные результаты были получены на основании результатов компьютерного моделирования для Леннард—Джонсовской системы, которые могут рассматриваться как точные [9]. На рис. 3 дано сравнение результатов расчета нелинейного параметра по уравнению МС с данными машинных экспериментов. Видно, что совпадение результатов везде хорошее, за исключением окрестности критической точки, где достигается лишь качественное согласие.

Предложенный подход, связывающий нелинейный параметр B/A с молекулярными функциями распределения, открывает возможность непосредственного исследования нелинейных свойств жидких систем с использованием достижений современной теории жидкостей. Молекулярные функции распределения содержат в себе всю информацию о структуре жидкостей, и таким образом открывается возможность для выявления связи структурных параметров с ее нелинейными свойствами.

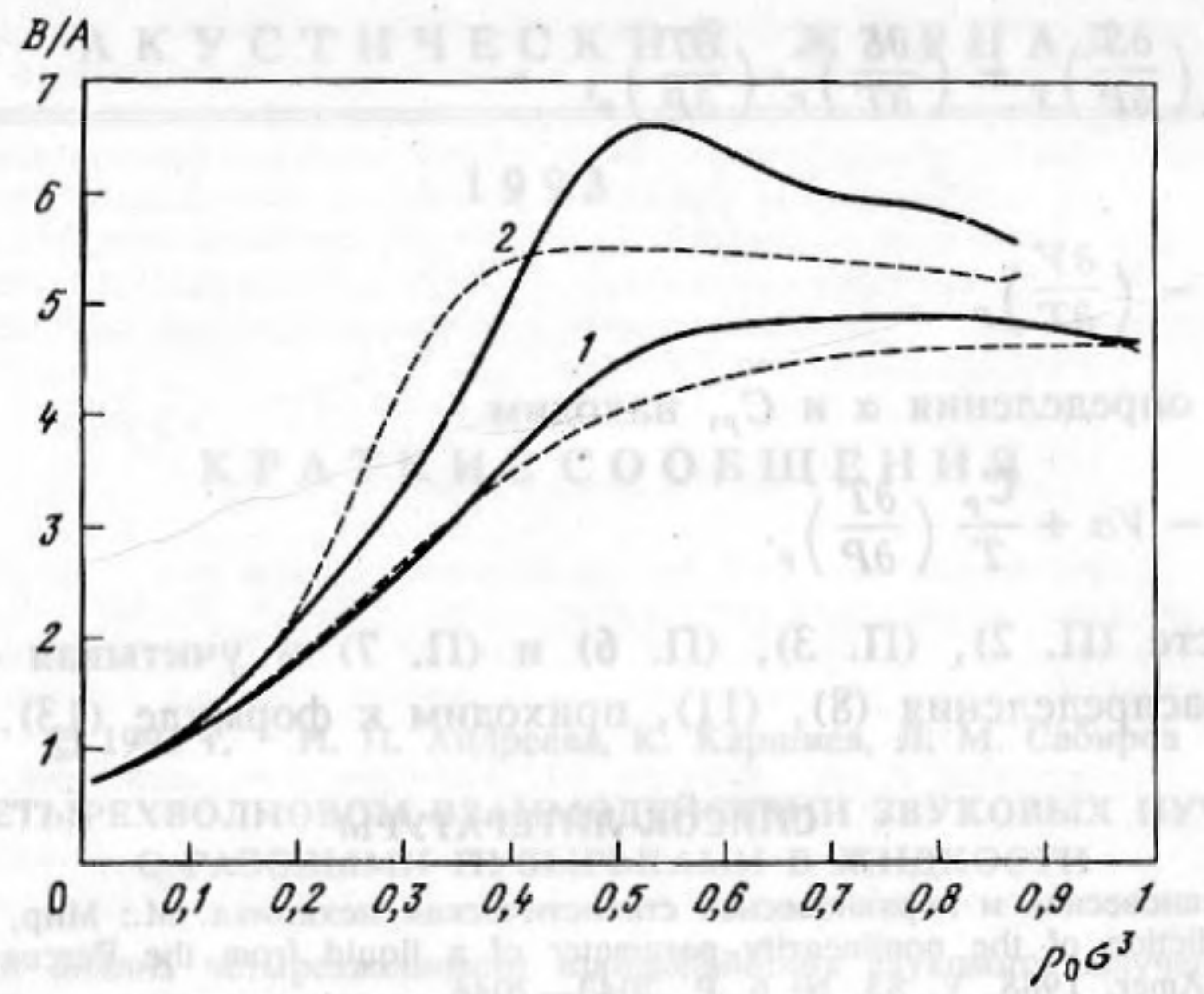

Рис. 3. Сравнение теории МС с численным экспериментом. Сплошные кривые — численный эксперимент, пунктирные кривые — уравнение МС.
1 — $kT/\varepsilon = 2{,}0$; 2 — $kT/\varepsilon = 1{,}4$

Авторы приносят благодарность проф. А. П. Сарвазяну за постоянный интерес к работе.

Приложение

Найдем связь величины $(\partial\beta_s/\partial\rho)_s$

$$\left(\frac{\partial\beta_s}{\partial\rho}\right)_s = \left(\frac{\partial\beta_s}{\partial\rho}\right)_T + \left(\frac{\partial\beta_s}{\partial T}\right)_\rho \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial\rho}\right)_s \tag{П. 1}$$

с функциями распределения. Из (12) следует, что

$$\left(\frac{\partial\beta_s}{\partial\rho}\right)_T = \frac{1}{\rho kT}\left(\rho\frac{\partial\lambda'}{\partial\rho} - \lambda'\right)/\rho, \tag{П. 2}$$

$$\left(\frac{\partial\beta_s}{\partial T}\right)_\rho = \frac{1}{\rho kT}\left(T\frac{\partial\lambda'}{\partial T} - \lambda'\right)/T. \tag{П. 3}$$

Определим теперь $(\partial T/\partial\rho)_s$. Так как

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s = \left(\frac{\partial T}{\partial\rho}\right)_s \cdot \left(\frac{\partial\rho}{\partial V}\right)_s = \left(\frac{\partial T}{\partial\rho}\right)_s \cdot \left(-\frac{\rho}{V}\right) \tag{П. 4}$$

и [10]

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \tag{П. 5}$$

то получаем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial\rho}\right)_s = \frac{V}{\rho}\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V. \tag{П. 6}$$

И таким образом задача свелась к нахождению $(\partial P/\partial S)_V$. Рассмотрим теперь $(\partial_S/\partial P)_V = (\partial_S/\partial P)_\rho$:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_\rho = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_\rho, \tag{П. 7}$$

на [10]

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{П. 8}$$

и, используя определения α и C_p, находим

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_\rho = - V\alpha + \frac{C_p}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_\rho. \tag{П. 9}$$

Собирая вместе (П. 2), (П. 3), (П. 6) и (П. 7) и учитывая связь α и C_p с функциями распределения (8), (11), приходим к формуле (13).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1978. 405 с.
2. *Endo H.* Prediction of the nonlinearity parameter of a liquid from the Percus-Yevick equation//J. Acoust. Soc. Amer. 1988. V. 83. № 6. P. 2043—2046.
3. *Endo H.* Calculation of nonlinearity parameter for seawater//J. Acoust. Soc. Amer. 1984. V. 76. № 1. P. 274—279.
4. *Cobb W. H.* Finite amplitude method for the determination of the acoustic nonlinearity parameter B/A//J. Acoust. Soc. Amer. 1983. V. 73. № 5. P. 1525—1531.
5. *Yoshizumi K., Sato T., Ichida N.* A physicochemical evaluation of the nonlinear parameter B/A for media predominantly composed of water//J. Acoust. Soc. Amer. 1987. V. 82. № 1. P. 302—305.
6. *Martynov G. A., Sarkisov G. N.* Exact equations and the theory of liquids//Mol. Phys. 1983. V. 49. № 6. P. 1495—1504.
7. *Мартынов Г. А., Саркисов Г. Н.* Простые системы при высоких температурах ГПЦ, ПИ, МС интегральные уравнения для функций распределения//Журн. структур. химии. 1988. Т. 29. № 2. С. 77—83.
8. *Coppens A. B., Beyer R. T., Seiden M. B., Donohue J., Guepin F., Hodson R. H., Townsend C.* Parameter of nonlinearity in fluids//J. Acoust. Soc. Amer. 1965. V. 38. № 5. P. 797—804.
9. *Nicolas J. J., Gubbins K. E., Street W. B., Tildesley D. J.* Equation of state for the Lennard-Jones fluid//Mol. Phys. 1979. V. 37. № 5. P. 1429—1454.
10. *Стенли Г.* Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973. 421 с.

Институт теоретической
и экспериментальной биофизики
Российской академии наук

Поступила в редакцию
25.06.92
После исправления
14.10.92

G. N. Sarkisov, D. A. Tikhonov

DETERMINATION OF NONLINEARITY PARAMETER IN THEORY OF LIQUIDS

A relation between the distribution functions of liquids and the nonlinearity parameters B/A is considered. The nonlinearity parameter has been calculated taking into account the temperature and density both for the hard sphere and Lennard—Jones, liquids on the basis of computer simulation results and the Percus—Yervick and Martynov—Sarkisov equations for distribution functions.