

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

**Експериментальні та чисельні методи дослідження
пружних властивостей рідинних систем**

Андрій ГРИГОР'ЄВ
Дмитро ГАВРЮШЕНКО

Навчальний посібник
для студентів фізичного факультету

Київ – 2024

Навчальний посібник призначено для студентів фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка, що навчаються за спеціальністю 104 “Фізика та астрономія”, за освітньою програмою “Фізика” ОКР Бакалавр. Він містить опис експериментальних методів визначення густини та швидкості поширення ультразвуку та чисельних методів розрахунку тиску, ізо-термічної та адіабатичної стисливості рідинних систем. Матеріал посібника охоплює частину розділів, які викладаються в межах вибіркокових дисциплін “Фізика газів та рідин”, “Експериментальні методи досліджень в молекулярній фізиці”, “Експериментальні методи досліджень в медичній фізиці” та “Вибрані розділи молекулярної фізики”, які зазвичай даються на самостійне опрацювання студентам.

Автори:

Гаврюшенко Дмитро Анатолійович, д.ф.-м.н., завідувач кафедри молекулярної фізики

Григор'єв Андрій Миколайович, к.ф.-м.н., доцент кафедри молекулярної фізики

Рецензенти:

Семенко М.П., д.ф.-м.н., професор кафедри фізики металів

Чалий К.О., д.ф.-м.н., професор кафедри медичної і біологічної фізики та інформатики Національного медичного університету імені О.О.Богомольця

Рекомендовано до друку

Вченою Радою фізичного факультету

(протокол №14 від 23.12.2024 року)

Зміст

Зміст	2
Вступ	3
1 Експериментальні методи дослідження пружних вла- стивостей рідинних систем	5
1.1 Методи вимірювання густини	5
1.2 Методи вимірювання швидкості поширення ультразвуку	22
2 Чисельні методи дослідження пружних властивостей рідинних систем	39
2.1 Методи одержання термодинамічних величин з експе- риментальних даних	39
2.2 Емпіричні рівняння стану	54
2.3 Комп'ютерний експеримент. Зв'язок мікроскопічних та макроскопічних величин	61
2.4 Особливості моделювання малих систем	73
2.5 Метод молекулярної динаміки	81
2.6 Метод Монте-Карло	89
Література	96
Предметний покажчик	98

Вступ

Пружні властивості рідинних систем відіграють важливу роль у розумінні фізичних процесів, що відбуваються в природі і техніці. Дослідження цих властивостей є основою для вирішення багатьох прикладних задач: від розробки нових матеріалів і технологій до аналізу складних біофізичних систем. Для вивчення рідинних систем використовуються як експериментальні методи, що дозволяють отримувати безпосередні дані, так і чисельні підходи, які забезпечують моделювання поведінки таких систем на молекулярному рівні.

Знання пружних властивостей, таких як модулі ізотермічної та адіабатичної стисливості, є ключовим для розуміння реакції рідини на зовнішні впливи. Наприклад, у фармацевтичній промисловості необхідно досліджувати пружні властивості водно-спиртових розчинів для розробки лікарських препаратів. У нафтовій інженерії це питання виникає при аналізі емульсій, які утворюються під час видобутку і транспортування нафти. У медичній фізиці знання про поведінку крові та плазми під механічними навантаженнями допомагає діагностувати захворювання судинної системи.

Експериментальні методи дослідження рідин включають вимірювання густини, визначення швидкості поширення звуку імпульсними та резонансними методами тощо. Ці методи дозволяють отримати точні дані для широкого діапазону температур і тисків. Наприклад, аналіз поширення звукових хвиль у рідині використовується для оцінки її стисливості, що є критично важливим у дослідженні нафтових емульсій.

Чисельні методи, зокрема метод молекулярної динаміки та метод Монте-Карло, дозволяють моделювати рідинні системи на атомно-молекулярному рівні, що сприяє глибшому розумінню їх властивостей. Метод молекулярної динаміки дозволяє досліджувати поведінку рідин на основі законів класичної механіки. За допомогою цього підходу можна моделювати, як молекули рідини реагують на меха-

нічні впливи, взаємодіють одна з одною і утворюють структури в умовах високого тиску чи температури. Наприклад, моделювання динаміки молекул рідких вуглеводнів важливе для розуміння функціонування сучасних систем подачі палива у двигуни внутрішнього згорання. Метод Монте-Карло широко використовується для розрахунку термодинамічних властивостей рідинних систем. Він застосовується для визначення фазових рівноваг складних багатокомпонентних рідинних систем. Зокрема, цей метод дозволяє розраховувати структуру розчинів електролітів поблизу електродів, що є важливим для хімічної промисловості.

Цей навчальний посібник має на меті: допомогти студентам засвоїти основи експериментальних досліджень густини та швидкості поширення звуку в рідинах та показати теоретичні засади методів молекулярної динаміки та Монте-Карло. Автори сподіваються, що вивчаючи матеріали цього посібника, студенти зможуть глибше зрозуміти фундаментальні аспекти фізики рідин, що допоможе їм у подальшому опанувати сучасні інструменти та технології досліджень у різних галузях фізики та технології.

1 Експериментальні методи дослідження пружних властивостей рідинних систем

1.1 Методи вимірювання густини

Густина рідини, за визначенням, є масою одиниці об'єму, і експериментальні методи, які описані в цьому розділі, ґрунтуються на визначенні масу та об'єму. Такі методи називаються прямими. Існують непрямі методи, наприклад метод вібраційної трубки, у якому ані маса, ані об'єм не вимірюються безпосередньо. На основі прямих методів функціонують велике різноманіття приладів, які варіюються від дуже простих і недорогих до дуже складних пристроїв, які найточніше визначають густину рідини на сьогоднішній день.

Ареометричний метод Густиноміри, в яких використовується вимірювальний елемент із густиною, близькою до густини рідини, яку потрібно вимірювати, прості, дуже поширені та широко використовуються для моніторингу технологічної рідини в промисловості або для вимірювання величини, яка може бути пов'язана з густиною (наприклад, концентрація спирту, оцту, солей у водних розчинах, жирність молока). Вони рідше використовуються в наукових дослідженнях, де метою є визначення термодинамічних властивостей рідини. Такі прилади отримали назву ареометри. Ареометр зазвичай виготовляється зі скла і складається з колби з невеликим важком усередині, яка увінчана тонкою ніжкою з нанесеною шкалою (див. Рис. 1). Її поміщають у досліджувану рідину і дають ареометру прийти в положення рівноваги, щоб спрямована вниз сила тяжіння, що діє на масу ареометра, разом із силою поверхневого натягу врівноважувалися виштовхувальною силою рідини, яка діє на занурену частину та (невеликою) виштовхувальною силою повітря на верхню

частину (тонку ніжку) над рідиною:

$$mg + \pi D \gamma \cos \theta = g \rho_{liq} (V_{bulb} + S L_1) + g \rho_{air} S L_2, \quad (1.1)$$

де g - прискорення вільного падіння, D - діаметр ніжки ареометра, γ - коефіцієнт поверхневого натягу, θ - кут змочування рідини матеріалом ареометра, S - площа поперечного перерізу ніжки ареометра, L_1 і L_2 - довжина ніжки нижче і вище поверхні рідини.

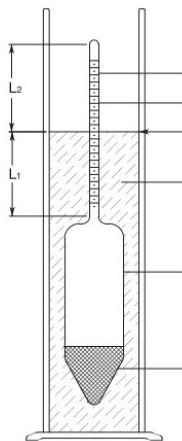


Рис. 1: Елементи ареометра

Ареометри використовуються при певній температурі, і їх можна відкалібрувати так, щоб похибка вимірювання становила 0.01% або менше. Проте слід зазначити, що вплив поверхневого натягу та інші ефекти можуть збільшити похибку вимірювання до 0.1% або більше. Ареометри широко використовуються в промисловості для тестування рідин, і багато ареометрів відкалібровані за шкалами, специфічними для конкретного застосування, такими як “градуси Боме” для розчинів цукру, “градуси АРГ” для вуглеводневих рідин і “пруфи” для спиртових розчинів.

Флотаційний метод Особливо просто вимірювати густину за допомогою важка (часто дуже маленького, якого називають «поплавцем») із густиною, близькою до густини рідини. Зазвичай використовують кілька таких поплавців, які охоплюють увесь вимірюваний інтервал густини. Поплавки поміщають у рідину, при цьому верхні значення густини обмежуються густиною найбільш щільного поплавця, який плаває, а нижні значення густини - густиною найменш щільного поплавця, який залишається на дні. Це основа простих тестерів для вимірювання “міцності” акумуляторної кислоти або автомобільного антифризу. У більш складному варіанті використовується набір ретельно відкаліброваних скляних поплавців для вимірювання густини, які поміщають у частково заповнену судину із рідиною. Судину закривають і температуру змінюють таким чином, щоб густина рідини відповідала густині одного з поплавців, щоб він не тонув і не піднімався. Густина рідини на лінії рівноваги рідина-пара при цій температурі є густиною відповідного поплавця. Самі поплавці градуують за допомогою рідини, густина якої добре відома: поплавець занурюється в рідину, температуру якої підбирають таким чином, щоб він знаходився у стані рівноваги. Знаючи густину еталонної рідини при даній температурі, ми тим самим визначаємо густину будь-якої іншої рідини, в якій знаходиться поплавець, якщо він перебуває у стані рівноваги.

Флотаційний метод дозволяє визначати абсолютне значення густини малов'язких рідин з точністю до 0.001 г/см^3 . Така точність обумовлена декількома основними факторами: недостатня точність літературних даних по температурній залежності густини еталонної рідини; недостатня чистота зразка еталонної рідини, по якій проводиться калібрування поплавців; обмежена точність термостатування зразка з рідиною; теплове розширення поплавця - оскільки градування і вимірювання за його допомогою відбувається при різних температурах, то це призводить до невеликої відмінності в об'ємах поплавця. Перевагами цього методу є його простота і потреба лише

в декількох мілілітрах проби. Крім того, вимірювання проводиться у закритій судині так, що при роботі з леткими речовинами виключається зміна концентрації під час виконання досліду (на відміну від вимірювання за допомогою ареометра).

Метод гідростатичного зважування Визначення густини за допомогою твердих тіл базується на законі Архімеда. Закон Архімеда був відкритий ще у давнину, але залишається одним із найпростіших і найточніших методів визначення густини. Він передбачає зважування об'єкта або "важка" відомого об'єму V та маси m , коли він занурений (повністю або частково) у рідину, густину ρ_{liq} якої ми хочемо виміряти. Якщо позначити різницю сил між силою тяжіння і виштовхувальною силою рідини, які діють на важок, як $W = mg - \rho_{liq}gV$, то для вимірюваної густини отримаємо:

$$\rho_{liq} = \frac{m - \frac{W}{g}}{V} \quad (1.2)$$

Якщо важок повністю занурений в рідину, то V у рівнянні 1.2 є об'ємом усього важка, тоді як для частково зануреного важка він є об'ємом зануреної частини.

Пряме застосування закону Архімеда дозволяє отримати одні з найточніших вимірювань густини рідини. Цей метод є абсолютним, що означає, що якщо об'єм важка можна визначити незалежно, то калібрувальні рідини не потрібні. На практиці потрібно два зважування. А саме, перше зважування відбувається, коли важок підвішено на нитці і повністю занурено у рідину, але не він торкається дна або стінок судини. Позначимо вимірювану при цьому вагу як W_1 . Опустивши важок на дно судини, помітимо, що вага змінилася і стала рівною W_2 . Різниця цих двох вагів і є різницею між силою тяжіння, що діє на важок, і силою Архімеда. Тоді рівняння 1.2 набуде вигляду:

$$\rho_{liq} = \frac{m - \frac{W_2 - W_1}{g}}{V}. \quad (1.3)$$

При цьому можна не враховувати сили поверхневого натягу, які діють на нитку, яка тримає важок, і яка частково занурена в рідину, оскільки вважаємо, що і в першому і в другому зважуванні, вона однакова. Тому при відніманні ваг вона скорочується.

Прямий експеримент, у якому важок відомого об'єму підвішується за допомогою нитки, обмежується вузьким діапазоном термодинамічних умов, прийнятних для терезів. Для розширення цього діапазону потрібен інший підхід, і найбільш успішним виявилось поєднання закону Архімеда з магнітним підвішуванням. У таких інструментах важок (або “буй”) є або постійним магнітом, або виготовлений з феромагнітного матеріалу. Буй поміщають у немагнітну комірку (зазвичай зі скла), наповнену рідиною, густину якої вимірюють. Комірка знаходиться в магнітному полі, створеному одним або кількома магнітами. Буй підвішують за допомогою кількох електромагнітів. Електричний струм, необхідний для утримання буя у фіксованому положенні, пропорційний виштовхувальній силі, а отже й густині рідини. Цей підхід дає хороші результати, але для його втілення потрібні дуже виснажливі вимірювання, пов'язані з дуже ретельним калібруванням для кожної виміряної температури. Справа в тому, що коефіцієнт пропорційності залежить від магнітних властивостей комірки, досліджуваної рідини та буя, які слабко залежать від температури для діамагнітних речовин, але значно сильно і нелінійно залежать для пара- та феромагнітних речовин. Сучасне покоління приладів містить систему магнітного підвісу відокремленого від важка; це усуває вимогу, щоб важок був магнітним. Використання окремих аналітичних терезів дозволяє використовувати їхню надзвичайну точність, уникаючи необхідності розробки складної електроніки для вимірювання сили.

Принцип роботи густиноміра з магнітним підвішуванням одного важка (SSMSD - single-sinker magnetic suspension densometer) схематично зображений на Рис. 2. Магнітний зв'язок утворюється електромагнітом, що висить на нижньому гачку аналітичних тере-

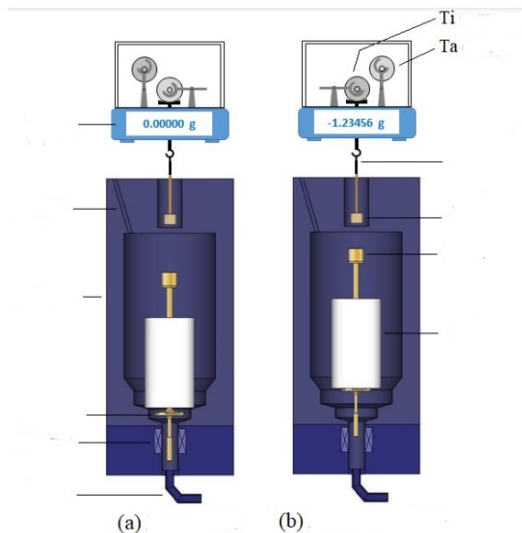


Рис. 2: Принцип роботи густиноміра з магнітним підвішуванням одного важка

зів, і постійним магнітом усередині вимірювальної комірки. Постійний магніт кріпиться до опори важка, що дозволяє приєднувати та від'єднувати важок до або від терезів. Система магнітного підвішування має два різних положення: нульове положення (ЗР) і положення вимірювання (МР). Датчик положення дозволяє змінювати положення з одного на інше. Система компенсації навантаження дозволяє працювати з аналітичними терезами поблизу нульового показу, уникаючи будь-яких систематичних помилок, пов'язаних з нелінійністю терезів. Крім того, система компенсації навантаження дозволяє калібрувати терези в кожній точці вимірювання. Система компенсації навантаження складається з двох каліброваних грузиків. Як правило, один з них виготовляється з танталу, а інший - з титану. Вони мають різну масу, але майже однаковий об'єм, тому вплив виштовхувальної сили повітря є однаковим для обох. Різниця у масах між двома грузиками підбирається так, щоб вона була близька до ма-

си грузила. У нульовому положенні верхній електромагніт притягує постійний магніт, але важок не піднімається - він лежить на дні комірки. У положенні вимірювання електромагніт притягує постійний магніт так, що важок піднімається. Одночасно система компенсації навантаження поміщає танталовий грузик на верхню шальку терезів у нульовому положенні, і поміщає титановий грузик у положенні вимірювання. Покази терезів в нульовому положенні W_{ZP} і в положенні вимірювання W_{MP} визначаються так:

$$W_{ZP} = \alpha[\Phi(m_{pm} - \rho_{liq}V_{pm}) + m_{em} + m_{Ta} - \rho_{air}(V_{em} + V_{Ta})], \quad (1.4)$$

$$W_{MP} = \alpha[\Phi(m_s + m_{pm} - \rho_{liq}(V_s + V_{pm})) + m_{em} + m_{Ti} - \rho_{air}(V_{em} + V_{Ti})], \quad (1.5)$$

де коефіцієнт α враховує калібрування ваг; Φ - коефіцієнт зв'язку, який коригує вплив магнітного зв'язку на покази терезів; індекси pm , em , s позначають постійний магніт, електромагніт і грузило; нижні індекси Ta і Ti відносяться до компенсаційних грузиків з танталу і титану. Віднявши рівняння 1.4 з рівняння 1.5, отримаємо:

$$W_{MP} - W_{ZP} = \alpha[\Phi(m_s - \rho_{liq}V_s) + m_{Ti} - m_{Ta} - \rho_{air}(V_{Ti} - V_{Ta})]. \quad (1.6)$$

Як видно, внаслідок віднімання скорочуються маси постійного магніту, електромагніту та сили виштовхування їх з рідини. Оскільки об'єми компенсаційних грузиків з титану і танталу приблизно рівні ($V_{Ti} \approx V_{Ta}$), то різницею сил виштовхування з повітря, які діють на них, можна знехтувати. Враховуючи це отримаємо з рівняння 1.6 вираз для густини досліджуваної рідини:

$$\rho_{liq} = \rho_s + \frac{1}{\Phi} \frac{m_{Ti} - m_{Ta} + \frac{W_{MP} - W_{ZP}}{\alpha}}{V_s}, \quad (1.7)$$

де ρ_s - густина важка. Як видно у цій вираз входять невідомі калі-

брувальна стала α і коефіцієнт магнітного зв'язку Φ . Калібрувальну сталу α можна отримати шляхом незалежного калібрування, використовуючи два компенсаційних грузика, що дозволяє врахувати вплив сили виштовхування з боку повітря. Під час калібрування система знаходиться в нульовому положенні (ЗР) і в цьому положенні проводяться два вимірювання: одне з титановим грузиком на шальці терезів $W_{ZP,Ti}$, а інше - з танталовим грузиком $W_{ZP,Ta}$. При відніманні відповідних показників терезів більшість доданків у рівнянні 1.4 скорочується і ми отримаємо вираз для визначення калібрувальної сталої:

$$\alpha = \frac{W_{ZP,Ta} - W_{ZP,Ti}}{m_{Ta} - m_{Ti} - \rho_{air}(V_{Ta} - V_{Ti})}. \quad (1.8)$$

Визначення коефіцієнта магнітного зв'язку є більш складним. Вважається, що його можна представити у вигляді суми двох доданків, перший з яких відповідає за вплив апаратури на магнітний зв'язок Φ_{ap} , а другий - за вплив досліджуваної рідини Φ_{liq} . Коефіцієнт апаратно обумовленого магнітного зв'язку знаходять зважуючи важок у вакуумі. У цьому випадку $\rho_{liq} = 0$ і $\Phi = \Phi_{ap}$ і з рівняння 1.7 отримаємо:

$$\Phi_{ap} = \frac{m_{Ta} - m_{Ti} + \frac{W_{ZP}^{vac} - W_{MP}^{vac}}{\alpha}}{m_s}. \quad (1.9)$$

Слід зазначити, що апаратний внесок у коефіцієнт магнітного зв'язку залежить від температури, оскільки сила постійного магніту залежить від температури, і тому положення рівноваги системи магнітного підвішування змінюється для кожної температури. Коефіцієнт магнітного зв'язку, обумовлений впливом досліджуваної рідини, пропорційний магнітній сприйняливості рідини χ_{liq} та її густини ρ_{liq} :

$$\Phi_{liq} = \epsilon \chi_{liq} \rho_{liq}. \quad (1.10)$$

Коефіцієнт пропорційності ϵ визначають, проводячи вимірювання густини рідини за допомогою двох різних важків за однакових термодинамічних умов.

Значення Φ зазвичай становить 1 ± 0.000020 . Ігнорування поправок, що враховують вплив досліджуваної рідини на магнітний зв'язок, призводить до абсолютної похибки, пропорційної $\rho_s - \rho_{liq}$. Це особливо помітно при низькій густині. Візьмемо для прикладу 60-грамовий важок з кремнію об'ємом $V_s = 25.76 \text{ см}^3$, для якого похибка передачі сили за допомогою магнітного зв'язку становить 1.2 мг (тобто 60 г помножити на $1 - 1.000020$). Це призведе до похибки в густині 0.047 кг/м^3 . Для густини рідини 1000 кг/м^3 це буде становити 0.0047% , але для газу густиною 20 кг/м^3 похибка буде дорівнювати 0.16%

Пікнометричний метод Пікнометричний метод вимірювання густини рідини ґрунтується на вимірювання маси рідини, необхідної для заповнення контейнера відомого об'єму, який отримав назву пікнометра. Найпростіший пікнометр складається зі скляної пляшки з прищліфованою скляною пробкою, у якій є вузький канал (капіляр) для виходу зайвої рідини (Рис. 3). Об'єм рідини зазвичай становить від 2 см^3 до 100 см^3 . Для визначення густини спочатку зважують порожню пляшку; потім пляшку заповнюють досліджуваною рідиною і вставляють пробку, що призводить до викиду надлишку рідини з верхнього отвору у пробці. Пляшку ретельно висушують від зайвої рідини і знову зважують. Маса рідини визначається різницею зважувань, а об'єм зазвичай визначається шляхом зважування пікнометра з еталонною рідиною (водою) та діленням на відому густину еталонної рідини ρ_w . При цьому слід враховувати втрату ваги пікнометра при зважуванні в повітрі за рахунок сили виштовхування. Фактично ми отримаємо відношення $\frac{\rho_{liq} - \rho_{air}}{\rho_w - \rho_{air}}$, де ρ_{air} - густина повітря, з якого і розраховуємо густину досліджуваної рідини ρ_{liq} .

Використання пікнометрів зазвичай обмежено лабораторними умовами. Похибка пікнометричного методу зазвичай становить 0.1% , хоча це можна покращити за допомогою ретельної техніки проведення вимірювання та калібрування. Прості пікнометри використовують



Рис. 3: Пікнометр, заповнений рідиною

ться переважно в хімічних лабораторіях та на виробництві. Існують також різноманітні конструкції для спеціальних цілей, таких як вимірювання густини дуже в'язких рідин, для яких пікнометричний метод лежить в основі стандартизованих методів вимірювання. Пікнометри калібруються за певної температури (зазвичай 20^0 C або 25^0 C), і похибка визначення температури рідини є основним джерелом невизначеності. Для спрощення визначення температури існують пікнометри з вбудованим скляним рідинним термометром.

П'єзометричний метод “Близьким родичем” пікнометричного методу є п'єзометричний метод, який ґрунтується на визначенні об'єму комірки, яку займає досліджена рідина. Рідиною заповнюють комірку, яка являє собою металевий сильфон, який, у свою чергу, може міститися в посудині під тиском. Вимірювальна установка схематично зображена на Рис.4. Рідина, що передає тиск із зовнішнього боку сильфона, стискає зразок з рідиною, змінюючи його об'єм. Класична реалізація цього методу полягає у вимірюванні зміни об'єму:

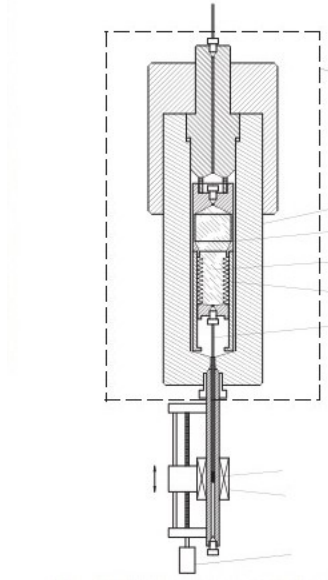


Рис. 4: Схема установки для вимірювання густини п'єзометричним методом

$$\Delta V = V_P - V_0 = S(P)l_P - S(0)l_0, \quad (1.11)$$

де індекси P і 0 відповідають поточному та певному еталонному значенням тисків (зазвичай 0.1 МПа), l і S - довжина і площа поперечного перерізу сильфона. Оскільки маса рідини залишається незмінною, то значення густини змінюються обернено пропорційно об'єму комірки з рідиною. Отримання абсолютних значень густини передбачає незалежне вимірювання густини при еталонному тиску іншим методом. Як видно, зміна об'єму визначається площею поперечного перерізу сильфона та зміною довжини сильфона. При цьому S залежить від тиску і температури. Лінійне переміщення сильфона зазвичай вимірюється за допомогою диференціального датчика лінійних переміщень із чутливим елементом, з'єднаним за допомогою стрижня із

кінцем сільфона та розміщеним у трубчастому подовженні резервуара під тиском. Зазвичай диференціальний датчик являє собою два сумісні трансформатори із спільним рухомим сердечником. Висока чутливість датчика досягається за рахунок використання двох вторинних обмоток. Величина напруги, індукованої у вторинних обмотках, залежить від положення осердя. Площа поперечного перерізу сільфона повинна бути визначена як функція температури і тиску шляхом калібрування з еталонною рідиною (зазвичай водою).

П'єзометричний метод дозволяє виконувати вимірювання густини у широкому інтервалі температур і тисків (до 1200 МПа). Похибка вимірювання складає зазвичай 0.1%.

Вібраційний метод Вібраційний метод вимірювання густини рідинних систем є непрямим методом. Він використовує залежність власної частоти коливання тіла від маси тіла. В якості такого тіла використовують порожню трубку, яку заповнюють дослідженою рідиною. Маса заповненої трубки лінійно залежить від густини, а отже і власна частота коливань виявляється залежною від густини рідини. Цей метод реалізований у багатьох комерційних густиномірах, які мають узагальнену назву вібраційний густиномір (VTD - vibrational tube densimeter) .

Вимірювальна комірка у вібраційному густиномірі являє собою порожню трубку, зігнуту в центральній частині для утворення U-подібної форми (також була запропонована V-подібна трубка) (Рис.5). Зазвичай її довжина досить мала (кілька сантиметрів). Значення внутрішнього радіуса r_i і зовнішнього радіуса r_e залежать від вимог до механічної жорсткості обладнання; наприклад, значення r_i , r_e для U-подібної трубки, призначеної для вимірювання при атмосферного тиску, густиноміру Anton Paar DMA 602 становлять 2.0 мм і 2.2 мм, а для трубки комірки високого тиску густиноміра Anton Paar DMA 512P - 1.073 мм і 1.588 мм відповідно. Зазвичай трубки виготовляються з боросилікатного скла (тільки для вимірювання при

атмосферному тиску) або з хастелоїв або інконелів (для вимірювання при помірно високих тисках). Комірка з трубкою прикріплюється обома кінцями до противаги відносно великої маси, щоб забезпечити незалежність гармонійних коливань трубки від можливих вібрацій інших частин обладнання. З цією ж метою систему трубка - противага іноді підвищують на спеціальних пружинах. Зазвичай збу-

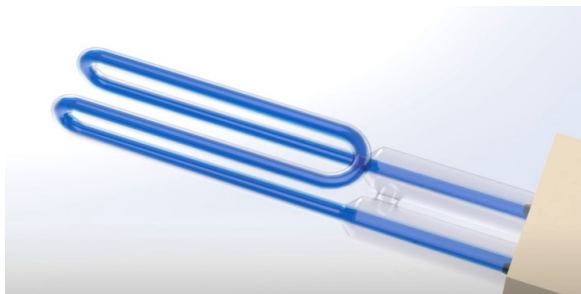


Рис. 5: U-подібна трубка, заповнена рідиною

джують першу моду згинальних коливань трубки, при якій бокові частини ("лівий і правий бік літери U") рухаються у протилежних напрямках - якщо один бік згинається вліво, то інший вправо. Збудити гармонічні коливання трубки та виміряти період коливань можна різними методами. Для усіх випадків є характерним наявність двох елементів: збуджувач, який змушує трубку гармонічно коливатися, і датчик для вимірювання періоду коливань трубки. Обидва елементи є частиною єдиної електронної системи, яка модулює збудження у збуджувачі, щоб знайти коливання трубки на резонансній частоті. Один з можливих методів реалізується за допомогою двох магнітів, кожен з яких оточений однією котушкою, і які прикріплені до одного кінця трубки. У котушці магніта-збуджувача прикладена змінна напруга викликає періодичний поступальний рух магніту, який діє як молоток на трубку. Вимушені коливання трубки індукують змінний струм у змінній котушці (спричинений рухом другого магніту всередині котушки), частота якого визначається за допомо-

гою частотоміра. В іншому методі гармонічні коливання збуджуються п'єзоелектричним елементом, розташованим на одному з місць кріплення трубки. Визначення періоду коливання проводиться за допомогою лазерного променя, спрямованого перпендикулярно трубці. При збудженні коливань світловий промінь модулюється коливальним рухом трубки, що детектується фотоелементами, які генерують відповідні електричні сигнали.

Коливання трубки у вібраційному густиномірі відбуваються в газовому середовищі, для того щоб зменшити тертя між трубкою та навколишнім середовищем до незначних значень. Контроль температури здійснюється за допомогою металеві оболонки навколо трубки (або системи трубка-противага) за допомогою елементів Пельтьє або рідинного термостату. Дуже важливо, щоб газ, який контактує з трубкою та металевою оболонкою, мав високу теплопровідність. Контроль температури є ключовим моментом у конструкції приладу, оскільки всі фізичні властивості матеріалів, з яких складається густиномір, сильно змінюються з температурою. Зазвичай вважається, що зміни температури під час вимірювань не повинні перевищувати 0.01 К. Що стосується тиску, то він повинен бути стабільним у межах 0.01 МПа під час вимірювань.

Гармонічні коливання мають підтримуватися протягом певного часу, щоб виміряти період коливань з високим ступенем точності. Наприклад, при використанні частотоміра на 1 МГц необхідно виміряти щонайменше 10^8 періодів, щоб отримати період коливань з точністю до дев'яти цифр. Таким чином, гармонічні коливання повинні відбуватися принаймні 100 с. Беручи до уваги, що частота коливань трубки зазвичай становить близько 300 Гц, то трубка повинна коливатися приблизно 30 000 разів.

Для кількісного опису коливної поведінки трубки використовують механічну модель коливання важка на пружинці під дією зовнішньої змушуючої періодичної сили. Як відомо, вимушені коливання у стаціонарному режимі відбуваються за законом синуса або коси-

нуса з частотою змушуючої сили і з амплітудою коливань та зсувом фаз відносно змушуючої сили, які залежить від співвідношення між власною частотою та частотою змушуючої сили. Для більшості типів вібраційних густиномірів частоту змушуючої сили ω підбирають рівній власній частоті коливань ω_0 . При цьому зсув по фазі між змушуючою силою і положенням грузика дорівнює $\pi/2$, сила тертя повністю врівноважується змушуючою силою, зсув по фазі між якими дорівнює π . З виразу $\omega_0 = \sqrt{K/m}$ та зв'язку частоти з періодом коливання $\omega_0 = 2\pi/\tau$, з урахуванням того, що маса речовини m , яка бере участь у коливаннях, дорівнює сумі маси порожньої трубки m_0 і маси рідини ρV , отримаємо вираз, який пов'яже густину рідин з періодом коливання трубки:

$$\rho = \frac{K}{4\pi^2 V} \tau^2 - \frac{m_0}{V} = A\tau^2 + B, \quad (1.12)$$

де A і B - калібрувальні сталі. Рівняння 1.12 є тим рівнянням, яке зазвичай використовується при вимірювань густини за допомогою вібраційних густиномірів. Для обчислення констант A і B необхідне калібрування обладнання для кожної термодинамічної умови, при якій проводиться експеримент. Якщо A і B відомі, густину дослідженої рідини можна легко отримати, вимірявши період коливань трубки, наповненої рідиною.

Зрозуміло, що система пружинка-важок є ідеалізованою моделлю U-подібної трубки. Одним із важливих обмежень є те, що вона не може передбачити існування більш високочастотних мод коливань U-подібної трубки. Деякі вібраційні густиноміри працюють таким чином, що резонансна частота збігається з частотою моди коливання, відмінної від основної. У цьому випадку модель пружина-маса повинна бути замінена більш складною моделлю зі стрижнем квадратного або круглого поперечного перерізу, затиснутим на одному або обох кінцях.

Джерелами похибок вимірювання густини описаним методом є

похибки, пов'язані з відхиленням від лінійності залежності густини від квадрату періода коливань, похибки, пов'язані із впливом в'язкості рідини, та похибки, обумовлені старінням матеріалу трубки. Деякі з них похибок можна зменшити, лише вдосконаливши конструкцію обладнання, однак інші можна мінімізувати за допомогою калібрування.

Контрольні питання

1. Які фізичні принципи лежать в основі вимірювання густини речовини?
2. Чим відрізняються абсолютні та відносні методи вимірювання густини?
3. Які переваги та обмеження має кожен з описаних методів вимірювання густини?
4. Як влаштований ареометр, і як його використовують для вимірювання густини? Від чого залежать його показання?
5. Поясніть, як за допомогою пікнометра можна виміряти густину рідини.
6. Чому наявність бульбашок повітря в рідині впливає на точність вимірювань за допомогою пікнометра? Які заходи можна вжити для їх усунення?
7. У чому суть флотаційного методу вимірювання густини? Для яких речовин підходить цей метод?
8. Чому важливо відкалібрувати обладнання перед початком вимірювань?
9. У чому суть флотаційного методу вимірювання густини? Для яких речовин підходить цей метод?

10. Опишіть процес гідростатичного зважування. Які параметри необхідно враховувати для точних вимірювань?
11. Як працює густиномір із магнітним підвісом одного важка? Які властивості речовини можуть вплинути на точність методу?
12. У чому полягає принцип п'єзOMETричного методу вимірювання густини? Як визначається зміна об'єму вимірювальної комірки?
13. Поясніть принцип вібраційного методу. Як частота коливань пов'язана з густиною?

1.2 Методи вимірювання швидкості поширення ультразвуку

Ультразвук, тобто звукові хвилі з частотою у діапазоні приблизно від 20 кГц до 1 ГГц, широко використовується в промислових цілях, таких як очищення, емульгування та неруйнівне тестування матеріалів, а також у медицині, а саме в ультразвуковій діагностиці для візуалізації внутрішніх структур і органів тіла. На фундаментальному рівні вимірювання частотної залежності швидкості поширення та коефіцієнту поглинання ультразвуку дають велику кількість інформації не тільки про рівноважні термодинамічні властивості, але й про коефіцієнти переносу та процеси релаксації в рідинних системах. При порівняно низьких частотах f і малій амплітуді звукової хвилі рівноважна швидкість поширення ультразвуку c в рідині пов'язана з адіабатичною стисливістю β_S за допомогою виразу :

$$c^2 = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_S = \frac{1}{\rho \beta_S}, \quad (1.13)$$

де

$$\beta_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_S. \quad (1.14)$$

Тут V - мольний об'єм речовини.

Вимоги щодо малої амплітуди звукової хвилі (амплітуда звукового тиску має бути набагато меншою за значення статичного тиску у середовищі) пов'язані з тим, що вираз для швидкості поширення звуку 1.13 виведений в рамках наближення лінійної акустики. Щодо вимоги відносно значень частоти, то це обумовлено припущенням існування локальної термодинамічної рівноваги в системі у будь-який момент часу. Проте, якщо період звукової хвилі $1/f$ стає порівнянним з характерним часом теплової релаксації рідини, пов'язаної з процесами обміну енергією між поступальними і внутрішніми ступенями вільності молекул, швидкість звуку стає залежною від частоти. Щоправда, для переважної більшості рідин

процеси релаксації відбуваються лише на частотах, що значно перевищують ультразвуковий діапазон, який зазвичай використовується в експериментах. Виключенням можуть бути рідини, для молекул яких спостерігається поворотна ізомерія. Наприклад, молекули 1-хлор-2-метилпропану можуть існувати у декількох просторових конфігураціях і для цієї рідини при температурі 273 К частота релаксації дорівнює 36 МГц.

Швидкість поширення звуку в рівняння 1.13 є фазовою швидкістю хвилі, тобто швидкістю, з якою поширюється фаза будь-якої складової звукового сигналу певної частоти. Фазова швидкість гармонічної хвилі дорівнює

$$c = \frac{\omega}{k}, \quad (1.15)$$

де $\omega = 2\pi f$ - кутова частота і k - хвильове число. Одним способом вимірювання c є визначення довжини хвилі $\lambda = 2\pi/k$ плоскої хвилі сталої частоти f . Інший спосіб визначення швидкості звуку ґрунтується на вимірюванні часу Δt , за який короткий імпульс проходить відстань Δx . Цей час визначається груповою швидкістю:

$$c_g = \frac{d\omega}{dk}, \quad (1.16)$$

тобто швидкістю поширення амплітудно-модульованого сигналу. Згідно з рівнянням 1.15:

$$d\omega = cdk + kdc, \quad (1.17)$$

так що

$$c_g = c + k \frac{dc}{dk}, \quad (1.18)$$

або

$$\frac{1}{c_g} = \frac{1}{c} - \frac{f}{c^2} \frac{dc}{df}. \quad (1.19)$$

Як видно фазова і групова швидкості дорівнюють одна одній, якщо другий доданок у правій частині рівнянь 1.18 або 1.19 дорівнює ну-

лю, тобто за умови незалежності швидкості поширення звуку від частоти (відсутність дисперсії). Для рідин з частотами релаксації в ультразвуковому діапазоні фазова і групова швидкості відрізняються за величиною. Зазвичай ця різниця складає декілька десятків відсотку, що може бути виявлено за допомогою відповідних методик.

Для вимірювання швидкості поширення звуку та поглинання звуку використовуються такі три основні групи методів: імпульсні методи, методи неперервної генерації звукової хвилі та оптичні методи.

Імпульсні методи Імпульсні методи є одними з найбільш простих і широко використовуваних методів вимірювання швидкості поширення звуку у рідині. На сьогоднішній день існує велика кількість варіацій цього методу. За типом форми сигналу та збудження звукової хвилі, їх можна розділити на дві категорії. Перша включає в себе методи, які використовують поширення звукової плоскої хвилі на одній чітко визначеній частоті f_0 . Синусоїдальні звукові хвилі, які модульовані прямокутним імпульсом, використовуються для вимірювання часу прямої затримки сигналу, що дозволяє відокремити корисний імпульс від багаторазово відбитих сигналів та електромагнітних завад шляхом стробування. Нагадаємо, стробування - це метод синхронізації сигналів на приймачі з сигналами, що виходять з передатчика, так щоб “зловити” ті частини звукової хвилі, які відповідають потрібним моментам часу. Це дозволяє ігнорувати всі сигнали, що надходять пізніше, ніж основна хвиля (наприклад, відбиті сигнали або шуми). Через обмежену тривалість прямокутного імпульсу t_P спектр такого сигналу не є нескінченно вузькою лінією певної (несучої) частоти. Відповідна лінія розширюється і має ефективну ширину порядку

$$\Delta f_P \approx \frac{1}{t_P}. \quad (1.20)$$

Типові значення t_P становлять від 1 до 20 мкс; для несучої частоти $f_0 = 10$ МГц відповідні значення $\Delta f_P/f_0$ знаходяться між 0.005 і 0.1. Факт скінченності ширини спектру ультразвукового сигналу слід брати до уваги при дослідженні частотної залежності швидкості звуку. Цей різновид імпульсного методу отримав назву «вузькополосного імпульсного методу». Імпульсна модуляція сигналу застосовуються лише для ігнорування прийому багаторазово відбитих хвиль. Незважаючи на відмінну від нуля ширину смуги сигналу Δf_P , вважається, що вузькополосні імпульсні методи дозволяють вимірювати справжню фазову швидкість c .

Щоб виміряти фазу сигналу, що проходить через комірку з досліджуваною рідиною, вихідний сигнал з приймача додається до опорного сигналу від генератора гармонічного сигналу. При зміні відстані, яку проходить ультразвуковий сигнал (акустична база), буде спостерігатися зміна різниці фази між цим і опорним сигналом. При цьому, зміна різниці фази на π відповідає зміні акустичної бази на відстань, яка дорівнює λ . Зміна різниці фаз на екрані осцилографа спостерігається як деяка пульсація результуючого сигналу, отриманого в результаті накладання ультразвукового та опорного сигналів. Змінюючи акустичну базу від деякого мінімального до максимального значення, різниця яких є відомою величиною L , підраховують кількість таких пульсацій N , тобто кількість довжин хвиль, які поміщаються на цій відстані, звідки отримують значення довжини хвилі $\lambda = L/N$. Знаючи частоту сигналу, за допомогою формули 1.15 отримують значення швидкості поширення звуку.

У випадку неможливості зміни акустичної бази, можна досягти зміни різниці фаз між опорним та ультразвуковим сигналом, змінюючи частоту. Для того, щоб знайти довжину хвилі спочатку підбирають початкову частоту f_1 так щоб, різниця фаз між опорним та ультразвуковим сигналом становила π . Це означає, що на відстані L поміщається якась невідома кількість N_1 довжин хвиль λ_1 . Тоді $f_1 = c/\lambda_1 = cN_1/L$. Змінюючи частоту до такого значення f_2 , яке

відповідає ще одній пульсації результуючого сигналу, тобто змінюючи різницю фаз ще на π , отримаємо, що кількість довжин хвиль, які поміщуються на відстані L змінилася на одиницю: $N_2 = N_1 \pm 1$. Тоді $f_2 = c/\lambda_2 = cN_2/L$. Якщо швидкість поширення звуку не залежить від частоти, тоді різниця цих двох частот дорівнює $f_2 - f_1 = \pm c/L$. Звідки, знаючи довжину акустичної бази знаходимо швидкість поширення звуку. Слід підкреслити, що цей метод можна застосовувати лише для тих рідинних систем, в яких не спостерігається дисперсія швидкості звуку на даному інтервалі частот.

Інші методики вимірювання швидкості поширення звуку базуються на точному визначенні інтервалу часу Δt , необхідного для проходження сигналу через середовище на відстань Δx . Якщо Δx точно відоме, вимірювання Δt , незважаючи на свою ідейну простоту, дозволяє отримувати значення швидкості поширення звуку з високою точністю. А саме, групова швидкість сигналу визначається як:

$$c_g = \frac{\Delta x}{\Delta t}. \quad (1.21)$$

Існують різні методи вимірювання часу проходження імпульсу Δt . Найбільш поширеним є “кільцевий метод” (“sing-around” method), схематична реалізація якого у спрощеній формі зображена на Рис.6. Імпульсно-модульований сигнал від генератора сигналів (1) подається на п’єзоелектричний передавач (2а), який генерує акустичний сигнал, що випромінюється в комірку з дослідженою рідиною (2). Акустичний сигнал проходить через досліджувану рідину (2b), детектується п’єзоелектричним приймачем (2с) і посилюється. Посилений сигнал запускає моностабільний мультивібратор (4), який генерує прямокутний імпульс, збільшуючи покази лічильника (5) і одночасного запускає генератор сигналів (1), який знову подається на передавач (2). Цей процес повторюється багатократно, створюючи “закільцьованість” передачі сигналу між передатчиком і прийомником. Кожне нове проходження відбувається практично за один і той

самий час, що дає можливість дуже точно оцінити час одного проходження, поділивши сумарний час багатократного проходження на кількість таких проходжень. Час між двома проходженнями сигнала

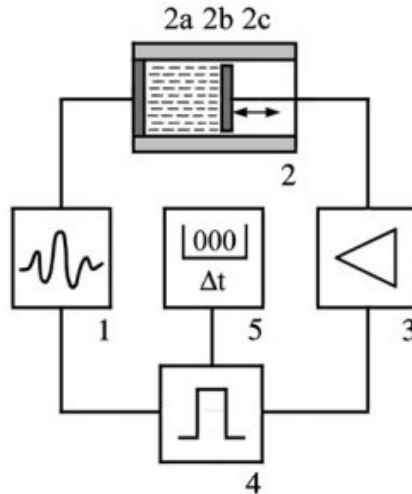


Рис. 6: Блок-схема системи вимірювання часу проходження сигналу “кільцевим” методом: 1 - неперервний генератор; 2 - ультразвукова комірка: 2a - п'єзоелектричний передавач, 2b - досліджувана рідина, 2c - п'єзоелектричний приймач; 3 - підсилювач; 4 - генератор прямокутних імпульсів; 5 - лічильник

лу є сумою часу проходження ультразвукового сигналу через рідину і деякого часу затримки на роботу електронної схеми. Час роботи електронної схеми визначається шляхом калібрування за допомогою еталонної рідини з точно відомою швидкістю поширення звуку. Цей час можна також виключити шляхом зміни акустичної бази (відстані між приймачем і передавачем). Для двох значень акустичної бази Δx_1 і Δx_2

$$c_g = \frac{\Delta x_1 - \Delta x_2}{\Delta t_1 - \Delta t_2}. \quad (1.22)$$

Відносна точність вимірювання швидкості поширення звуку в ріди-

нах “кільцевим” методом може становити 10^{-7} . Однак для досягнення такої точності необхідно підтримувати стабільність температури зразка з високою точністю; наприклад, у воді при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ зміна швидкості звуку на 1 частину з 10^7 або 0.15 мм/с відповідає зміні температури лише на 50 мК .

Другий різновид імпульсного методу відрізняється використанням коротких ($t_P = 1\text{ мкс}$) імпульсів з більш широким частотним спектром. Для прийому і передачі коротких імпульсів слід використовувати відповідні широкополосні перетворювачі (переважно п’єзоелектричні). Широкий частотний спектр коротких імпульсів дозволяє визначати групову і фазову швидкості, а також коефіцієнт поглинання ультразвуку в значному діапазоні частот. Широкополосний різновид імпульсного методу ґрунтується на Фур’є-аналізі випроміненого передавачем короткого імпульсу $p(\Delta x, t)$ після його проходження рідинного середовища (Δx - відстань між приймачем і передавачем ультразвукового сигналу). За допомогою алгоритма швидкого перетворення Фур’є сигналу на приймачі, отримують його фазовий спектр $\Phi(\omega)$, на основі якого розраховують дисперсійне співвідношення:

$$k(\omega) = \frac{1}{\Delta x} (\Phi(\omega) - \Phi_0). \quad (1.23)$$

Тут $\Phi_0 = \omega\xi_0$, де ξ_0 - стала. Звідси, підставивши цей вираз у формулу 1.15, отримаємо вираз для розрахунку залежності фазової швидкості від частоти:

$$c(\omega) = \frac{\omega\Delta x}{\Phi(\omega) - \Phi_0}. \quad (1.24)$$

Вираз для обчислення групової швидкості отримаємо на основі формули 1.16:

$$c_g(\omega) = \frac{\Delta x}{\frac{d\Phi}{d(\omega)} - \xi_0}. \quad (1.25)$$

Блок-схема установки, в якій реалізовано широкополосний різновид імпульсного методу вимірювання швидкості поширення в рідинах представлено на Рис.7.

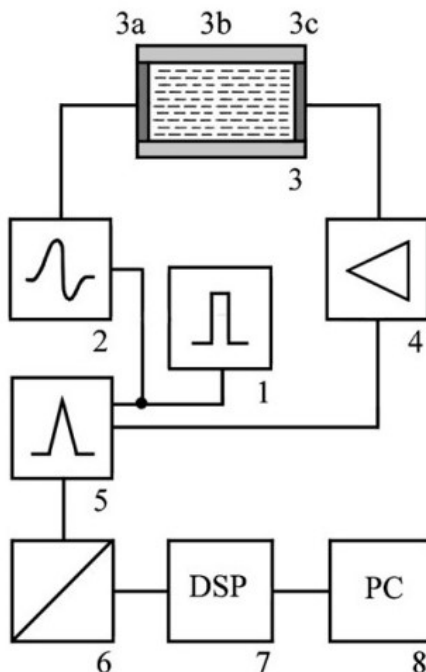


Рис. 7: Блок-схема визначення фазового спектру короткого ультразвукового імпульсу: 1 - генератор запускових імпульсів; 2 - імпульсний генератор; 3 - ультразвукова комірка: 3a - п'єзоелектричний передавач, 3b - досліджувана рідина, 3c - п'єзоелектричний приймач; 4 - широкополосний підсилювач; 4 - генератор прямокутних імпульсів; 5 - блок вибірки (семплер); 6 - аналогово-цифровий перетворювач; 7 - пристрій обробки даних і швидкого перетворення Фур'є; 8 - комп'ютер

Методи неперервної генерації акустичного сигналу Вимірювання швидкості поширення звуку в рідинах за допомогою методів неперервної генерації акустичного сигналу ґрунтується на створенні та аналізі стоячих хвиль в акустичному резонаторі. В результаті накладання падаючої звукової хвилі та звукових звиль, багаторазово відбитих від стінок комірки з досліджуваною рідиною, при певних

частотах утворюється стояча хвиля. При цьому в точках, які відповідають пучностям стоячої хвилі, спостерігається різке збільшення амплітуди звукової хвилі. Якщо, пучність знаходиться в площині, в якій знаходиться перетворювач акустичних сигналів на електричні, то він буде реєструвати різке збільшення амплітуди сигналу. Відповідні прилади, які використовують явище акустичного резонансу, називають іноді акустичними інтерферометрами. Вони характеризуються високою чутливістю, так що, принаймні в обмеженому діапазоні частот, стає можливим дуже точно вимірювати швидкість поширення звуку, використовуючи комірки малих об'ємів. Це дозволяє досліджувати дорогі та рідкісні зразки, такі як спеціальні біохімічні зразки тощо.

У найпростішому випадку одновимірні стоячі плоскі хвилі утворюються в заповненій рідиною циліндричній порожнині між двома плоскими п'єзоелектричними перетворювачами або між перетворювачем і пасивним відбивачем. При роботі з рідинами схема з одним перетворювачем і пасивним відбивачем виникають несприятливі умови вимірювання відбитих сигналів, тому сучасні резонатори сконструйовані з двома перетворювачами, один з яких працює як передавач, а інший як приймач. Така конфігурація інтерферометра дозволяє безпосередньо визначати комплексну передавальну функцію $T(f)$ акустичного інтерферометра за допомогою, наприклад, аналізатора електричної схеми, який вимірює комплексне співвідношення вихідної та вхідної напруги $U_{out}(f)/U_{in}(f)$, що й визначає передавальну функцію. Завдяки використанню неперервних хвильових сигналів сучасні аналізатори електричних схем забезпечують дуже малу полосу пропускання приймача (в діапазоні декількох Гц), що забезпечує високе значення співвідношення сигнал/шум. Блок-схема установки для вимірювання передавальної функції зображена на Рис.8

Розглянемо детальніше процес поширення звукових хвиль для ідеалізованого випадку (Рис.9). А саме, будемо розглядати акусти-

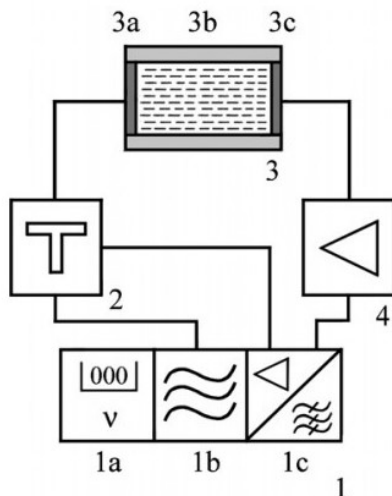


Рис. 8: Блок-схема системи визначення передавальної функції: 1 - аналізатор електричної схеми: 1a - високочастотний синтезатор, 1b - неперевний генератор, 1c - двохканалний (зразковий та опорний) супергетеродинний приймач; 2 - коаксиальний подільник сигналу; 3 - ультразвукова комірка: 3a - п'єзоелектричний передавач, 3b - досліджувана рідина, 3c - п'єзоелектричний приймач; 4 - широкополосний передпідсилювач

чну комірку циліндричної форми довжиною L , на одному кінці якої знаходиться передавач акустичного сигналу - п'єзоелектричний кристал, що генерує плоскі звукові хвилі, - а на другому кінці - приймач - п'єзоелектричний кристал, розташований паралельно передавачу. Якщо діаметри кристалів великі порівняно з довжиною хвилі, ефектами дифракції можна знехтувати, тобто звукові хвилі можна розглядати як плоскі. Також вважаємо, що середовище характеризується коефіцієнтом поглинання α . Припустимо, що передавач періодично збуджується з круговою частотою ω . Тоді розподіл тиску у хвилі, що випромінюються передавачем, буде описуватися на початку за допомогою виразу $P = P_0 e^{i\omega t} e^{-(\alpha + ik)x}$, де P_0

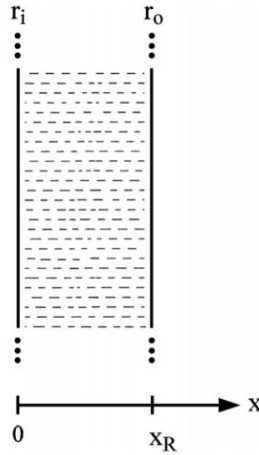


Рис. 9: Схема поширення звукової хвилі в акустичному інтерферометрі

- амплітудне значення тиску на передавачі. При відбитті хвилі на приймачі її амплітуда зменшується на коефіцієнт r_o , який називається амплітудним коефіцієнтом відбиття. Таким чином, початкова хвиля, відбившись від приймача і повернувшись в точку x , матиме вигляд $P = P_0 r_o e^{i\omega t} e^{-(\alpha + ik)(2L - x)}$. Подібним чином коефіцієнт відбиття на передавачі дорівнює r_i , і та сама хвиля після відбиття один раз на приймачі та один раз на передавачі матиме вигляд $P = P_0 r_o r_i e^{i\omega t} e^{-(\alpha + ik)(2L + x)}$ при поверненні в точку x . При досягненні стаціонарного стану акустичний тиск в точці x буде алгебраїчною

сумою тисків усіх хвиль у точці x :

$$\begin{aligned}
 P(x, t) &= P_0 e^{i\omega t} \left\{ e^{-(\alpha+ik)x} + r_o e^{-(\alpha+ik)(2L-x)} + r_o r_i e^{-(\alpha+ik)(2L+x)} + \right. \\
 &+ r_o^2 r_i e^{-(\alpha+ik)(4L-x)} + r_o^2 r_i^2 e^{-(\alpha+ik)(4L+x)} + r_o^3 r_i^2 e^{-(\alpha+ik)(6L-x)} + \dots \left. \right\} = \\
 &= P_0 e^{i\omega t} \left\{ \left(e^{-(\alpha+ik)x} + r_o r_i e^{-(\alpha+ik)(2L+x)} + (r_o r_i)^2 e^{-(\alpha+ik)(4L+x)} + \dots \right) + \right. \\
 &+ r_o \left(e^{-(\alpha+ik)(2L-x)} + r_o r_i e^{-(\alpha+ik)(4L-x)} + (r_o r_i)^2 e^{-(\alpha+ik)(6L-x)} + \dots \right) \left. \right\} = \\
 &= P_0 e^{i\omega t} \left\{ e^{-(\alpha+ik)x} (1 + r_o r_i e^{-(\alpha+ik)2L} + (r_o r_i)^2 e^{-(\alpha+ik)4L} + \dots) + \right. \\
 &+ r_o e^{-(\alpha+ik)(2L-x)} (1 + r_o r_i e^{-(\alpha+ik)2L} + (r_o r_i)^2 e^{-(\alpha+ik)4L} + \dots) \left. \right\}.
 \end{aligned}$$

Використовуючи формулу для суми геометричної прогресії для виразів у круглих дужках в передостанньому та останньому рядках, отримаємо:

$$P(x, t) = P_0 e^{i\omega t} \frac{e^{-(\alpha+ik)x} + r_o e^{-(\alpha+ik)(2L-x)}}{1 - r_o r_i e^{-(\alpha+ik)2L}}. \quad (1.26)$$

Електричний зв'язок між передавачем і електричним генератором, який його збуджує, накладає певні граничні умови на хвильовий рух, які повинні бути задоволені. А саме, тиск на поверхні передавача не повинен залежати від довжини акустичної комірки і має дорівнювати початковому значенню $P = P_0 e^{i\omega t}$. Підставивши $x = 0$ в 1.26, помічаємо, що для того, щоб $P(0, t)$ дорівнював $P_0 e^{i\omega t}$, r_i має приймати значення -1 .

Передавальна функція, тобто відношення вихідної та вхідної напруги $U_{out}(f)/U_{in}(f)$ на приймачі та передавачі, яке, у свою чергу пропорційне відношенню акустичних тисків $P(L, t)/P(0, t)$, може бу-

ти знайдена за формулою 1.26. Модуль цієї функції дорівнює:

$$|T(f)| = \frac{(1 + r_o)e^{-\alpha(f)L}}{\sqrt{1 + 2r_o e^{-2\alpha(f)L} \cos(4\pi fL/c) + r_o^2 e^{-4\alpha(f)L}}}. \quad (1.27)$$

Графік цієї функції зображено на Рис.10. Для побудови графіку ви-

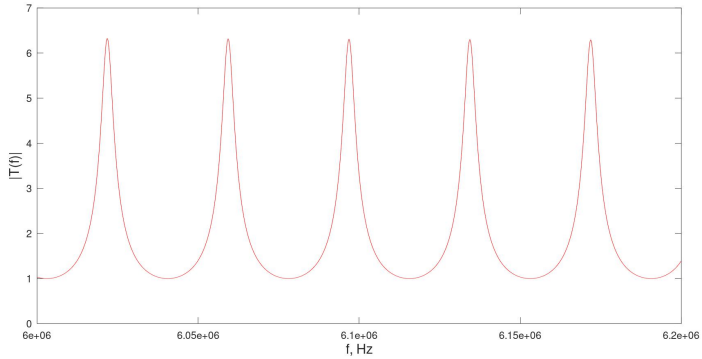


Рис. 10: Частотна залежність модуля передавальної функції

користувалися чисельні значення фізичних величин, узятих для води при 25^0 C , а саме $c = 1497\text{ м/с}$, $\alpha/f^2 = 21 \cdot 10^{-15}\text{ с}^2/\text{м}$. Коефіцієнт відбиття приймався рівним $r_o = 0.75$, а довжина резонатора $L = 2\text{ см}$. Як видно, із зміною частоти на графіку функції спостерігається зміна максимумів і мінімумів. Положення максимумів знаходяться з умови $\cos(4\pi fL/c) = -1$, звідки $fL/c = (2n + 1)/4$, де n - ціле число. Отже, знайшовши різницю частот, на яких спостерігаються сусідні максимуми Δf , визначаємо швидкість поширення звуку $c = 2\Delta fL$.

Оптичні методи Існують ряд методів вимірювання швидкості поширення звуку, які ґрунтуються на ефекті взаємодії оптичних хвиль із неперервними ультразвуковими хвилями. Зокрема, мова йде про

методи, які ґрунтуються на явищах дифракції світла та розсіяння Мандельштама-Брілюєна, застосування яких дає можливість вимірювати швидкість поширення та поглинання звуку на гіперзвукових частотах ($f > 1$ ГГц). Явище спонтанного розсіяння Мандельштама-Брілюєна дозволяє досліджувати рідинні системи, які знаходяться у тепловій рівновазі, і полягає у розсіянні світла тепловими флуктуаціями густини, які, у свою чергу можна представити як сукупність плоских звукових хвиль, що поширюються в різних напрямках. У дифракційному методі Бреґа п'єзоелектричний перетворювач генерує ультразвукову хвилю (з частотою f) всередині рідини; світло від лазера, дифрагує на періодичній неоднорідності густини, створеною звуковою хвилею, як на дифракційній ґратці, потім світло детектується та аналізується. Кут заломлення світла θ визначається умовою Вульфа-Бреґа :

$$2\lambda \sin \frac{\theta}{2} = n\lambda_L, \quad (1.28)$$

де λ - період акустичної дифракційної ґратки, тобто неоднорідності густини у звуковій хвилі, яка дорівнює довжині звукової хвилі, λ_L - довжина світлової хвилі, n - порядок спектру (зазвичай роґлядають $n = 1$). Згадуючи, що $\lambda = c/f$, з формули 1.28 отримаємо вираз для швидкості поширення звукової хвилі:

$$c = \frac{\lambda_L f}{2 \sin \frac{\theta}{2}}. \quad (1.29)$$

В експерименті з розсіяння світла Мандельштама-Брілюєна лазерний промінь розсіюється на теплових флуктуаціях густини в рідині (Рис.11). Ці флуктуації густини можна термодинамічно розділити на флуктуації тиску при сталій ентропії, які спричиняють появу двох піків Брілюєна у спектрі розсіяного світла, і флуктуації ентропії при сталому тиску, що спричиняють появу піку Релея , який знаходиться на частоті падаючого світла ν . Два піки Брілюєна розташовані симетрично відносно піку Релея, оскільки розсіювання від-

бувається від теплових звукових хвиль частоти f , що поширюються в протилежних напрямках з однаковою гіперзвуковою швидкістю c , і частота розсіяного світла зазнає доплерівського зсуву $\Delta\nu$. Той пік Бріллюена, який розташований на частоті $\nu + \Delta\nu$, називається антістоксівським, а той, що на частоті $\nu - \Delta\nu$ - стоксівським.

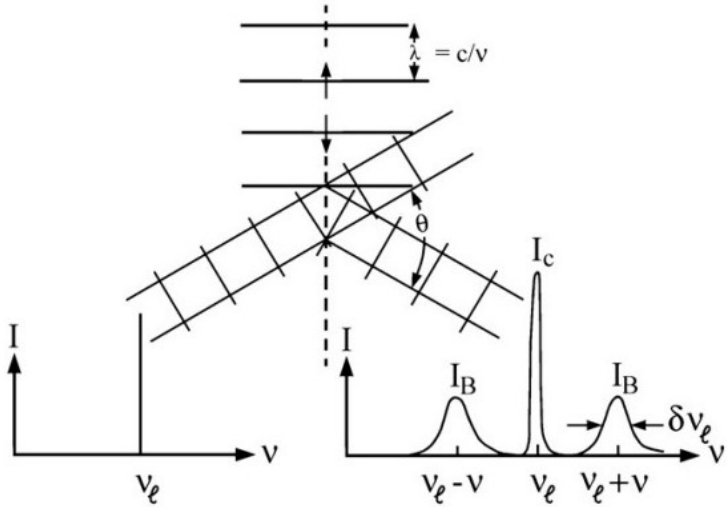


Рис. 11: Схема експерименту з розсіяння світла Мандельштама-Бріллюена

Визначимо, чому дорівнює доплерівський зсув. Дифракція світла на акустичній ґратці, утвореній тепловими звуковими хвилями, відбувається в тих напрямках, які задовольняють умовам 1.28. Проте, сама акустична ґратка рухається зі швидкістю звукових хвиль, і завдяки ефекту Доплера частота дифрагрованої світлової хвилі змінюється на величину:

$$\Delta\nu = \pm \frac{2c \sin(\theta/2)}{c_L} \nu, \quad (1.30)$$

де c_L - швидкість світлової хвилі у рідині, $c \sin(\theta/2)$ - проекція векто-

ра швидкості звукової хвилі на напрямок поширення світла. Двійка у 1.30 виникає внаслідок того, що ефект Доплера “враховується” двічі: доплерівського зсуву зазнає хвиля, що падає рухому акустичну ґратку, а потім також зсуву зазнає хвиля уже відбита від ґратки. Підставивши 1.29 у 1.30, отримаємо, що $\Delta\nu = f$. За допомогою формули 1.30, можна визначити швидкість звуку c , якщо виміряти $\Delta\nu$ і θ та знати швидкість поширення світла в рідині (або показник заломлення).

Проте, описана процедура вимірювання швидкості поширення звуку не завжди “працює” з потрібною точністю, особливо у випадку рідин, які мають високий коефіцієнт поглинання ультразвуку. Це пов’язано з тим, що ширина як стоксівського так і антистоксівського піків пропорційна коефіцієнту поглинання. З одного боку це дає змогу виміряти цю фізичну величину, а з іншого - розширення піків призводить до їх перекриття з центральним релєєвським піком, що ставить перед експериментатором непросту задачу коректного виділення кожного з піків в спектрі розсіяного світла. Задача ускладнюється також тією обставиною, що для рідин інтенсивність ліній Бріллюена набагато менша за інтенсивність лінії Релея.

Подальшого розвитку оптичні методи набули після відкриття явищ стимульованого (stimulated) і вимушеного (forced) розсіяння Мандельштама-Бріллюена. Ці явища належать до множини нелінійних акустооптичних явищ, дослідження яких стало можливим завдяки розвитку лазерної техніки. Зокрема при стимульованому розсіянні Мандельштама-Бріллюена спостерігається значне зростання інтенсивності стоксовського піку, що дає змогу визначати $\Delta\nu$ з набагато більшою точністю.

Контрольні питання

1. Що таке ультразвук?
2. Як швидкість поширення звуку пов’язана з адіабатичною сти-

сливістю?

3. Які наближення були використані при виводі формули 1.13?
4. Що таке фазова швидкість звуку? Як вона визначається?
5. Що таке групова швидкість звуку? У чому різниця між фазовою та груповою швидкістю?
6. Як оцінюється довжина звукової хвилі на заданій частоті? Як ця оцінка змінюється зі зростанням частоти?
7. Опишіть метод прямого часу проходження (імпульсний метод). Як визначається швидкість звуку за цим методом? Що таке кільцевий метод?
8. Як можна використовувати зміну фазового зсуву опорного та акустичного сигналів для вимірювання швидкості звуку?
9. Як довжина імпульсу пов'язану з шириною його спектру?
10. Чим відрізняються вузькополосні та широкополосні імпульсні методи?
11. Як проводиться вимірювання швидкості звуку методом стоячих хвиль? Які параметри необхідно враховувати?
12. Поясніть чому світло дифрагує на ультразвукових хвилях? Як це явище використати для вимірювання швидкості поширення звуку?
13. Поясніть явище розсіяння світла Мандельштама-Бріллюена. Що таке пік Релея, стоксівський та антистоксівський піки Бріллюена?

2 Чисельні методи дослідження пружних властивостей рідинних систем

2.1 Методи одержання термодинамічних величин з експериментальних даних

Вимірювання густини та швидкості поширення ультразвуку за різних тисків і температур дають інформацію про залежність відповідних величин від параметрів стану, яка є ключовою для розрахунку термодинамічних властивостей реальних рідин, таких як масовий та ентальпійний баланси, фазові та хімічні рівноваги тощо. Самі експериментальні ρ і c , однак, рідко застосовуються для розрахунків термодинамічних властивостей. Замість них використовуються аналітичні формули у вигляді термічного і калоричного рівнянь стану відповідно :

$$P = P(\rho, T), \quad (2.1)$$

та

$$F = F(\rho, T), \quad (2.2)$$

де F - вільна енергія Гельмгольца або просто вільна енергія.

Крім того, масив експериментальних даних по $\rho(P, T)$ і $c(P, T)$ можна використати для розрахунку термодинамічних функцій відгуку або других похідних термодинамічного потенціалу Гіббса. Мова йде про ізотермічну β_T та адіабатичну стисливість β_S , коефіцієнт теплового розширення α_P , ізобаричну C_P та ізохоричну теплоємності C_V , які визначаються таким чином :

$$\beta_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_S, \quad (2.3)$$

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T, \quad (2.4)$$

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P, \quad (2.5)$$

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P, \quad (2.6)$$

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V. \quad (2.7)$$

Тут S - ентропія системи.

Деякі функції термодинамічного відгуку є чутливі до явищ, які відбуваються на молекулярному рівні. Наприклад, їхня сингулярна поведінка поблизу критичних точок, яка виникає як результат далекосяжної природи флуктуацій. Іншим прикладом є аномальні термодинамічні властивості води при низьких температурах: зростання C_P із зниженням температури пояснюється підвищенням локального тетраедричного порядку в мережі водневих зв'язків. Вважається, що саме це є тим механізмом, що веде до появи гіпотетичної другої критичної точки рідина-рідина для глибоко переохолодженої води. Асоціація молекул внаслідок взаємодії за допомогою водневих зв'язків в інших асоційованих рідинах (наприклад, спиртах або амінах) також відображається на поведінці термодинамічних функцій відгуку, особливо це стосується ізобарної теплоємності. Аналогічні явища також спостерігаються в сумішах водних розчинів спиртів, а також у сумішах спиртів та алканів.

Ізотермічну стисливість та коефіцієнт теплового розширення можна визначити з $P\rho T$ даних, безпосередньо диференціюючи густину по тиску та температурі. Адіабатична стисливість виражається через густину і швидкість поширення ультразвуку за допомогою формули 1.13. Ізобарна та ізохорна теплоємності визначаються через ρ , β_T , β_S і α_P за допомогою точних термодинамічних співвідношень:

$$\beta_T = \beta_S + \frac{TV\alpha_P^2}{C_P} \quad (2.8)$$

i

$$C_P = C_V + \frac{TV\alpha_P^2}{\beta_T} \quad (2.9)$$

Для обчислення ізотермічної стисливості та коефіцієнта теплового розширення з даних по густині використовується ряд підходів. Перший з них ґрунтується на апроксимації експериментальних даних за допомогою тих чи інших рівнянь стану. Фактично задається деяка функціональна залежність густини від тиску і температури $\rho = \rho(P, T; a, b, \dots)$ і в ході апроксимації оцінюються параметри або коефіцієнти a, b, \dots , які входять у цю залежність. Тоді β_T або α_P знаходять диференціюючи $\rho = \rho(P, T; a, b, \dots)$. У такому підході можна досягнути успіху лише залучаючи ті рівняння стану, які мають нехай не строге, зі значною кількістю наближень, але фізичне обґрунтування, внаслідок чого параметри a, b, \dots мають ясну фізичну інтерпретацію. До таких рівнянь відносяться рівняння стану Ван-дер-Ваальса (для газів), рівняння стану Тейта з модифікаціями (для щільних рідин) та сімейство рівнянь стану SAFT (на основі статистичної теорії асоційованих рідин). Звісно, якість описаної процедури залежить від того, наскільки вдало виконана параметризація рівнянь стану (наскільки точно знайдені коефіцієнти, що входять у ці рівняння, і наскільки це впливає на здатність описувати експериментальні дані), що, у свою чергу, залежить від кількості і точності масиву даних по густині.

Двома типовими ситуаціями є одержання $\beta_T(P)$ і $\alpha_P(T)$ з невеликої кількості експериментальних точок по густині на ізотермі $\rho(P)$ та на ізобарі $\rho(T)$ відповідно. У першому випадку, застосування фізично обґрунтованого рівняння Тейта дає змогу надійно передбачати значення ізотермічної стисливості в досліджуваному інтервалі тиску. Не така є ситуація для прогнозування коефіцієнта теплового розширення, для якого у рідкому стані необхідно використовувати суто емпіричні рівняння, які б описували температурну залежність густини. Причина полягає в тому, що різні функціональні форми,

які, здавалося б, добре описують $\rho(T)$, можуть дати різке розходження результатів для її похідної $\alpha_P(T)$.

Альтернативним підходом, який уникає використання будь-якого підгоночного рівняння, є так звана інкрементна процедура. Вона полягає в чисельному обчисленні похідної $(\partial\rho/\partial T)_P$, знаходячи відношення зміни густини $\Delta\rho$ до відповідного температурного інтервалу ΔT . Ключовим моментом для забезпечення правильності цього розрахунку є вибір оптимального значення ΔT . Під «оптимальним» розуміють такий інтервал температур, протягом якого густина змінюється лінійно в межах експериментальної похибки даних по ρ . З іншого боку, ΔT не має бути надто малим, щоб уникнути небажаного збільшення невизначеності значення похідної. Фактично цей підхід полягає в чисельному диференціюванні експериментальних даних. Відомо, що чисельне диференціювання є некоректною задачею, і його успішне застосування вимагає певної уваги і знання певного кола ідей і методів, які лежать в його основі. Розглянемо їх детальніше.

Елементарне чисельне диференціювання Нехай ми маємо деяку функцію $f(x)$. Найпростішим наближенням для першої похідної цієї функції є:

$$f'(x) \approx \frac{f(x+h) - f(x)}{h}, \quad (2.10)$$

де припускається, що $h > 0$. Виникає питання, як розуміти твердження, що права частина рівняння 2.10 є наближеним виразом для похідної. Адже, якщо $f(x)$ є лінійною функцією, то права частина є точним виразом. Для більшості інших функцій вона не є точним виразом. Знайдемо похибку такого наближення (похибку апроксимації). Розвинемо функцію $f(x+h)$ в ряд Тейлора поблизу точки x . Маємо:

$$f(x+h) = f(x) + hf'(x) + \frac{h^2}{2}f''(\xi). \quad \xi \in (x, x+h). \quad (2.11)$$

За допомогою формули 2.11 можна записати точний, а не наближений, вираз для похідної:

$$f'(x) = \frac{f(x+h) - f(x)}{h} - \frac{h}{2} f''(\xi), \quad \xi \in (x, x+h). \quad (2.12)$$

Оскільки ця апроксимація похідної в точці x базується на значеннях функції в точках x та $x+h$, наближення 2.10 називають прямим диференціюванням або одностороннім диференціюванням. Якщо апроксимація похідної в точці x базується на значеннях функції в точках $x-h$ та x

$$f'(x) \approx \frac{f(x) - f(x-h)}{h}, \quad (2.13)$$

тоді вона називається зворотним диференціюванням (яке також є формулою одностороннього диференціювання).

Другий доданок у правій частині рівняння 2.12 “відповідає” за похибку. Оскільки наближення 2.10 отримано шляхом відсічення цього доданку від точної формули 2.12, величину цього доданку називають похибкою відсічення. Малий параметр h позначає відстань між двома точками x і $x+h$. Коли ця відстань прямує до нуля, тобто $h \rightarrow 0$, дві точки наближаються одна до одної, і ми очікуємо, що наближення 2.10 покращиться. Це дійсно так, якщо похибка відсічення прямує до нуля, що, у свою чергу, відбувається, якщо $f''(\xi)$ добре визначена на інтервалі $(x, x+h)$. Швидкість, з якою похибка прямує до нуля при $h \rightarrow 0$, називається швидкістю збіжності. Якщо похибка відсічення є порядку $O(h)$, то кажуть, що метод є методом першого порядку. Якщо похибка відсічення є порядку $O(h^p)$, то такий метод називають методом p -го порядку.

Можна записати більш точні формули, ніж 2.12, для першої похідної. Наприклад, формула центрального диференціювання, яка є більш точним наближенням для першої похідної, що базується на значеннях функції в точках $f(x-h)$ та $f(x+h)$:

$$f'(x) \approx \frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h}, \quad (2.14)$$

Переконаємося, що ця формула є більш точною ніж 2.10. Запишемо розвинення у ряд Тейлора:

$$\begin{aligned} f(x+h) &= f(x) + hf'(x) + \frac{h^2}{2}f''(x) + \frac{h^3}{6}f'''(\xi_1), \quad \xi_1 \in (x, x+h), \\ f(x-h) &= f(x) - hf'(x) + \frac{h^2}{2}f''(x) - \frac{h^3}{6}f'''(\xi_2), \quad \xi_2 \in (x-h, x). \end{aligned}$$

Звідси маємо

$$f'(x) \approx \frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h} - \frac{h^2}{12} [f'''(\xi_1) + f'''(\xi_2)], \quad (2.15)$$

звідки видно, що похибка відсічення дорівнює

$$-\frac{h^2}{12} [f'''(\xi_1) + f'''(\xi_2)].$$

Якщо третя похідна $f'''(x)$ є неперервною функцією на інтервалі $(x-h, x+h)$, то за теоремою про проміжне значення на цьому інтервалі існує така точка ξ , що

$$f'''(\xi) = \frac{1}{2} [f'''(\xi_1) + f'''(\xi_2)].$$

Отже,

$$f'(x) = \frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h} - \frac{h^2}{6} f'''(\xi), \quad (2.16)$$

що означає, що вираз 2.14 є апроксимацією другого порядку для похідної першого порядку. Аналогічно можна отримати апроксимації для похідних вищого порядку. Наприклад, наступна формула є апроксимацією другого порядку для другої похідної:

$$f''(x) \approx \frac{f(x+h) - 2f(x) + f(x-h)}{h^2}. \quad (2.17)$$

Екстраполяція Річардсона Екстраполяцію Річардсона можна розглядати як загальну процедуру для підвищення точності апро-

ксімації, якщо відома структура похибки. Причому, ця процедура зовсім не обмежується лише диференціюванням і її застосовують для методів чисельного інтегрування. Покажемо на прикладі, як перетворити наближення для першої похідної другого порядку на наближення четвертого порядку для тієї ж величини. Ми знаємо, що записати наближення другого порядку для $f'(x)$ можна використовуючи значення функції у сусідніх точках $f(x \pm h)$. Для покращення цього наближення нам знадобиться краще розуміння внутрішньої структури похибки. Тому почнемо з розвинення в ряд Тейлора для $f(x \pm h)$ у точці x :

$$f(x+h) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(x)}{n!} h^n, \quad f(x-h) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n f^{(n)}(x)}{n!} h^n.$$

Звідси

$$f'(x) = \frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h} - \left[\frac{h^2}{3!} f^{(3)}(x) + \frac{h^4}{5!} f^{(5)}(x) + \dots \right] \quad (2.18)$$

Перепишемо 2.18 як

$$L = D(h) + e_2 h^2 + e_4 h^4 + \dots, \quad (2.19)$$

де L - означає величину, яку ми хочемо апроксимувати, тобто $L = f'(x)$, а $D(h)$ - апроксимація цієї величини. У даному випадку

$$f''(x) \approx \frac{f(x+h) - 2f(x) + f(x-h)}{h^2}.$$

Похибка відсічення дорівнює

$$E = e_2 h^2 + e_4 h^4 + \dots,$$

де e_k означають коефіцієнти при h^k у розкладі 2.19. Важливою властивістю цих коефіцієнтів є те, що вони не залежать від h . Як уже було зазначено, формула $L \approx D(h)$ є апроксимацією другого порядку

першої похідної, яка використовує значення функції в точках $x \pm h$. Припустимо, що в зальному випадку $e_k \neq 0$. Для того щоб поліпшити апроксимацію L спробуємо скоротити доданок $e_2 h^2$. Це можна зробити, записавши апроксимацію похідної, яка використовує значення функції в інших точках. Наприклад, ось так

$$L = D(2h) + e_2(2h)^2 + e_4(2h)^4 + \dots \quad (2.20)$$

Цей вираз звісно є все ще апроксимацією другого порядку. Проте ми можемо так скомбінувати рівняння 2.19 і 2.20, що доданок з $e_2 h^2$ скоротиться. Дійсно, віднявши наступні рівняння один від одного

$$\begin{aligned} 4L &= 4D(h) + 4e_2 h^2 + 4e_4 h^4 + \dots, \\ L &= D(2h) + 4e_2 h^2 + 16e_4 h^4 + \dots, \end{aligned}$$

маємо

$$L = \frac{4D(h) - D(2h)}{3} - 4e_4 h^4 + \dots \quad (2.21)$$

Отже, ми отримали вираз для апроксимації четвертого порядку першої похідної

$$f'(x) = \frac{-f(x+2h) + 8f(x+h) - 8f(x-h) + f(x-2h)}{12h} + O(h^4). \quad (2.22)$$

Як видно, покращення точності відбувається за рахунок використання більшої кількості точок.

Цей процес можна продовжити далі, отримуючи апроксимації першої похідної усе вищого порядку.

Диференціювання через інтерполяцію Розглянуті вище методи стосувалися випадку, коли функція була задана на рівномірній сітці, тобто коли значення функції задані при таких значеннях її аргумента, які відстоять на один і той самий крок h . Це не завжди має місце при аналізі масиву експериментальних даних. У такому

випадку ідея чисельного диференціювання полягає в тому, щоб будувати з експериментальних даних підходящий інтерполяційний поліном, а потім його аналітично продиференціювати.

Нехай ми маємо значення функції $f(x_0), f(x_1), \dots, f(x_n)$. Як відомо з курсу “Методи обчислень”, інтерполяційний поліном Лагранжа, який проходить через точки $(x_0; f(x_0)), \dots, (x_n; f(x_n))$, має вигляд:

$$L_n(x) = \sum_{j=0}^n f(x_j) l_j(x), \quad (2.23)$$

де

$$l_j(x) = \frac{(x - x_0)}{(x_j - x_0)} \cdots \frac{(x - x_{j-1})}{(x_j - x_{j-1})} \frac{(x - x_{j+1})}{(x_j - x_{j+1})} \cdots \frac{(x - x_n)}{(x_j - x_n)}. \quad (2.24)$$

Похідну $f'(x)$ можна тоді апроксимувати похідною полінома Лагранжа:

$$f'(x) \approx L'_n(x) = \sum_{j=0}^n f(x_j) l'_j(x), \quad (2.25)$$

при цьому

$$l'_j(x) = l_j(x) \left(\frac{1}{x - x_0} + \cdots + \frac{1}{x - x_{j-1}} + \frac{1}{x - x_{j+1}} + \cdots + \frac{1}{x - x_n} \right). \quad (2.26)$$

Оцінимо точність такої апроксимації. Похибка інтерполяції функції поліномом Лагранжа дорівнює:

$$f(x) - L_n(x) = \frac{f^{(n+1)}(\xi)}{(n+1)!} w(x), \quad (2.27)$$

де

$$w(x) = (x - x_0)(x - x_1) \cdots (x - x_n), \quad (2.28)$$

а ξ - деяка точка, яка лежить між найменшим і найбільшим значенням з чисел x_0, x_1, \dots, x_n . Відмітимо, що положення цієї точки залежить від вибору точки x , тобто ξ є функцією x у цьому смислі.

Узявши похідну від виразу 2.27, отримаємо:

$$f'(x) - L'_n(x) = \frac{1}{(n+1)!} f^{(n+1)}(\xi) w'(x) + \frac{1}{(n+1)!} w(x) \frac{d}{dx} f^{(n+1)}(\xi). \quad (2.29)$$

Нас цікавить апроксимація похідної функції в одній з точок x_0, x_1, \dots, x_n , в якій відомі її значення. Нехай це буде точка x_k . Оскільки $w(x_k) = 0$, то другий доданок у правій частині виразу 2.29 зникає. Продиференціювавши 2.28 по x і підставивши x_k в отриманий вираз замість x , знайдемо

$$w'(x_k) = (x_k - x_0) \dots (x_k - x_{k-1})(x_k - x_{k+1})(x_k - x_n). \quad (2.30)$$

Таким чином, значення похідної функції в її вузлах має вигляд:

$$f'(x_k) = \sum_{j=0}^n f(x_j) l'_j(x_k) + \frac{1}{(n+1)!} f^{(n+1)}(\xi) w'(x_k). \quad (2.31)$$

Наведемо явні вирази чисельної похідної для деяких частинних випадків. Нехай $n = 1$, а $k = 0$. Тоді

$$f'(x_0) = \frac{f(x_1) - f(x_0)}{x_1 - x_0} + \frac{1}{2} f''(\xi)(x_0 - x_1).$$

Якщо позначити $x_1 = x_0 + h$, тоді ця формула запишеться як

$$f'(x_0) = \frac{f(x_0 + h) - f(x_0)}{h} - \frac{1}{2} f''(\xi)h.$$

Як видно, ця формула для апроксимації похідної має перший порядок точності.

Нехай тепер $n = 2$, а $k = 0$. Тоді

$$\begin{aligned} f'(x_0) = f(x_0) \frac{2x_0 - x_1 - x_2}{(x_0 - x_1)(x_0 - x_2)} + f(x_1) \frac{x_0 - x_2}{(x_1 - x_0)(x_1 - x_2)} + \\ + f(x_2) \frac{x_0 - x_1}{(x_2 - x_0)(x_2 - x_1)} + \frac{1}{6} f'''(\xi)(x_0 - x_1)(x_0 - x_2). \end{aligned}$$

Якщо відстань між сусідніми точками, в яких задана функція, однакова і дорівнює h , вираз для похідної у цьому випадку матиме вигляд:

$$f'(x_0) = \frac{-3f(x_0) + 4f(x_0 + h) - f(x_0 + 2h)}{2h} + \frac{1}{3}f'''(\xi)h^2.$$

Отримана формула для похідної має вже другий порядок точності.

Узагальнюючи розглянуті частинні випадки для довільних n і k , і виходячи з формул 2.31 і 2.30, можна дійти такого твердження. У випадку рівномірного розподілу точок, у яких задана функція, точність апроксимації похідної функції у вузлах сітки похідною інтерполяційного полінома має порядок, який на одиницю менший за кількість вузлів сітки. Структура виразу для похідної матиме вигляд:

$$f'(x_k) = \frac{1}{h} \sum_{j=0}^n C_j(x_k) f(x_j) + O(h^{n-1}), \quad (2.32)$$

де C_j - деякі числа, значення яких залежить від вибору вузла, в якому шукаємо похідну, і які мають порядок одиниці.

Некоректність чисельного диференціювання При знаходженні наближеного значення похідної доводиться віднімати один від одного близькі значення функції. Внаслідок цього спостерігається втрата перших значущих цифр, що призводить до втрати кількості значущих цифр у різниці. Наприклад, при відніманні $1.23 - 1.19 = 0.04$ зменшуване і від'ємник мають три значущі цифри, то частка лише одну. Якщо числа, які віднімаються одержані зі значною похибкою, то не зрозуміло, чи залишиться у частці хоч одна достовірна значуща цифра. Для прояснення цієї ситуації проаналізуємо похибки, які виникають при чисельному диференціюванні. При наближеному знаходженні похідної за допомогою інтерполяційного поліному (див.2.32) похибка апроксимації має порядок $n - 1$. Отже, якщо $n > 1$, то ця похибка зменшується при

зменшенні величини кроку $h \rightarrow 0$.

Проте похибка апроксимації не є єдиною похибкою при наближеному знаходженні похідної. Існує ще похибка, яка пов'язана зі скінченною точністю вимірювання функції. Така похибка іноді називається непереборною. Позначимо її як r , а точність, з якою вимірюється функція f як δ . Точний вигляд для непереборної похибки визначення похідної нам невідомий, але за допомогою 2.32 ми можемо оцінити її верхню межу (мажоранту):

$$r = \frac{\delta}{h} \sum_{j=0}^n |C_j|. \quad (2.33)$$

Як видно, при $h \rightarrow 0$ мажоранта непереборної похибки необмежено зростає. Сама ж похибка зазвичай нерегулярно залежить від величини кроку h , хаотично осцилюючи в межах, які задаються мажорантою (точки на Рис.12).

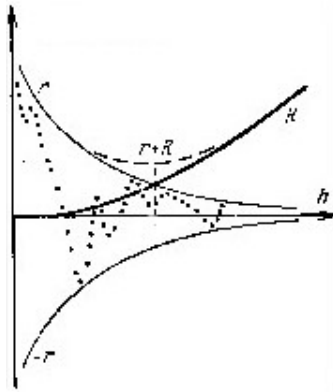


Рис. 12: Залежність різних видів похибок наближення похідної від величини кроку h . R - похибка апроксимації, r - мажоранта непереборної похибки

Поки крок досить великий непереборна похибка є малою порівняно з похибкою апроксимації, і r залишається такою навіть при

зменшенні кроку. Але починаючи з деякого значення h непереборна похибка стає помітною, що проявляється у не зовсім регулярній залежності результатів обчислень від величини кроку. Нарешті, при досить малому кроці непереборна похибка стає переважною, і при подальшому зменшенні кроку отримане значення похідної стає все менш достовірним. Таким чином, існує оптимальне значення h , при якому похибка апроксимації вже значно зменшилася, а непереборна похибка ще не почала зростати. Кількісно оцінка для вибору кроку, якщо похідна апроксимується виразом 2.17, визначається з виразу:

$$\left| f'(x) - \frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h} \right| \leq \frac{M}{10} h^2 + \frac{3}{2} \frac{\delta}{h}, \quad (2.34)$$

де M - мажоранта третьої похідної функції f . Звідси можна знайти, що оптимальний крок по h має бути порядку $\delta^{2/3}$ за величиною.

Некоректність операції диференціювання можна проілюструвати таким прикладом. Нехай похибка експериментальних даних має вигляд $\delta f(x) = m^{-1} \sin m^2 x$. Її похідна дорівнює $\delta f'(x) = m \cos m^2 x$. При $m \rightarrow \infty$ похибка функції $\delta f(x)$ необмежено зменшується, а похибка похідної $\delta f'(x)$ необмежено зростає. Це означає, не має місця неперервній залежності похибки визначення похідної від похибки функції, тобто диференціювання є некоректно поставленою задачею. Іншими словами, навіть дужі малі похибки визначення функції можуть призвести до дуже великих похибок визначення похідної.

Заборона чисельно диференціювати, якщо крок є меншим за оптимальний, і процедура вибору оптимального кроку, є регуляризацією за кроком операції диференціювання. У найпростішому вигляді така регуляризація зводилася до емпіричного правила вибору кроку h таким чином, щоби виконувалася нерівність $|f(x+h) - f(x)| \gg \delta$. Існують й інші методи регуляризації, як математично обґрунтовані (метод регуляризації Тихонова з різними варіантами вибору параметру регуляризації та регуляризуючого функціонала), так і не зовсім строгі - коли функцію згладжують перед тим як продиференціюва-

ти. Відповідно, в залежності від вибору процедури згладжування, отримаємо різні методи. У випадку регуляризації шляхом згладжування методом найменших квадратів роль параметру регуляризації відіграє кількість підгоночних параметрів. Для успішного згладжування їхня кількість має бути набагато меншою за кількість вузлів сітки.

У найпростішому випадку це відбувається так. Біля точки, в якій ми хочемо знайти похідну, вибираємо не дуже великий інтервал зміни x , так щоб лінійна апроксимація $f(x) \approx a + bx$ із достатньою точністю описувала спостережувану поведінку функції f . Проте цей інтервал має містити доволі значну кількість вузлів сітки, тобто бути не зовсім малим. (Це нагадує означення нескінченно малого об'єму в континуальних теоріях, наприклад, нерівноважній термодинаміці, коли об'єм, з одного боку є малим, так щоб польова змінна не змінювалася на такому масштабі, а з іншого боку він є достатньо великим, так щоб у ньому містилося багато молекул).

Методом найменших квадратів шукаємо параметри a і b (точніше тільки b) і наближене значення похідної дорівнює $f'(x) \approx b$. Для знаходження параметру b , як відомо з курсу “Методи обчислень”, користуються таким виразом:

$$b = \frac{\sum_i^N (x_i - \langle x \rangle)(f_i - \langle f \rangle)}{\sum_i^N (x_i - \langle x \rangle)^2}, \quad (2.35)$$

де величини в кутових дужках означають відповідні середні значення, N - кількість вузлів, по яким проводиться апроксимація. Умовою того, що згладжування за допомогою лінійної апроксимації буде давати задовільні результати, є виконання нерівності $\delta/\sqrt{N} \ll \Delta$, де Δ - нелінійна частина приросту на обраній ділянці.

Контрольні питання

1. Що таке термічне та калоричне рівняння стану?

2. Як за допомогою експериментальних даних залежності об'єму від тиску визначити ізотермічну стисливість рідини?
3. Для визначення яких термодинамічних величин потрібні експериментальні дані по швидкості поширення звуку?
4. Виведіть самостійно термодинамічні співвідношення 2.8 і 2.9.
5. Що таке термодинамічні функції відгуку?
6. Чому апроксимацію експериментальних даних необхідно робити за допомогою фізично обґрунтованих функціональних залежностей?
7. У чому полягає інкрементна процедура визначення коефіцієнта теплового розширення?
8. Що таке похибка апроксимації похідної p -го порядку?
9. У чому суть екстраполяції Річардсона? Виведіть формулу шостого порядку точності для апроксимації похідної шостого порядку.
10. Що таке похибка методу або непереборна похибка?
11. Чому “небезпечно” використовувати формули чисельного диференціювання при дуже малих кроках?
12. У чому полягає некоректність операції чисельного диференціювання?
13. Поясніть у чому полягає суть регуляризації чисельного диференціювання за кроком? Який оптимальний вибір величини кроку?

2.2 Емпіричні рівняння стану

Одним з найпоширеніших методів визначення пружних властивостей рідинних систем ґрунтується на апроксимації експериментальних $P\rho T$ даних за допомогою тих чи інших функціональних залежностей $\rho = \rho(P, T; a, b, \dots)$ або $P = P(\rho, T; a, b, \dots)$, де a, b, \dots - “підгоночні” параметри. Тобто обирається за певними критеріями “найкраще” рівняння стану. Звісно, в ідеалі рівняння стану рідинної системи мало б бути статистично обґрунтованим, параметри якого б виражалися через характеристики молекул цієї системи - через маси, параметри потенціалу взаємодії тощо. Тоді експериментальні дані по густині давали б змогу оцінювати такі характеристики молекул. Але досягнення такого ідеалу можливе лише для найпростіших ідеалізованих систем - строго кажучи лише для моделі ідеального газу та одновимірної системи твердих сфер. Проте використання нехай наближених, але фізично обґрунтованих рівнянь стану, дає змогу хоча б частково виконувати таку дослідницьку програму. Дуже часто потреби практики розрахунків тих чи інших пружних величин або їх прогнозування для тих чи інших інтервалів зміни тиску або температури вимагають застосування чисто феноменологічних, заснованих лише на емпіричних закономірностях, рівнянь стану. На сьогоднішній день фізиками та інженерами-технологами накопичено певний досвід застосування такого підходу і серед величезної кількості можливих функціональних залежностей обирають ті, які найкраще себе зарекомендували. Розглянемо деякі групи рівнянь стану, як емпіричних, так і тих, які мають фізичне обґрунтування.

Кубічні рівняння стану Кубічними рівняннями стану називають рівняння такого виду:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{\theta}{V^2 + V\delta + \epsilon}, \quad (2.36)$$

де V - молярний об'єм, R - універсальна газова стала, b - деякий параметр, який має зміст того об'єму, який займають усі молекули (строго кажучи, $V - b$ - доступний об'єм, рівний об'єму тієї області, куди можна помістити центр пробної молекули), θ, δ, ϵ - деякі параметри, які можуть залежати від температури. В залежності від значення цих параметрів, їхньої температурної залежності, розрізняють різні рівняння стану цього сімейства. Так, при $\theta = a$, $\delta = 0$ і $\epsilon = 0$ ми отримаємо класичне рівняння стану реальних газів Ван-дер-Ваальса :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}. \quad (2.37)$$

Якщо покласти $\theta = a/\sqrt{T}$, $\delta = b$ і $\epsilon = 0$, то рівняння 2.36 перетвориться на рівняння стану Редліха-Квонга :

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T}V_m(V + b)}. \quad (2.38)$$

Кубічні рівняння стану мають ряд спільних рис, які роблять їх зручними для проведення над ними різних обчислень. По-перше, їх можна записати у вигляді кубічного поліному по V , що дозволяє аналітично виразити молярний об'єм через тиск і температуру. По-друге, параметри a і b в рівняннях Ван-дер-Ваальса і Редліха-Квонга можна виразити через критичні параметри P_c і T_c - значення тиску і температури в критичній точці, що можна зробити врахувавши умову існування критичної точки:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0.$$

Після взяття похідних і деяких алгебраїчних маніпуляцій отримаємо для випадку рівняння стану Ван-дер-Ваальса:

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c}, \quad b = \frac{1}{8} \frac{R T_c}{P_c},$$

і для випадку рівняння стану Редліха-Квонга:

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c}, \quad b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c},$$

де Ω_a і Ω_b - деякі числа, а саме: $\Omega_a = [9(2^{1/3} - 1)]^{-1} \approx 0.42748$ і $\Omega_b = (2^{1/3} - 1)/3 \approx 0.08664$. Як видно, “підгоночні” параметри a і b виражаються через критичний тиск і критичну температуру, тим самим втрачаючи свою “підгоночність”, але не втрачаючи свою індивідуальність для кожної речовини.

Рівняння Редліха-Квонга виявилось успішним при описанні властивостей щільних газів, але при застосуванні до рідинних систем густина визначалася з недостатньою точністю. Також це рівняння не здатно було описати адекватно температурну залежність насиченого пару. У зв'язку з цим подальші модифікації цього рівняння були спрямовані на усунення зазначених недоліків. По-перше, параметр a , пов'язаний із силами притягання між молекулами, був модифікований таким чином, щоб він став залежним від температури: замість a/\sqrt{T} стало $a\alpha(T)$, де $\alpha(T)$ - певна функція зведеної температури (T/T_c) та фактора ацентричності ω , який характеризує відхилення форми молекули від сферичної, і який є підгоночним параметром з чітким фізичним змістом. Запропоновано чимало різних варіантів $\alpha(T/T_c, \omega)$, якими ці модифікації й відрізняються. Інший напрям поліпшення прогностичних властивостей кубічних рівнянь стану пов'язаний із деякою модифікацією залежності тиску від молярного об'єму. В результаті було запропоновано рівняння Пенга-Робертсона :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a\alpha(T)}{V(V + b) + b(V - b)}. \quad (2.39)$$

Це рівняння уже значно краще описує $P\rho T$ дані рідин, особливо неполярних.

Загалом, кубічні рівняння стану є дуже популярними серед

інженерів-технологів, які використовують їх для розрахунків фазових рівноваг в багатокомпонентних системах, необхідних для моделювання тих чи інших технологічних процесів. Хоча ці рівняння не дають розуміння фізичних явищ на молекулярному рівні, їх застосування значно поширене завдяки вдалому балансу між точністю, надійністю, простотою і обчислювальною зручністю.

Ізотермічні рівняння стану До іншого класу рівнянь стану належать так звані ізотермічні рівняння стану. Вони описують зв'язок тиску P і молярного об'єму V (або густини ρ) при фіксованій температурі T . Серед них є як чисто емпіричні рівняння, так і ті, які мають фізичне обґрунтування. Наведемо найбільш поширені ізотермічні рівняння, які використовуються для опису пружних властивостей рідинних систем, особливо при високих тисках.

Рівняння стану Тейта - Таммана :

$$V - V_0 = -AV_0 \ln \frac{B + P}{B + P_0},$$

де V_0 і P_0 - об'єм і тиск рідинної системи у деякій точці відліку. Найчастіше за цю точку беруть точку на кривій співіснування рідина-пара (при заданій температурі). A і B - величини, які залежать від конкретної речовини. При цьому A є сталою, і майже не залежить від температури, а B є спадною функцією температури. Оскільки, рівняння Тейта-Таммана відноситься до фізично обґрунтованих рівнянь, то його параметри мають певний фізичний зміст. Так, A пов'язана з такою характеристикою сил відштовхування, які діють між молекулами, як кривизна відштовхувальної частини потенціальної енергії взаємодії. Параметр B корелює з критичною температурою і молярною теплотою випаровування, що обумовлено його зв'язком з притягальною частиною потенціальної енергії взаємодії між молекулами. Рівняння Тейта-Таммана можна також записати як функцію тиску

від молярного об'єму:

$$P + B = (B + P_0) \exp \left(-\frac{V - V_0}{AV_0} \right).$$

Рівняння стану Тейта - Марнегхена :

$$V = V_0 \left[1 + \frac{n}{KT_0}(P - P_0) \right]^{-1/n},$$

де n - стала, яка залежить від речовини, $KT_0 = 1/\beta_{T_0}$ - ізотермічний модуль пружності у точці відліку. Це рівняння також можна "обернути", записавши тиск як функцію об'єму:

$$P - P_0 = \frac{KT_0}{n} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^n - 1 \right].$$

Порівнюючи рівняння Тейта-Таммана і Тейта-Марнегхена можна помітити, що зростання тиску із зменшенням об'єму у першому випадку відбувається за експоненціальним законом, а у другому - за степеневим.

Рівняння стану Берча-Марнегхена :

$$P - P_0 = \frac{3KT_0}{2} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{7/3} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{5/3} \right] \cdot \left(1 + \frac{3}{4}(K'_{T_0} - 4) \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{2/3} - 1 \right] \right),$$

де K'_{T_0} - похідна ізотермічного модуля пружності по тиску в точці відліку.

Рівняння стану Хадлестона :

$$\ln \frac{PV^{2/3}}{V_0^{1/3} - V^{1/3}} = A + \left(V_0^{1/3} - V^{1/3} \right),$$

де параметр A залежить від речовини і є функцією температури.

Рівняння Ахундова-Мамедова :

$$P = \frac{A}{V^2} + \frac{B}{V^9},$$

де A і B є функціями температури, індивідуальні для кожної речовини.

Усі наведені рівняння стану містять емпіричні сталі, які визначають апроксимуючи експериментальні дані відповідними функціональними залежностями методом найменших квадратів.

Контрольні питання

1. Які кубічні рівняння стану Ви знаєте?
2. Як сталі a і b рівняння Ван-дер-Ваальса визначаються через критичний тиск і температуру?
3. У чому полягає суть рівняння Ван дер Ваальса? Як у ньому враховуються сили міжмолекулярної взаємодії та власний об'єм молекул?
4. Що таке рівняння Редліха-Квонга? У чому його відмінність від рівняння Ван дер Ваальса?
5. Що таке фактор ацентричності? Де він використовується?
6. У чому полягає перевага та недоліки кубічних рівнянь стану?
7. Які ізотермічні рівняння стану Ви знаєте?
8. Який фізичний зміст параметрів A і B рівняння стану Тейта?
9. Визначте ізотермічну стисливість на основі рівняння стану Тейта.
10. Визначте коефіцієнт теплового розширення на основі рівняння Тейта-Марнегхена.

11. У чому полягає суть методу найменших квадратів? Як на нього впливає величина похибки експериментальних даних?
12. Як експериментальні дані використовуються для параметризації емпіричних рівнянь стану?
13. Що означає лінійна регресія?

2.3 Комп'ютерний експеримент. Зв'язок мікроскопічних та макроскопічних величин

Комп'ютерний експеримент дає інформацію про мікроскопічний рівень досліджуваної рідинної системи, а саме деякий масив координат і швидкостей атомів або молекул тощо. Для визначення макроскопічних величин, які описують термодинамічні або кінетичні властивості досліджуваних систем, цією інформацією потрібно вміти скористатися. У цьому розділі ми нагадаємо деякі результати статистичної теорії рідинних систем, які використовуються під час комп'ютерного моделювання. Будемо розглядати для простоти однокомпонентну макроскопічну систему. Мікроскопічний стан такої системи визначається сукупністю координат $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$ та імпульсів $\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N$ частинок, з яких вона складається. Зручно уявляти координати та імпульси частинок як координати багатовимірного простору – фазового простору. Тоді мікроскопічний стан задається точкою у фазовому просторі або зображуючою точкою Γ . Якщо відома густина ймовірності $\rho(\Gamma)$ реалізації даного мікроскопічного стану (функція розподілу), або іншими словами, густина ймовірності знаходження зображуючої точки системи Γ в околі $d\Gamma$, то середнє значення будь-якої динамічної величини $A(\Gamma)$ можна визначити шляхом її усереднення по фазовому простору:

$$\langle A \rangle = \int A(\Gamma) \rho(\Gamma) d\Gamma \quad (2.40)$$

Під час такого усереднення кожному точку фазового простору ототожнюють з мікроскопічним станом однієї копії досліджуваної системи. Тоді середнє значення $\langle A \rangle$ можна інтерпретувати як середнє арифметичне значень A_i по усім копіям:

$$\langle A \rangle = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_{i=1}^{\infty} A_i \quad (2.41)$$

При цьому важливо, щоб усі копії були однакові з макроскопічної точки зору, тобто описувалися одним і тим самим набором параметрів, які задають макроскопічний стан. Сукупність усіх таких копій називається ансамблем, а кожна копія - екземпляром ансамбля. Один ансамбль відрізняється від іншого набором величин, які задають макроскопічний стан. Усереднення по фазовому простору у такому контексті називають ще усередненням по ансамблю.

Для великої кількості макроскопічних величин ми можемо ототожнити їхнє спостережуване значення із середніми по тому чи іншому ансамблю. Однією із задач дослідника, який проводить комп'ютерне моделювання, є знаходження коректного виразу для мікроскопічного аналогу тієї макроскопічної величини, яку він намагається визначити.

Як відомо із курсу статистичної фізики функція розподілу $\rho(\Gamma)$ у рівноважному стані визначається невеликим набором параметрів, які задають "тип взаємодії" системи з оточуючим світом, і відповідно задається ансамбль. Якщо система ізольована, тобто відсутній і механічний, і тепловий, і матеріальний контакт із довкіллям, то в системі зберігається як кількість частинок N , так і механічна енергія E . Об'єм V такої системи також залишається незмінним. Саме ці три параметри і визначають макроскопічний стан системи. Відповідний ансамбль називається мікроканонічним або NVE -ансамблем. Якщо система може обмінюватися теплом з набагато більшою системою, що знаходиться у рівновазі при температурі T (термостатом), то функція розподілу визначається кількістю частинок, об'ємом і температурою. Відповідний ансамбль називається канонічним або NVT -ансамблем. Якщо над системою додатково можна виконувати роботу, тобто змінювати об'єм, приклавши тиск P , тоді функція розподілу визначається кількістю частинок, зовнішнім тиском і температурою, а відповідний ансамбль називається ізобарично-ізотермічним або NPT -ансамблем. У випадку, коли система може обмінюватися не тільки теплом, але й частинками, з оточуючим се-

редовищем (об'єм при цьому залишається незмінним), то мова йде про великий канонічний ансамбль або μVT -ансамбль (μ - хімічний потенціал) .

У комп'ютерному моделюванні користуються також більш екзотичними ансамблями, які неможливо реалізувати в реальному експерименті, але які, виявляються зручними при розрахунках величин, які відповідають термодинамічному відгуку адіабатично ізольованої системи. До таких ансамблів, зокрема, відноситься NPH -ансамбль (ізобарично-ізоентальпійний), тобто ансамбль систем, які не можуть обмінюватися теплотою, але над ними можна виконувати роботу . За таких умов зберігається ентальпія системи $H = E + PV$. Також існують ще два види “адіабатичних” ансамблів: ансамбль Хілла та ансамбль Рея . Ансамбль Хілла або μVL -ансамбль відповідає уявній системі, що має постійний об'єм V , яка знаходиться в адіабатичній оболонці, що здатна пропускати частинки (навіть в “дійсній” реальності це можна створити, на відміну від віртуальної), тому можливий матеріальний контакт з навколишнім середовищем. Відповідний термодинамічний потенціал L одержують за допомогою перетворення Лежандра внутрішньої енергії: $L = E - \mu N$. Ця величина є третім параметром, який фіксує ансамбль, і залишається незмінною. Аналогічно, ансамбль Рея відповідає уявній системі, що знаходиться під постійним тиском P , і яка знаходиться в адіабатичній оболонці зі змінним числом частинок.

Оскільки ансамблі є штучними конструктами, виникає питання наскільки середні значення термодинамічних величин, отримані в різних ансамблях, відповідають одні одному. У термодинамічній границі: $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, N/V = const$, далеко від фазових переходів, середні значення, розраховані в різних ансамблях мають одне й те саме значення. Але ми маємо справу в комп'ютерному експерименті з системами, що складаються з відносно невеликої кількості частинок, і тому необхідно мати уявлення про те, з якою точністю виконується згадана рівність. Відповідь на це питання дає наступне

твердження. Нехай ми порівнюємо середні двох ансамблів, в одному з яких фіксована екстенсивна змінна F , а в іншому - фіксована спряжена їй інтенсивна змінна f . Типовими спряженими парами $(F, f) \in (E, 1/k_B T), (V, P/k_B T)$ і $(N, \mu/k_B T)$. Тоді зв'язок між середні значення величини A , обчисленої в цих двох ансамблях, дається виразом:

$$\langle A \rangle_F = \langle A \rangle_f + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial f} \left(\frac{\partial f}{\partial F} \right) \frac{\partial}{\partial f} \langle A \rangle_f. \quad (2.42)$$

Беручи до уваги, що величина F – екстенсивна, а f – інтенсивна, з цього виразу видно, що другий доданок у правій частині має порядок $O(N^{-1})$.

Крім середніх значень термодинамічних величин в комп'ютерному експерименті обчислюють також їхні флуктуації. Інтерес до флуктуації викликаний тим, що через них виражаються другі похідні термодинамічних потенціалів, наприклад теплоємність або стисливість. На відміну від середніх значень, різні ансамблі не є еквівалентними по відношенню до флуктуацій. Так, у мікроканонічному ансамблі флуктуація енергії за визначенням дорівнює нулю, а в канонічному – ні.

Густина Для тих ансамблів, в яких фіксованим параметром є тиск P , а об'єм системи \mathcal{V} може змінюватися, числову густину розраховують як відношення кількості частинок до середнього об'єму $\langle \mathcal{V} \rangle$:

$$\rho = \frac{N}{\langle \mathcal{V} \rangle}. \quad (2.43)$$

Тут “миттєвий” об'єм системи позначено символом \mathcal{V} , для того щоб відрізнити його від сталого об'єму V , що є зовнішнім параметром, що характеризує ансамбль. Обчислювати густину за наведеною формулою можна в ізобарично-ізотермічному, ізобарично-ізоентальпійному ансамблі та в ансамблі Рея. У таких випадках ми знаходимо густину як функцію тиску.

Тиск Якщо моделювання відбувається в системі з фіксованим значенням об'єму та кількості частинок, тоді тиск визначають, усереднюючи деякий “миттєвий тиск” \mathcal{P} , вираз для якого дещо змінюється при переході від одного ансамблю до іншого. Так, в канонічному ансамблі:

$$\mathcal{P} = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{\mathcal{W}}{V}, \quad (2.44)$$

де \mathcal{W} - віріал внутрішніх сил, який, у свою чергу, визначається як

$$\mathcal{W} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i, \quad (2.45)$$

де \vec{F}_i - сила, яка діє на i -у частинку з боку інших частинок. Слід зазначити, що наведений вище вираз для миттєвого тиску 2.44, строго кажучи, не є справедливий для нескінчених систем з періодичними граничними умовами, які часто використовуються в комп'ютерному експерименті, - в системі немає ані стінок, ані зовнішніх сил. Тим не менш, якщо в системі діють лише короткодійчі сили, то результати залишаються тими самими. Якщо ж сили між частинками спадають з відстанню повільніше ніж r^{-4} , то знаходження коректного виразу для миттєвого тиску потребує окремого розгляду, що виходить за межі навчального посібника. У випадку парно-адитивної взаємодії між частинками, вираз для \mathcal{W} можна перетворити до вигляду, більш зручного для проведення розрахунків. Якщо частинками є атоми, тобто мова йде про атомарні рідини, для яких потенціальна енергія взаємодії двох частинок ϕ залежить лише від відстані між їхніми центрами мас r , то віріал внутрішніх сил набуває вигляду:

$$\mathcal{W} = -\frac{1}{3} \sum_{i < j}^N r_{ij} \frac{d\phi(r_{ij})}{dr_{ij}}, \quad (2.46)$$

де $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$. У випадку молекулярних рідин, розрахунок віріалу внутрішніх сил, а значить і тиску, залежить від обраної нами

моделі взаємодії між молекулами. Якщо розглядати взаємодію між молекулами у самому загальному випадку, задавши вираз для потенціальної енергії взаємодії i -ої та j -ої молекул $\phi(r_{ij}, \vec{\Omega}_i, \vec{\Omega}_j)$, яка залежить не тільки від відстані r_{ij} , але й від орієнтації кожної з молекул (задається набором кутів $\vec{\Omega}$), то вираз для внутрішнього віріалу сил набуде вигляду:

$$\mathcal{W} = -\frac{1}{3} \sum_{i < j}^N r_{ij} \left(\frac{\partial \phi(r_{ij}, \vec{\Omega}_i, \vec{\Omega}_j)}{\partial r_{ij}} \right)_{\vec{\Omega}_i, \vec{\Omega}_j}. \quad (2.47)$$

Якщо розглядати взаємодію між молекулами в атом-атомному наближенні, тобто розглядати молекули як сукупність силових центрів (атомів або груп атомів), які виступають окремими сутностями й утримуються разом за допомогою “внутрішньомолекулярних” сил, тоді молекулярні системи можна вважати системою атомів і користуватися виразами 2.44 - 2.46. Слід тільки в цих формулах під N розуміти не кількість молекул, а кількість атомів. При цьому у сумі слід враховувати також внески за рахунок внутрішньомолекулярних сил (наприклад, сили, направлені вздовж хімічного зв'язку). У випадку, коли відстань між атомами у молекулі фіксовані і молекула розглядається як тверде тіло, вираз для внутрішнього віріалу сил набуде вигляду:

$$\mathcal{W} = -\frac{1}{3} \sum_{i < j}^N \sum_{a=1}^{N_a} \sum_{b=1}^{N_b} \frac{\vec{r}_{ab} \cdot \vec{r}_{ij}}{r_{ab}} \frac{d\phi(r_{ab})}{dr_{ab}}, \quad (2.48)$$

де r_{ab} - відстань між a -им атомом i -ої молекули і b -им атомом j -ої молекули, r_{ij} - відстань між центрами мас двох молекул (точніше між “центрами” молекул, поворотами відносно яких задається орієнтація молекул), N_a і N_b - кількість атомів у i -ій та j -ій молекулах, N - кількість молекул.

При розрахунку тиску у мікроканонічному ансамблі формулу 2.44 потрібно трохи модифікувати. Вираз для віріалу внутрішніх

сил при цьому не змінюється, а отже не змінюється другий доданок у правій частині 2.44, але змінюється перший доданок, який відповідає ідеально-газовому внеску у тиск. Дійсно, температура не є фіксованим параметром у мікроканонічному ансамблі, але вираз для ідеально-газового внеску у тиск можна залишити таким самим, якщо замінити справжню температуру на миттєву “кінетичну” температуру \mathcal{T} . Тоді вираз для обчислення миттєвого тиску набуде вигляду:

$$\mathcal{P} = \frac{Nk_B\mathcal{T}}{V} + \frac{W}{V}. \quad (2.49)$$

Якщо досліджуються атомарні рідин, то миттєва “кінетична” температура розраховується за формулою:

$$\mathcal{T} = \frac{1}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i}, \quad (2.50)$$

де m_i - маса i -ої частинки.

Для систем жорстких молекул можна ввести “обертальну температуру”, яка буде виражатися через кутові швидкості, і “поступальну температуру”, яка буде визначатися за допомогою швидкостей центрів мас. Кожна з цих температур при усередненні має дорівнювати T . Якщо розглядати сукупність таких молекул, як сукупність N атомів, на які накладено N_c молекулярних зв’язків, то кількість ступенів вільності такої системи дорівнює $3N - N_c$. Тоді визначення миттєвої температури 2.50 слід замінити на

$$\mathcal{T} = \frac{1}{(3N - N_c)k_B} \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i}. \quad (2.51)$$

Ізотермічна стисливість Для обчислення ізотермічної стисливості можна використовувати два основних підходи. Перший ґрунтується на визначенні в комп’ютерному експерименті даних по густині як функції тиску при фіксованій температурі, якщо моделювання виконується в ізобарично-ізотермічному ансамблі, або даних по тиску

як функції густини, якщо моделювання виконується в канонічному ансамблі, з подальшим чисельним диференціюванням отриманих даних. Інший підхід ґрунтується на оцінці такої характеристики флуктуації об'єму або миттєвого тиску як дисперсія. Так в NPT -ансамблі флуктуації об'єму із ізотермічною стисливістю пов'язані таким чином:

$$\langle \Delta \mathcal{V}^2 \rangle_{NPT} = \langle \mathcal{V} \rangle_{NPT} k_B T \beta_T. \quad (2.52)$$

Біля дужок усереднення вказано ансамбль, в якому дисперсія і середнє значення об'єму обчислюються. Це робиться, щоб відрізнити флуктуації об'єму в інших ансамблях, які не дорівнюють одна одній. Наведена формула дає теоретичне підґрунтя для обчислення ізотермічних пружних властивостей рідинних систем. Слід відмітити, що для обчислення дисперсії випадкової величини із задовільною точністю необхідно затратити на порядок більшу кількість машинного часу, ніж для обчислення середнього значення.

У NVT -ансамблі ізотермічна стисливість пов'язана із флуктуаціями миттєвого тиску (який визначається за формулою 2.44) за допомогою виразу:

$$\langle \Delta \mathcal{P}^2 \rangle_{NVT} = \frac{k_B T}{V} \left(\langle \mathcal{P} \rangle_{NVT} - \frac{1}{\beta_T} + \frac{\langle \mathcal{X} \rangle_{NVT}}{V} \right), \quad (2.53)$$

де \mathcal{X} - гіпервіріал внутрішніх сил, який визначається як

$$\mathcal{X} = \frac{1}{9} \sum_{i < j}^N \sum_{k < l}^N \left(\vec{r}_{ij} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_{ij}} \right) \left(\vec{r}_{kl} \cdot \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \vec{r}_{kl}} \right). \quad (2.54)$$

Тут \mathcal{U} - потенціальна енергія взаємодії усіх частинок. У випадку коли її можна представити у вигляді суми парних центральних взаємодій між частинками $\phi(r)$, вираз для гіпервіріалу спрощується до такого:

$$\mathcal{X} = \frac{1}{9} \sum_{i < j}^N r_{ij} \frac{d}{dr_{ij}} \left(r_{ij} \frac{d\phi(r_{ij})}{dr_{ij}} \right). \quad (2.55)$$

Слід зауважити, що розраховувати миттєвий тиск та ізотермічну стисливість в канонічному ансамблі за формулами 2.44 та 2.53 неможливо, якщо частинки взаємодіють за допомогою сингулярних потенціалів типу твердих сфер, адже неможливо обчислити віріал та гіпервіріал внутрішніх сил, оскільки відповідних похідних потенціальної енергії не існує.

Дуже зручно обчислювати ізотермічну стисливість у великому канонічному ансамблі. Зв'язок між флуктуацією числа частинок та ізотермічною стисливістю дається формулою:

$$\frac{\langle \Delta \mathcal{N}^2 \rangle_{\mu VT}}{\langle \mathcal{N} \rangle_{\mu VT}} = \frac{\langle \mathcal{N} \rangle_{\mu VT} k_B T}{V} \beta_T. \quad (2.56)$$

Адіабатична стисливість Природним ансамблем, у якому слід розраховувати адіабатичну стисливість, є один з адіабатичних ансамблів: мікроканонічний, ізобарично-ізоентальпійний, ансамбль Хілла або ансамбль Рея. У мікроканонічному ансамблі адіабатична стисливість пов'язана із флуктуаціями миттєвого тиску (який тепер визначається за формулою 2.49), а саме:

$$\langle \Delta \mathcal{P}^2 \rangle_{NVE} = \frac{k_B \langle \mathcal{T} \rangle_{NVE}}{V} \left(\frac{2Nk_B \langle \mathcal{T} \rangle_{NVE}}{3V} + \langle \mathcal{P} \rangle_{NVE} - \frac{1}{\beta_S} + \frac{\langle \mathcal{X} \rangle_{NVE}}{V} \right). \quad (2.57)$$

Слід відмітити, що розраховувати адіабатичну стисливість системи частинок з твердим “кором” за допомогою наведеної формули неможливо (так само як і в аналогічному випадку розрахунку ізотермічної стисливості в канонічному ансамблі). Дійсно, для розрахунку потрібно підставляти середні значення гіпервіріалу $\langle \mathcal{X} \rangle_{NVE}$, які неможливо визначити, оскільки похідні потенціальної енергії по відстані стають нескінченними. У таких випадках розрахунок β_S доцільніше виконувати в NPH -ансамблі. Відповідний вираз для адіа-

батичної стисливості має вигляд:

$$\beta_S = \frac{3}{2} \left(\left\langle \frac{\mathcal{V}^2}{\mathcal{K}} \right\rangle_{NPH} - 2 \langle \mathcal{V} \rangle_{NPH} \left\langle \frac{\mathcal{V}}{\mathcal{K}} \right\rangle_{NPH} + \langle \mathcal{V}^2 \rangle_{NPH} \left\langle \frac{1}{\mathcal{K}} \right\rangle_{NPH} \right) \quad (2.58)$$

Тут \mathcal{K} - кінетична енергія системи. Її можна розраховувати безпосередньо через імпульси частинок, а можна як різницю повної енергії та потенціальної: $\mathcal{K} = H - P\mathcal{V} - \mathcal{U}$. Як видно, для визначення адіабатичної стисливості у NPH -ансамблі необхідно розрахувати середнє значення об'єму $\langle \mathcal{V} \rangle$, середній квадрат об'єму $\langle \mathcal{V}^2 \rangle$, середню обернену кінетичну енергію $\langle \mathcal{K}^{-1} \rangle$ та коваріації $\langle \mathcal{V}/\mathcal{K} \rangle$ та $\langle \mathcal{V}^2/\mathcal{K} \rangle$. Цей вираз набагато простіше, ніж вираз для β_S в NVE -ансамблі. До того ж вид потенціалу міжчасткової взаємодії не накладає жодних обмежень на його використання. Так що цей ансамбль можна використовувати в системах частинок з твердим кором.

Адіабатичну стисливість можна розраховувати і в ізобарично-ізотермічному ансамблі на основі термодинамічних співвідношень 2.8 і 2.9, але для цього потрібно розраховувати коефіцієнт теплового розширення і ізобарну теплоємність. Коефіцієнт теплового розширення α_P виражається через коваріацію об'єму та ентальпії, а ізобарна теплоємність C_P - через квадрат флуктуації ентальпії:

$$\langle \Delta \mathcal{V} \Delta \mathcal{H} \rangle_{NPT} = \langle \mathcal{V} \rangle_{NPT} k_B T \alpha_P, \quad \langle \Delta \mathcal{H}^2 \rangle_{NPT} = k_B T^2 C_P. \quad (2.59)$$

Існує також метод обчислення адіабатичної стисливості (вірніше швидкості поширення звуку), який можна застосовувати в молекулярно-динамічних обчисленнях, і який заснований на знаходженні динамічного структурного фактора S при малих значеннях хвильового числа \vec{k} . У гідродинамічному наближенні $\vec{k} \rightarrow 0$ відповідний спектр $S(k, \omega)$ має три піки, розташованих поблизу частот $\omega = 0$ і $\omega = \pm kc$, де c - швидкість поширення звуку. Цей метод дозволяє розраховувати швидкість звуку навіть тоді, коли динаміка частинок є квантовою та вивчається за допомогою *ab initio* методів.

Визначення швидкості звуку у межах цього підходу є, зазвичай, не самоцілью, а скоріш «побічним продуктом» вивчення особливостей флуктуацій і динаміки молекул в конденсованих середовищах.

Контрольні питання

1. Як задається мікроскопічний стан класичної однокомпонентної рідинної системи?
2. Що таке статистичний ансамбль? Як він пов'язаний з функцією розподілу?
3. Що таке динамічна величина? Як макроскопічна величина пов'язана з її мікроскопічним аналогом? Наведіть приклади.
4. Що таке мікроканонічний ансамбль? Запишіть функцію розподілу мікроканонічного ансамблю.
5. Що таке канонічний ансамбль? Запишіть функцію розподілу канонічного ансамблю. Як вона пов'язана із функцією розподілу мікроканонічного ансамблю?
6. Які адіабатичні ансамблі Ви знаєте? Які параметри характеризують ці ансамблі?
7. З якою точністю можна говорити про рівність середніх значень динамічних величин в різних ансамблях?
8. Що таке екстенсивні та інтенсивні термодинамічні величини?
9. Як залежить дисперсія екстенсивної величини від кількості частинок?
10. Чи збігаються дисперсії екстенсивних величин в різних ансамблях? Якщо ні, то наведіть приклади.
11. Як пов'язана дисперсія об'єму в ізобарично-ізотермічному ансамблі з ізотермічною стисливістю?

12. Як пов'язана дисперсія об'єму в ізобарично-ізоентальпійному ансамблі з адіабатичною стисливістю?
13. Що таке віріал та гіпервіріал внутрішніх сил?

2.4 Особливості моделювання малих систем

Періодичні граничні умови Комп'ютерне моделювання здійснюється звичайно при невеликій кількості молекул $10 < N < 10000$. Зрозуміло, що така кількість набагато менша за число Авогадро, тобто за звичайну кількість молекул у системі, яку намагаються моделювати. Звісно, якщо ми цікавимося властивостями дуже маленької рідкої краплі або мікрокристала, тоді моделювання буде безпосереднім. Сили притягання між молекулами можуть бути достатніми, щоб утримувати їх разом без сторонньої допомоги в ході моделювання, в іншому випадку система N молекул повинна бути обмежена потенціалом у вигляді прямокутної ями з нескінченними стінками, який би перешкоджав розльоту молекул. Такі міри, однак, не є задовільними при моделюванні об'ємних властивостей рідин. Головною перешкодою для такого моделювання є велика частина молекул, які лежать на поверхні будь-якого малого зразка. Так для 1000 молекул, що перебувають у кубі 10 на 10 на 10, не менш 488 молекул будуть перебувати на гранях куба. Чи оточений куб стінкою чи ні, на молекули поверхні будуть діяти зовсім інші сили, ніж на молекули усередині зразка.

Поверхневих ефектів можна уникнути введенням періодичних граничних умов. Кубічна комірка повторює сама себе в просторі, так щоб сформувати нескінченну ґратку. У процесі моделювання, у той час як молекула рухається в основній комірці, її періодичні копії в сусідніх комірках рухаються точно так само. Таким чином, як тільки молекула залишає центральну комірку, одна з її копій входить у неї через протилежну сторону, У центральній комірці немає ані стінок, ні поверхневих молекул. Ця комірка просто утворює зручну систему координат для виміру координат N молекул (див. Рис.13). Числова густина у центральній комірці (і в такий спосіб у всій системі) зберігається. Зберігати координати всіх копій (нескінченне число) у пам'яті комп'ютера, крім координат молекул в основній комірці, у

процесі моделювання немає ніякої необхідності. Якщо молекула залишає комірку, перетинаючи границю, увага може бути переключена на її копію, що тільки що ввійшла.

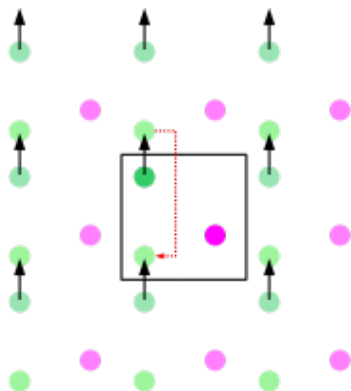


Рис. 13: Періодичні граничні умови на площині

Питання про те, чи має мала, нескінченно періодична система й макроскопічна система, що її представляє, однакові властивості, є дуже важливим. Це залежить як від радіуса дії потенціалу межмолекулярного взаємодії, так і від явища, що вивчається. У випадку атомарної рідини, атоми яких взаємодіють за допомогою короткодійчих сил, частинка не буде «відчувати» симетрію періодичної ґратки при моделюванні в кубічній комірці стороною $L = 6\sigma$, де σ - «діаметр» частинки. Якщо потенціал є далекодіючим (змінюється з відстанню між молекулами як, наприклад, r^{-n} , де n - розмірність системи), то між частинкою і її власною копією в сусідніх комірках буде спостерігатися значна взаємодія, і, таким чином симетрія коміркової ґратки буде впливати на рідину, яка насправді є ізотропною. Навіть у випадку короткодійчих потенціалів періодичні граничні умови можуть сприяти виникненню анізотропії в структурі рідини. Ці ефекти характерні при вивченні малих систем ($N \approx 100$) і для таких властивостей як фактор розсіювання світла, які мають значний далекодіючий

внесок. Використання періодичних граничних умов призводить до неможливості існування довгохвильових флуктуацій. Для куба стороною L періодичність буде унеможлилювати існування будь-якої флуктуації густини з довжиною хвилі більшою ніж L . Таким чином, моделювати рідину поблизу критичної точки рідина-пара, де флуктуації є макроскопічними, виявляється неможливим. Більше того, переходи першого роду починають проявляти властивості переходів вищого порядку при моделюванні в малій системі через неможливість існування флуктуацій. Періодичні граничні умови впливають також на швидкість нуклеації й утворення зародків при моделюванні різкого охолодження рідини.

Незважаючи на зроблені зауваження, досвід моделювання показує, що періодичні граничні умови слабо впливають на рівноважні термодинамічні властивості й структуру рідинних систем далеко від фазових переходів у випадку короткодіючих взаємодій. Завжди є сенс перевірити правильність цього твердження для кожної досліджуваної моделі. Усталеною практикою повинне бути збільшення числа молекул (і відповідно розміру комірки, так щоб густина залишалася сталою) з наступним обчисленням і порівнянням результатів.

При комп'ютерному моделюванні найчастіше використовується кубічна форма комірки через її геометричну простоту. Можливі випадки, коли необхідно користуватися більш складною формою комірки. Зрозуміло, що вона повинна бути такою, щоб комірка повністю заповнювала простір. Вивчалися форми ромбічного додекаедру та усіченого октаедру. Ці форми основних комірок ближчі до сферичної в порівнянні з кубічною коміркою, що може бути корисним при моделюванні рідин, структура яких є просторово ізотропною. До того ж, для даного значення числової густини відстань між періодичними копіями більше чим у кубі. Цю властивість корисно застосовувати при розрахунку радіальної функції розподілу й структурних факторів.

Особливості обчислення потенціальної енергії та сил між-молекулярної взаємодії Тепер розглянемо деякі питання розрахунку властивостей системи з накладеними періодичними умовами. Центальною частиною програм Монте-Карло і молекулярної динаміки є обчислення потенціальної енергії певної конфігурації, а у випадку молекулярної динаміки ще й сил, що діють на всі молекули. Розглянемо, яким чином можна розрахувати потенціальну енергію системи. Виділена i -та частинка взаємодіє з усіма частинками як в основній комірці, так і в інших (включаючи взаємодію з власною копією в інших комірках). Отже, потенціальна енергія системи у наближенні парної адитивності може бути записана як

$$\mathcal{U} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,\vec{n}} \phi(|\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|), \quad (2.60)$$

де \vec{n} - довільний цілочисленний вектор, а штрих біля суми означає виключення члену з $i = j$ при $\vec{n} = \vec{0}$ (для того щоб виключити взаємодію частинки з собою). Зрозуміло, що обчислити цю суму практично неможливо, тому необхідно вводити деякі наближення. Припустимо, що між частинками діють короткодійні сили. Це означає, що основний внесок у потенціальну енергію взаємодії певної частинки формується за рахунок взаємодії з найближчими сусідами, які знаходяться на відстані меншій за деяку відстань r_c . Тому, взаємодією з частинкою, що знаходиться на дальшій відстані, ми нехтуємо. Особливий інтерес представляє випадок, коли $r_c < L/2$, оскільки ми можемо розглядати взаємодію вибраної i -ої частинки лише з найближчими копіями усіх інших j -их частинок. Це – так зване «правило найближчої копії» (див. Рис.14).

Оскільки потенціал парної взаємодії точно не дорівнює нулю при $r > r_c$, то нехтування цією парною енергією, або, як прийнято називати, обрізання потенціалу, призводить до певних похибок при обчисленні \mathcal{U} . Вираз для потенціальної енергії може бути записаний як

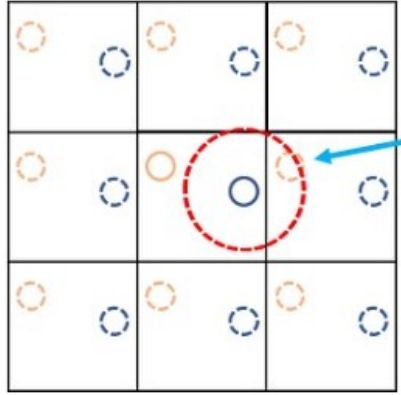


Рис. 14: Правило найближчої копії (стрілочкою показана найближча копія частинки)

$$\mathcal{U} = \sum_{i < j} \phi_c(r_{ij}) + \frac{N\rho}{2} \int_{r_c}^{\infty} dr \phi(r) 4\pi r^2, \quad (2.61)$$

де $\phi_c(r)$ - обрізаний парний потенціал, який відрізняється лише тим, що при відстанях, більших за радіус обрізання, він точно дорівнює нулю. Другий член у правій частині цього виразу називають поправкою на далекодію для потенціальної енергії. Зрозуміло, що правило найближчої копії має бути справедливим при незначній поправці на далекодію. У випадку далекодіючих потенціалів інтеграл у правій частині розбігається. Саме тому правило найближчої копії не можна застосовувати для кулонівських або дипольних систем. У цьому випадку необхідно брати до уваги усі копії частинок. Для обчислення далекодіючих сил потрібно застосовувати спеціальну техніку.

Обчислення сил та енергії є тією частиною програми, яка потребує найбільшого машинного часу. Якщо дотримуватися правила найближчої копії, то кількість пар взаємодіючих частинок дорівнюватиме $N(N-1)/2$. Отже, час обчислення сил та енергії має порядок $O(N^2)$. Спеціальні прийоми можуть скоротити цю залежність

до $O(N)$ для дуже великих систем, але цикл сила/енергія майже неминуче диктує загальну тривалість виконання комп'ютерного експерименту.

Початкові умови Для того щоб почати моделювання, необхідно задати початкові координати та швидкості частинок. Оскільки рівноважні властивості не повинні залежати від початкових умов, то їх в принципі можна задавати довільно. Зрозуміло, якщо ми хочемо моделювати тверду фазу, логічно розмістити частинки у вузлах кристалічної ґратки. При моделюванні рідин, частинки теж спочатку розміщують у вузлах ґратки (такої, в яку рідина кристалізується при низьких температурах) і потім чекають, коли ґратка розплавиться. При цьому слід мати на увазі, що початковий кристалічний стан може бути метастабільним. Саме тому не слід використовувати кристалічну початкову конфігурацію при дослідженні рідин поблизу потрібної точки. Краще використовувати для цього кінцеву рівноважну конфігурацію системи, отриману при вищих температурах або менших густинах, з подальшим перемасштабуванням положень та швидкостей частинок, щоб задовільнити новим термодинамічним умовам.

Початкові швидкості задають звичайно таким чином, щоб задовольнити необхідній температурі. При цьому загальний імпульс системи має дорівнювати нулю. Окремо задають як поступальні, так і кутові швидкості. Значення швидкостей задаються випадково за допомогою рівномірного розподілу, потім обчислюється швидкість центру мас системи, яка віднімається від значень швидкостей частинок. Порівнюючи поточну кінетичну температуру із заданою, за допомогою перемасштабування швидкостей здійснюють точну підгонку під задану температуру.

Рівноважні властивості рідин не повинні залежати від початкових умов. Якщо така залежність спостерігається, то можливі два варіанти. Перший з них відповідає моделюванню неергодичних си-

стем типу скла або низькотемпературних неупорядкованих сплавів. Другий, більш імовірний, вказує на те, що ми не набрали достатньої виборки під час моделювання і система не досягла термодинамічної рівноваги.

Контрольні питання

1. Що таке періодичні граничні умови? Для чого їх застосовують?
2. Що таке основна комірка? Які форми комірки застосовують в молекулярно-динамічних розрахунках?
3. Яка різниця між близькодійчими та далекодійчими силами?
4. Які є труднощі при дослідженні критичних явищ і фазових переходів у комп'ютерному експерименті?
5. Що таке правило найближчої копії? У яких випадках його не можна застосовувати?
6. Що таке поправка на далекодію? Як вона залежить від радіуса обрізання, від густини та температури?
7. Обчисліть поправку на далекодію для внутрішньої енергії для системи частинок, які взаємодіють за допомогою потенціалу Леннарда-Джонса?
8. Обчислення якої величини потребує найбільшого машинного часу в методі Монте-Карло чи молекулярній динаміці?
9. Як кількість машинного часу, необхідного для проведення комп'ютерного експерименту, залежить від кількості частинок?
10. Яким чином задаються початкові швидкості частинок, так щоб вони відповідали певній температурі?
11. Яким чином задаються початкові координати частинок?

12. Як дізнатися, що система досягла стану термодинамічної рівноваги під час проведення комп'ютерного експерименту?
13. Чому не слід використовувати кристалічну початкову конфігурацію при дослідженні рідин поблизу потрійної точки?

2.5 Метод молекулярної динаміки

Ідея методу молекулярної динаміки Ідея методу молекулярної динаміки полягає в чисельному розв'язку системи рівнянь руху частинок, які є з математичної точки зору диференціальними рівняннями другого порядку (якщо мова йде про рівняння Ньютона або Лагранжа) або першого порядку (якщо мова йде про рівняння Гамільтона). Стандартним методом розв'язку системи звичайних диференціальних рівнянь є метод скінченних різниць. Загальна ідея його полягає ось у чому. Нехай нам відомі координати та імпульси частинок у якийсь момент часу t . Для того щоб знайти координати та імпульси в момент $t + \Delta t$, ми розкладаємо їх ряд Тейлора по степеням Δt біля їх значень в момент часу t , обрізаючи його на якомусь члені в залежності від необхідної точності. Рівняння розв'язуються крок за кроком, при цьому вибір величини кроку буде залежати від конкретного алгоритму. Але у будь-якому разі значення Δt повинне бути значно менше часу прольоту молекули відстані, яка дорівнює її діаметра. Існує величезна кількість різних алгоритмів чисельного розв'язку системи звичайних диференціальних рівнянь. Тому на вибір алгоритму слід звернути особливу увагу. Розглянемо яким критеріям повинен задовольняти хороший алгоритм.

Швидкість виконання програми є дуже важливим фактором. Але при виборі алгоритму від не відіграє значну роль, оскільки більшу частину машинного часу займає обчислення сил, що діють на частинки.

Більш впливовим фактором є точність при великих часових кроках, оскільки чим більший Δt , тим рідше необхідно обчислювати сили. Отже, можна припустити, що краще застосовувати складніші алгоритми, які дозволяють використовувати більші кроки. І хоч вони вимагають значних обсягів пам'яті для зберігання похідних високих порядків від координат та імпульсів частинок, проте, на сьогоднішній день це не є серйозним недоліком, оскільки обсяги пам'яті

комп'ютерів такі, що вони набагато перевищують ту кількість, яка необхідна для зберігання цих похідних, принаймні не для дуже великих систем.

Важливим критерієм є збереження енергії при чисельному інтегруванні. При цьому слід розрізняти збереження енергії на малих і великих інтервалах часу. Витончені алгоритми високого порядку точності добре зберігають енергію на малих інтервалах часу (на протязі декількох кроків), проте часто їх застосування призводить до небажаного дрейфу енергії на великих інтервалах. З іншого боку, відносно прості алгоритми типу Верле гірше зберігають енергію на малих інтервалах часу, проте дрейф енергії на великих інтервалах виявляється набагато менш помітним.

Здавалось би, необхідно застосовувати такий алгоритм, який точно відтворює траєкторії усіх частинок як на малих, так і на великих інтервалах часу. Але такого алгоритму в дійсності не існує. Практично для всіх систем, що вивчаються методом молекулярної динаміки, фазові траєкторії дуже чутливі до вибору початкових умов. Під цим розуміється, що дві спочатку близькі одна до одної траєкторії через деякий час експоненціально розбігаються. Отже, внаслідок похибки інтегрування, як завгодно малої, обчислена траєкторія завжди експоненціально розбіжиться з істинною траєкторією, сумісною з тими ж початковими умовами. Ця так звана нестійкість по Ляпунову могла б підірвати нашу довіру до самої ідеї молекулярної динаміки. Проте, ми маємо певні підстави не вважати цю проблему дуже серйозною.

Пояснимо це. По-перше, метою метода молекулярної динаміки є не точне передбачення поведінки системи з відомими початковими умовами, а статистичні передбачення. Метод молекулярної динаміки в цьому сенсі є одним з методів вибірки фазового простору. Тобто метою метода молекулярної динаміки є передбачення усередненої поведінки системи, яка приготовлена в деякому початковому положенні, про яке нам відоме лише те що, наприклад, значення повної енер-

гії дорівнює такій-то величині. Моделювання методом молекулярної динаміки, в цьому плані, кардинально відрізняється від чисельних методів передбачення, наприклад, траєкторій космічних кораблів. В останньому випадку метою моделювання є саме передбачення істинної траєкторії. Зрозуміло, що ми не можемо собі дозволити запуск ансамблю космічних кораблів і потім робити статистичні оцінки відносно середнього пункту їх призначення. Для метода молекулярної динаміки статистична оцінка є достатньою. Проте, це не виправдовує використання неточних траєкторій при обчисленні динамічних величин, наприклад, часових кореляційних функцій, якщо неточні траєкторії не будуть в деякому сенсі близькими до істинних траєкторій.

Останнє твердження вважають справедливим, хоч воно не доведено для більшості систем, які представляють інтерес для комп'ютерного експерименту. Проте є серйозні підстави припускати існування так званих «тіньових» траєкторій. Тіньовою траєкторією називають істинну траєкторію багаточастинкової системи, яка проходить поруч з траєкторією, отриманою чисельним інтегруванням впродовж часу набагато більшому ніж час розвитку нестійкості по Ляпунову. Таким чином, в результаті чисельного інтегрування ми отримуємо деяку істинну траєкторію у фазовому просторі, але яку саме ми не можемо сказати *a priori*. Виявляється, що тіньові траєкторії поведуть себе в деякому сенсі краще (краще наближуються до чисельної траєкторії) для ергодичних систем, ніж для неергодичних. Незважаючи на переконливі свідчення, слід сказати, що це всього лише свідчення, а не докази. Таким чином, наша довіра до методу молекулярної динаміки як до засобу вивчення часової еволюції багаточастинкових систем у великій мірі ґрунтується на переконанні.

Рівняння руху Ньютона є зворотними у часі. Тому хороший чисельний алгоритм має бути зворотним у часі теж. На практиці більшість алгоритмів не є такими. Як наслідок, при оберненні імпульсів

частинок на протилежні, система не пройде назад по тій самій фазовій траєкторії. Не менш важливим є те, що багато витончених і складних алгоритмів викривлюють ньютонівську динаміку в більш істотному смислі. Істинна ньютонівська динаміка призводить до збереження фазового об'єму. Проте, багато алгоритмів не мають такої властивості, як збереження фазового об'єму. Це заперечення може здатися дещо надуманим, але це не так. Незбереження фазового об'єму спричинює дрейф енергії на великих інтервалах часу.

Нарешті слід зауважити, що навіть застосування зворотного у часі чисельного алгоритму не призводить до істинної зворотної у часі динаміки. Це пов'язано з кінцевою точністю представлення дійсних чисел у пам'яті комп'ютера.

Інтегрування рівнянь руху Одним з найпоширенішим алгоритмом чисельного інтегрування є алгоритм Верле, дуже простий і досить хороший. Покажемо як його отримують. Розкладемо координату частинки $r(t + \Delta t)$ в ряд Тейлора по степеням Δt :

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 + \frac{\Delta t^3}{3!}\ddot{r} + O(\Delta t^4), \quad (2.62)$$

де $v(t)$ і $a(t)$ - швидкість та прискорення частинки. Аналогічно розкладаємо $r(t - \Delta t)$:

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 - \frac{\Delta t^3}{3!}\ddot{r} + O(\Delta t^4). \quad (2.63)$$

Додаючи ці два рівняння, отримаємо:

$$r(t + \Delta t) + r(t - \Delta t) = 2r(t) + a(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4), \quad (2.64)$$

або

$$r(t + \Delta t) \approx 2r(t) - r(t - \Delta t) + a(t)\Delta t^2. \quad (2.65)$$

Таким чином отриманий алгоритм Верле має по координаті точність $O(\Delta t^4)$. При цьому швидкість частинки не обчислюється. Якщо потрібно її розрахувати, можна використати:

$$r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t) = 2v(t)\Delta t + O(\Delta t^3), \quad (2.66)$$

або

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2). \quad (2.67)$$

Отриманий вираз для швидкості має другий порядок точності по часу. Проте він має той недолік, що віднімаються величини близькі за значенням, що може спричинити додаткові похибки.

Для того щоб уникнути віднімання двох близьких величин, алгоритм Верле записують у швидкісній формі. Така модифікація алгоритму Верле нагадує простий розклад в ряд Тейлора:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2. \quad (2.68)$$

Проте швидкість обчислюється інакше, а саме:

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{a(t + \Delta t) + a(t)}{2}\Delta t \quad (2.69)$$

Вона обчислюється вже після того, як отримані нові координати і по ним перераховані нові сили, а отже й прискорення. Зазначимо, що алгоритми Верле в координатній (вирази 2.65 і 2.67) і швидкісній (вирази 2.68 і 2.69) формі еквівалентні.

Для більшості задач, пов'язаних з інтегруванням рівнянь поступального руху в методі молекулярної динаміки, обмежуються використанням алгоритму Верле у швидкісній формі, що виявляється цілком достатнім.

На відміну від моделювання атомарних рідин, в яких частинки мають лише поступальні ступені вільності, в молекулярних рідинах молекули можуть здійснювати як обертальні так і коливальні ру-

хи. Якщо характерні часи внутрішньомолекулярних рухів набагато менші за характерні часи поступального або обертального рухів молекули, то при моделюванні властивостей рідин молекулу можна розглядати як жорстке тіло, у якого всі довжини хімічних зв'язків та валентні кути є незмінними. У цьому випадку молекула має 6 ступенів вільності (5 для лінійної) і механічний стан молекули характеризується 6 узагальненими координатами (3 координати центра мас та 3 параметри, що характеризують орієнтацію молекули, в якості яких зазвичай вибирають кути Ейлера) та 6 узагальненими імпульсами (3 проекції швидкості центра мас та 3 проекції кутової швидкості). Тому крім інтегрування системи рівнянь поступального руху молекул необхідно чисельно розв'язувати систему рівняння їх обертального руху.

У випадку, якщо необхідно брати до уваги внутрішньомолекулярні рухи (крутильні коливання атомних груп, обертання однієї частини молекули навколо іншої тощо), характерні частоти яких відносно невеликі порівняно з частотою валентних або деформаційних коливань і мають той самий порядок, що й характерні частоти обертального і поступального руху молекули як цілого, тобто якщо мова йде про моделювання системи нежорстких органічних молекул, тоді наближення жорстких молекул не є реалістичним.

Отже, з точки зору класичної механіки ми маємо справу із системою силових центрів, на які накладено голономні в'язи. Здавалося б, що можна записати рівняння руху в узагальнених координатах і чисельно її розв'язати. Проте, навіть для не дуже складних молекул зробити це дуже складно. Такий підхід був реалізований у перших роботах по моделюванню н-бутана. Тому був розвинутий інший підхід до моделювання систем, які складаються з молекул, у яких деякі степені вільності фіксовані (наприклад, довжини хімічних зв'язків), а інші можуть змінюватися під дією внутрішньо- і міжмолекулярних сил (наприклад, кути внутрішнього обертання). Ідея цього підходу ґрунтується на використанні невизначених множників для представ-

лення величини сил, які направлені вздовж в'яз і які зберігають довжину зв'язків сталою. Техніка полягає в тому, щоб розв'язати рівняння руху за один часовий крок у відсутності сил реакції, після чого визначити їх величину і скоректувати положення атомів. Цей метод можна застосовувати як для моделювання нежорстких, так і жорстких молекул. Перевагою цього методу є те, що він зводить моделювання складної молекулярної рідини до моделювання простої рідини.

Для нескладних молекул рівняння для знаходження невизначених множників можна розв'язувати безпосередньо. Для великих багатоатомних молекул з n_c в'язами, розв'язок цих рівнянь вимагає обернення матриць $n_c \times n_c$ на кожному кроці. На це може витрачатися багато машинного часу, особливо це стосується таких великих молекул як білки або інші біомолекули. Припускаючи, що в таких молекулах в'язи діють лише між сусідніми атомами і, отже матриця в'язів є розрідженою, можна застосовувати спеціальні прийоми швидкого обернення розріджених матриць. В якості альтернативи користуються прийомом перебору в'язів одного за одним, так щоб задовольняти рівнянням в'язів по черзі. Цю процедуру повторюють до тих пір, поки не задовольняться в межах заданої точності рівняння усіх в'язів. Такий підхід отримав назву SHAKE і набув широкої поширеності, особливо при моделюванні великих молекул.

SHAKE вдало поєднується з алгоритмом Верле у координатній формі, оскільки при цьому потрібно обчислювати лише положення та прискорення. Була також запропонована модифікація алгоритму чисельного інтегрування руху частинок із в'язами, яка базується на застосуванні алгоритма Верле у швидкісній формі. При цьому задовольняються не лише рівняння в'язів типу $r_{ij}^2 = \vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} = const$, але й їх похідні по часу $2\vec{r}_{ij} \cdot \dot{\vec{r}}_{ij} = 0$. Сили реакції апроксимуються таким чином, щоб задовольняти рівнянням в'язів обох видів. При цьому відбувається корекція не тільки положень частинок, але й їхніх швидкостей. Цю процедуру було названо RATTLE.

Контрольні питання

1. У чому полягає ідея методу молекулярної динаміки?
2. Які критерії вибору величини кроку по часу?
3. Яким вимогам має задовольняти алгоритм чисельного інтегрування рівнянь руху в методі молекулярної динаміки?
4. Що означає нестійка по Ляпунову траєкторія?
5. Чим виправдане використання неточних траєкторій при обчисленні динамічних величин?
6. Яка точність алгоритму Верле? Які його переваги?
7. Доведіть еквівалентність алгоритмів Верле у координатній і швидкісній формі.
8. В яких випадках можна розглядати молекули як абсолютно тверді тіла?
9. У чому полягає ідея методів чисельного інтегрування рівнянь руху нежорстких молекул?
10. У чому різниця між алгоритмами SHAKE і RATTLE?

2.6 Метод Монте-Карло

Ідея методу Монте-Карло Метод Монте-Карло призначений для моделювання систем, які знаходяться у рівноважному стані. У такому випадку динамічна еволюція системи набуває специфічного характеру. Це пов'язано з тим, що густина зображуючих точок у фазовому просторі (функція розподілу) не повинна змінюватися. Це означає, що якщо зображуюча точка лишила деякий об'єм у фазовому просторі, то інша точка має в цей момент часу туди прийти. Рух кожної зображуючої точки нагадує довгу і заплутану лінію. Якщо траєкторія зображуючої точки проходить майже через усі точки фазового простору для яких, тоді система рано чи пізно побуває в усіх мікроскопічних станах. Така система називається ергодичною. Для ергодичних систем усереднення якоїсь динамічної величини $A(\Gamma)$ по фазовому просторі з функцією розподілу $\rho(\Gamma)$ можна замінити на усереднення вздовж фазової траєкторії однієї зображуючої точки. В методі молекулярної динаміки ця фазова траєкторія генерується за допомогою розв'язку рівнянь руху. При цьому слід враховувати, що ми розв'язуємо рівняння не для всіх моментів часу, а лише для дискретного набору з кроком Δt і кількістю кроків N_{step} . Ідея методу Монте-Карло полягає в тому, щоб якимось чином сгенерувати певний аналог фазової траєкторії, тобто множину станів у фазовому просторі, відповідно до густини ймовірності $\rho(\Gamma)$. Така генерація здійснюється за допомогою формування марківського ланцюга у фазовому просторі, так щоб він мав би граничним розподілом $\rho(\Gamma)$. Марківським ланцюгом називається послідовність конфігурацій, яка задовольняє двом умовам :

1. Кількість станів або конфігурацій, в яких може перебувати система, є скінченною множиною $\Gamma = \Gamma_1, \dots, \Gamma_m, \dots, \Gamma_n, \dots$, яка називається множиною станів;
2. Перехід з одного стану в інший відбувається з певною ймовірністю, яка залежить лише від поточного стану і не залежить

від того, в яких станах система перебувала до того. Два стани Γ_m і Γ_n пов'язані ймовірністю переходу π_{mn} .

Якщо нам відомий початковий розподіл імовірностей, який представлений рядком $\langle \rho^0 | = \langle \rho(\Gamma^0) | = [\rho_1^0, \dots, \rho_m^0, \dots, \rho_n^0, \dots]$, де ρ_m^0 - ймовірність того, що система перебуває в m -ому стані в початковий момент. Розподіл ймовірності на наступному кроці $\langle \rho^1 |$ буде визначатися матрицею переходу $\hat{\pi}$: $\langle \rho^1 | = \langle \rho^0 | \hat{\pi}$. Якщо ми хочемо обчислити розподіл ймовірностей через деякий значний проміжок часу (через велику кількість кроків), тоді ми маємо знайти граничну ймовірність, яка визначається як $\langle \rho | = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle \rho^0 | \hat{\pi}^\tau$. Звідси видно, що граничний розподіл імовірностей повинен задовольняти рівнянню:

$$\langle \rho | \hat{\pi} = \langle \rho | \quad (2.70)$$

або

$$\sum_m \rho_m \pi_{mn} = \rho_n. \quad (2.71)$$

Це є рівняння на власні вектори матриці переходу, які відповідають власному значенню 1. За своїм змістом ймовірності переходу матриця $\hat{\pi}$ задовольняє рівнянню

$$\sum_m \pi_{mn} = 1. \quad (2.72)$$

Матриці, які мають таку властивість, називаються стохастичними. Стохастична матриця переходу для ергодичного марківського ланцюга (тобто такого, в якому кожний стан може бути досягнутий з будь-якого іншого за скінчену кількість кроків) називається стохастичною ергодичною матрицею. Відповідно до теореми Фробеніуса-Перрона ергодична стохастична матриця має одне власне значення, що дорівнює одиниці, і відповідний власний вектор є граничним розподілом імовірностей ланцюга. Інші власні значення менші за одиницю і визначають швидкість збіжності ланцюга Маркова. Таким

чином, через деякий великий проміжок часу імовірність того, що система буде знаходитися в тому чи іншому стані, буде визначатися граничним розподілом імовірностей $\langle \rho |$, і не буде залежати від початкового розподілу $\langle \rho |^0$. Це твердження є теоретичним підґрунтям застосування методу Монте-Карло.

Алгоритм Метрополіса Для обчислення інтегралу типу 2.40 ми повинні сконструювати матрицю переходу, яка є стохастичною та ергодичною. Перед нами стоїть “обернена” задача до задачі з попереднього пункту, а саме - елементи матриці переходу нам невідомі, але нам відомий граничний розподіл імовірностей – це вектор з елементами $\langle \rho | = [\dots, \rho(\Gamma_m), \dots]$ для кожної точки конфігураційного простору Γ_m . Якщо розглядається моделювання в канонічному ансамблі, то елементи цього вектору даються відомою формулою:

$$\rho(\Gamma_m) = \frac{1}{Z} \exp \left(-\frac{H(\Gamma_m)}{k_B T} \right), \quad (2.73)$$

де H - гамільтоніан системи, Z - статистична сума канонічного ансамблю. Елементи матриці $\hat{\pi}$ потрібно визначити таким чином, щоб вони задовольняли умовам 2.71 і 2.72, і щоб згенеровані траєкторії у фазовому просторі відповідали траєкторіям канонічного ансамблю. При цьому ми маємо певну свободу у виборі матриці переходу – необхідно лише, щоб її елементи не залежали від статистичного інтегралу Z (якого ми не можемо обчислити). Корисним прийомом для знаходження розв’язку рівняння 2.71 є заміна його на сильнішу умову “мікроскопічної незворотності” або “детального балансу” :

$$\rho_m \pi_{mn} = \rho_n \pi_{nm}. \quad (2.74)$$

Для того щоб зрозуміти причину появи терміну “детальний баланс”, уявимо собі, що ми паралельно проводимо моделювання з великою

кількістю однакових систем. Перепишемо рівність 2.71 у вигляді:

$$\sum_m \rho_m \pi_{mn} = \sum_n \rho_n \pi_{nm} \quad (2.75)$$

і помножимо обидві частини на . Тоді у правій частині цієї рівності буде стояти середня кількість систем, які виходять із стану Γ_n у будь-який інший стан Γ_m . Ліва частина матиме зміст середньої кількості систем, що попадають із будь-якого стану Γ_m у стан Γ_n . У стані термодинамічної рівноваги середня кількість систем у будь-якому стані незмінна (функція розподілу від часу не залежить), тобто, кількість систем, що приходять в даний елемент конфігураційного простору, і виходять з нього, повинні бути однакові. Більш сильним твердженням є те, що така рівновага є детальною. Тобто кількість систем, що виходять з даного певного стану Γ_m і попадають у певний стан Γ_n , така сама, що й кількість систем, що виходять із стану Γ_n і попадають у стан Γ_m .

Знову ж таки, існує багато варіантів вибору матриці переходу, для того щоб задовольнити рівнянням 2.72 і 2.74. Найчастіше перехід від одного стану Γ_m до іншого Γ_n здійснюється у два етапи. Спочатку генерується пробний стан Γ_n . Імовірність переходу від початкового до пробного стану позначають α_{mn} , а саму матрицю $\hat{\alpha}$ називають основною матрицею марківського ланцюга . На другому етапі приймається рішення прийняти чи не прийняти пробну конфігурацію в якості нової. Нехай імовірність прийняття пробної конфігурації дорівнює ω_{mn} . Тоді

$$\pi_{mn} = \alpha_{mn} \omega_{nm}. \quad (2.76)$$

Метрополіс запропонував варіант, в якому $\hat{\alpha}$ є симетричною матрицею $\alpha_{mn} = \alpha_{nm}$. З урахуванням сказаного, умову детальної рівноваги можна переписати як

$$\rho_m \omega_{mn} = \rho_n \omega_{nm}. \quad (2.77)$$

звідки

$$\frac{\omega_{mn}}{\omega_{nm}} = \frac{\rho_n}{\rho_m}. \quad (2.78)$$

Знову ж таки, існує багато можливостей для того, щоб задовольнити цій вимозі (за умови, що ω_{mn} не перевищує 1). Найбільш поширеним є варіант, запропонований Метрополісом, відомий ще як асиметричний розв'язок, а саме:

$$\begin{cases} \omega_{mn} = 1 & \rho_n > \rho_m \\ \omega_{mn} = \frac{\rho_n}{\rho_m} & \rho_n < \rho_m. \end{cases}$$

Таким чином, відповідно до схеми Метрополіса імовірність переходу із стану Γ_m у стан Γ_n дорівнює:

$$\begin{cases} \pi_{mn} = \alpha_{mn} & \rho_n \geq \rho_m & \Gamma_m \neq \Gamma_n \\ \pi_{mn} = \alpha \left(\frac{\rho_n}{\rho_m} \right) & \rho_n < \rho_m & \Gamma_m \neq \Gamma_n \\ \pi_{mm} = 1 - \sum_{m \neq n} \pi_{mn}. \end{cases}$$

Відмітимо, що у цьому розв'язку матриця $\hat{\alpha}$ ніяк не конкретизована, окрім того, що вона повинна бути симетричною. Це дає нам значну свободу при генерації пробної конфігурації. В принципі можливо було б сконструювати несиметричну основну матрицю ланцюга Маркова, яка б теж задовольняла умові мікроскопічної незворотності, що використовується при моделюванні властивостей деяких складних об'єктів, наприклад, рідин, що складаються з молекул з водневими зв'язками. Можна було б також побудувати матрицю переходу, яка б порушувала вимогу детальної рівноваги, але б задовольняла умові 2.71, проте це вже не було б алгоритмом Метрополіса. Але як показує практика, алгоритм Метрополіса залишається одним з кращих методів ефективної вибірки конфігураційного простору.

Для повноти викладу необхідно ще з'ясувати, яким чином приймається рішення щодо прийняття чи не прийняття пробної конфігурації. Після генерації пробної конфігурації обчислюється її відносна

імовірність. Якщо $\rho_n < \rho_m$ і $\omega_{mn} < 1$, розігрується випадкова величина *rand*, яка рівномірно розподілена в інтервалі від 0 до 1. У випадку $\text{rand} < \omega_{mn}$ ми приймаємо пробну конфігурацію. Інакше, в якості нової приймається початкова конфігурація. Зрозуміло, що для розігрування випадкової величини, нам необхідно мати якісний генератор випадкових чисел, який забезпечує рівномірність розподілу. Інакше результати моделювання будуть спотворені. Якщо $\rho_n \geq \rho_m$, то $\omega_{mn} = 1$ і пробна конфігурація зразу приймається в якості нової. Коротко це можна сказати, що прийняття пробної конфігурації здійснюється з імовірністю:

$$\omega_{mn} = \min \left(1, \frac{\rho_n}{\rho_m} \right). \quad (2.79)$$

Залишається ще додати, що усі отримані результати стосуються лише ергодичних ланцюгів. Якщо якісь стани слабко пов'язані один з одним у цьому сенсі, тоді в ході моделювання ми можемо досягнути швидкої збіжності, проте оцінка шуканої величини буде далекою від істини, оскільки будуть генеруватися конфігурації лише в одній деякій обмеженій частині конфігураційного простору. За скінченний час моделювання траєкторія ніколи не вийде з цієї області і, як результат, ми не наберемо репрезентативну вибірку. Такі ситуації іноді називають “критичним сповільненням” і вони потребують особливої уваги. Так, вони часто зустрічаються при моделюванні фазових переходів, гетерофазних систем або звичайних рідин при дуже високих густинах.

Контрольні питання

1. У чому полягає ідея методу Монте-Карло?
2. Що таке ергодична система? У чому важливість ергодичності при обчисленні середніх значень динамічних величин?
3. Що означає “критичне сповільнення”? В яких ситуаціях воно

виникає?

4. Як визначається марківський ланцюг?
5. Запишіть матрицю переходу для системи, яка може перебувати у двох станах, ймовірність переходу за один крок з першого стану у другий дорівнює 0.27, а з другого у перший - 0.35?
6. Якщо початковий розподіл задається рядком $[0.5, 0.5]$, а матриця переходу така сама як і попередньому питанні, то чому дорівнює розподіл після 10 кроків? Чому дорівнює граничний розподіл?
7. Дайте означення стохастичній матриці?
8. Що таке умова детальної рівноваги?
9. Що таке основна матриця марківського ланцюга?
10. Опишіть процедуру генерації випадкових блукань у конфігураційному просторі в методі Монте-Карло.
11. Як визначається ймовірність прийняття нової конфігурації в алгоритмі Метрополіса?

Література

- [1] І.І.Адаменко, Л.А.Булавін. *Фізика рідин та рідинних систем*. К.: АСМІ, 2006.
- [2] Д.А.Гаврюшенко, Л.А.Булавін, В.М.Сисоєв *Молекулярна фізика: Підручник*. К.: Знання, 2006.
- [3] І.І.Адаменко, Л.А.Булавін, Г.М.Вербінська, Д.А.Гаврюшенко, Ю.Ф.Забашта. *Основи реології. Лабораторний практикум для студентів фізичного факультету зі спеціалізації “Молекулярна фізика”*. К.: ВПЦ “Київський університет”, 2001.
- [4] Л.А.Булавін, І.І.Адаменко, А.В.Олейнікова, Чолпан П.П., Сперкач В.С., Гаркуша Л.М., Кузовков Ю.Г., Ткаченко О.А. *Експериментальні методи дослідження фізичних властивостей рідин та фазових перетворень в них: Конспект лекцій для студентів фізичного факультету*. К.: РВЦ “Київський університет”, 1997.
- [5] С.М.Єжов. *Методи обчислень: Навчальний посібник*. К.: ВПЦ “Київський університет”, 2001.
- [6] M.P.Allen, D.J.Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Clarendon Press Oxford, 1991.
- [7] D.Frenkel, B.Smit. *Understanding molecular simulation: From algorithms to applications*. Academic Press, 2002.
- [8] *Equations of state fluids and fluid mixtures. Part I. Experimental thermodynamics. Volume V*. Edited by J.V.Sengers, R.F.Kayser, C.J.Peters and H.J.White, Jr. Elsevier, 2000.
- [9] *Measurement of the thermodynamic properties of single phases. Experimental thermodynamics. Volume VI*. Edited by A.R.H.Goodwin, K.N.Marsch, W.A.Wakeham. Elsevier, 2003.

- [10] *Volume properties: liquids, solutions and vapours* Edited by E.Willhelm and T.Letcher. The Royal Society of Chemistry , 2015.
- [11] U.Kaatze, F.Eggers, K.Lautscham. *Ultrasonic velocity measurements in liquids with high resolution - techniques, selected applications and perspectives*. Meas. Sci. Technol. Volume 19. 062001, 2008.
- [12] A.Grigoriev, T.Kleshchonok, I.Markov, L.Bulavin. *Monte-Carlo determination of adiabatic compressibility of hard spheres*. Mol.Sim. Volume 46. Number 12 2020.

Предметний покажчик

RATTLE алгоритм, 87

SHAKE алгоритм, 87

адіабатична стисливість, 22, 69

акустична база, 25

акустична дифракційна ґратка,
35

алгоритм Верле координатний,
85

алгоритм Верле швидкісний, 85

алгоритм Метрополіса, 92

ансамбль Рея, 63

ансамбль Хілла, 63

ансамбль великий канонічний, 63

ансамбль канонічний, 62

ансамбль мікроканонічний, 62

ансамбль ізобарично-
ізоентальпійний, 63

ансамбль ізобарично-
ізотермічний, 62

ареометр, 5

вібраційний густиномір, 16

віріал внутрішніх сил, 65

густиномір з магнітним підвішу-
ванням одного важка, 9

гідростатичне зважування, 8

гіпервіріал внутрішніх сил, 68

детальної рівноваги умова, 91

екстраполяція Річардсона, 45

коефіцієнт магнітного зв'язку, 12

коефіцієнт теплового розширен-
ня, 39

кільцевий метод, 26

кінетична температура, 67

марківський ланцюг, 89

матриця переходу, 90

метод регуляризації за кроком,
51

непереборна похибка, 50

основна матриця марківського
ланцюга, 92

п'єзометричний метод, 14

передавальна функція, 30

періодичні граничні умови, 74

похибка апроксимації, 42

правило найближчої копії, 76

пік Релея, 35

піки Бріллюена, 35

пікнометр, 13

радіус обрізання, 76

розсіяння Мандельштама-
Бріллюена, 35

рівняння Редліха-Квонга, 55

рівняння Ахундова-Мамедова,
59

рівняння Берча-Марнегхена, 58

рівняння Ван-дер-Ваальса, 55

рівняння Пенга-Робертсона, 56

рівняння Тейта - Марнегхена, 58

рівняння Тейта - Таммана, [57](#)
рівняння Хадлестона, [58](#)
рівняння стану калоричне, [39](#)
рівняння стану термічне, [39](#)
стохастична матриця, [90](#)
стробування, [24](#)
термодинамічна функція відгу-
ку, [39](#)
фактор ацентричності, [56](#)
флотаційний метод, [7](#)
ізотермічна стисливість, [39](#), [67](#)