

Научная статья
УДК 536:536.04.032:536.42
DOI 10.18101/2306-2363-2025-4-14-19

Расчет изохорной теплоемкости аргона от газовой до твердой фазы методом молекулярной динамики

© Герман Евгений Иванович
кандидат технических наук, старший преподаватель,
net-admin@list.ru

© Цыдыпов Шулун Балдоржиевич
доктор технических наук, доцент,
shulun@bsu.ru

© Емельянов Григорий Вячеславович
аспирант,
n3verlucky@gmail.com

Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова
Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

Аннотация. Методом молекулярной динамики рассчитана температурная зависимость изохорной теплоемкости аргона от газовой до твердой фазы при постоянной плотности 109,4 кг/м³ и скорости охлаждения 10⁹ К/с. Изохорная теплоемкость аргона C_v рассчитывается по угловым коэффициентам (dE/dT) отрезков линий при дискретной аппроксимации зависимости внутренней энергии аргона от температуры с шагом 5 К.

На графиках температурной зависимости изохорной теплоемкости системы частиц аргона наблюдаются характерные скачки, соответствующие фазовым переходам «газ — жидкость» и «жидкость — твердое тело». Обнаружено, что в твердой фазе аргона с понижением температуры наблюдается уменьшение производной dC_v/dT , что связано с образованием кластеров частиц и макропустот в структуре аргона.

Ключевые слова: аргон, газ, жидкость, твердое тело, изохорная теплоемкость, кластеры, метод молекулярной динамики, численный эксперимент.

Для цитирования

Герман Е. И., Цыдыпов Ш. Б., Емельянов Г. В. Расчет изохорной теплоемкости аргона от газовой до твердой фазы методом молекулярной динамики // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. 2025. Вып. 4. С. 14–19.

Методы численного эксперимента динамического типа (методы молекулярной динамики и Монте-Карло) в классических системах частиц позволяют отслеживать микросостояния системы (координаты, скорости, ускорения отдельных частиц), суммирование и усреднение по времени которых отражают основные макроскопические параметры — давление, плотность и температуру. Знание о взаимозависимости последних макроскопических величин позволяет рассчитать в ходе численного эксперимента основные термодинамические параметры испытуемых систем в различных фазовых состояниях [1].

В данной работе в качестве объекта исследования методом молекулярной динамики выбран аргон как вещество с простым сферически симметричным потенциалом взаимодействия его атомов, требующее вычислительного времени гораздо меньше, чем вещества с более сложным взаимодействием его частиц. С другой стороны, аргон широко используется в энергетике и технике для создания защитной теплоизоляции как инертный газ с низкой теплопроводностью, не вступающий в химические реакции даже при высоких температурах. Исследование взаимозависимости давления, плотности и температуры, т. е. термического уравнения состояния, а также их связь с энергетическими величинами легче отслеживать на моделях простых веществ, таких как инертные газы.

В качестве теплоизоляции инертные газы могут находиться в условиях с постоянным объемом. Поэтому представляется интересным проследить температурную зависимость изохорной теплоемкости аргона от газовой до твердых фаз при различных давлениях.

Из-за ограниченных по скорости вычислений и возможностей современных компьютеров численными методами исследуются системы, состоящие из числа частиц порядка 10^3 . Это число частиц во много раз меньше, чем в моле вещества в реальных теплофизических экспериментах. По этой причине в этих системах отсутствуют флуктуации плотности частиц, импульса и других величин. Эти недостатки успешно преодолеваются в методе молекулярной динамики использования периодических граничных условий для того, чтобы ограниченное вычислительной мощностью число частиц порядка 10^3 достаточно точно отражало поведение всей большой системы в равновесных состояниях.

Классическая молекулярная динамика позволяет моделировать микроканонический ансамбль системы с постоянными значениями объема V , числа частиц N и энергии E . В процессе моделирования такой системы можно наблюдать и фиксировать флуктуации температуры. По этим данным можно вычислить средний квадрат температуры $\langle T^2 \rangle$, а также квадрат средней температуры $\langle T \rangle^2$ и найти теплоемкость системы при постоянном объеме C_V с помощью следующего выражения [2]:

$$\frac{\langle T^2 \rangle - \langle T \rangle^2}{\langle T \rangle^2} = \frac{3}{2N} \left(1 - \frac{3kN}{2C_V} \right), \quad (1)$$

здесь k — постоянная Больцмана.

Алгоритм классической молекулярной динамики достаточно легко модифицировать для моделирования процессов изохорного охлаждения или нагрева [2], что позволило нам в процессе численного моделирования получать изохоры внутренней энергии системы частиц аргона E от газовой до твердой фазы (рис. 1). Справа приведен участок графика в увеличенном виде с линией тренда, полученной методом наименьших квадратов и уравнением этой линии, где угловой коэффициент 0,4114 равен $C_V = dE/dT$.

По полученной температурной зависимости внутренней энергии системы частиц аргона (рис. 1) вычислялась его теплоемкость C_V :

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V. \quad (2)$$

Значение теплоемкости согласно выражению (2) определялось как тангенс угла наклона отрезков прямой на дискретных участках изменения температуры в 5 К. Для вычисления углового коэффициента для каждого отрезка производилась линейная аппроксимация зависимости E от T методом наименьших квадратов. Значение теплоемкости для каждого отрезка прямой определялось как его угловой коэффициент и относилось к средней на отрезке температуре (рис. 1).

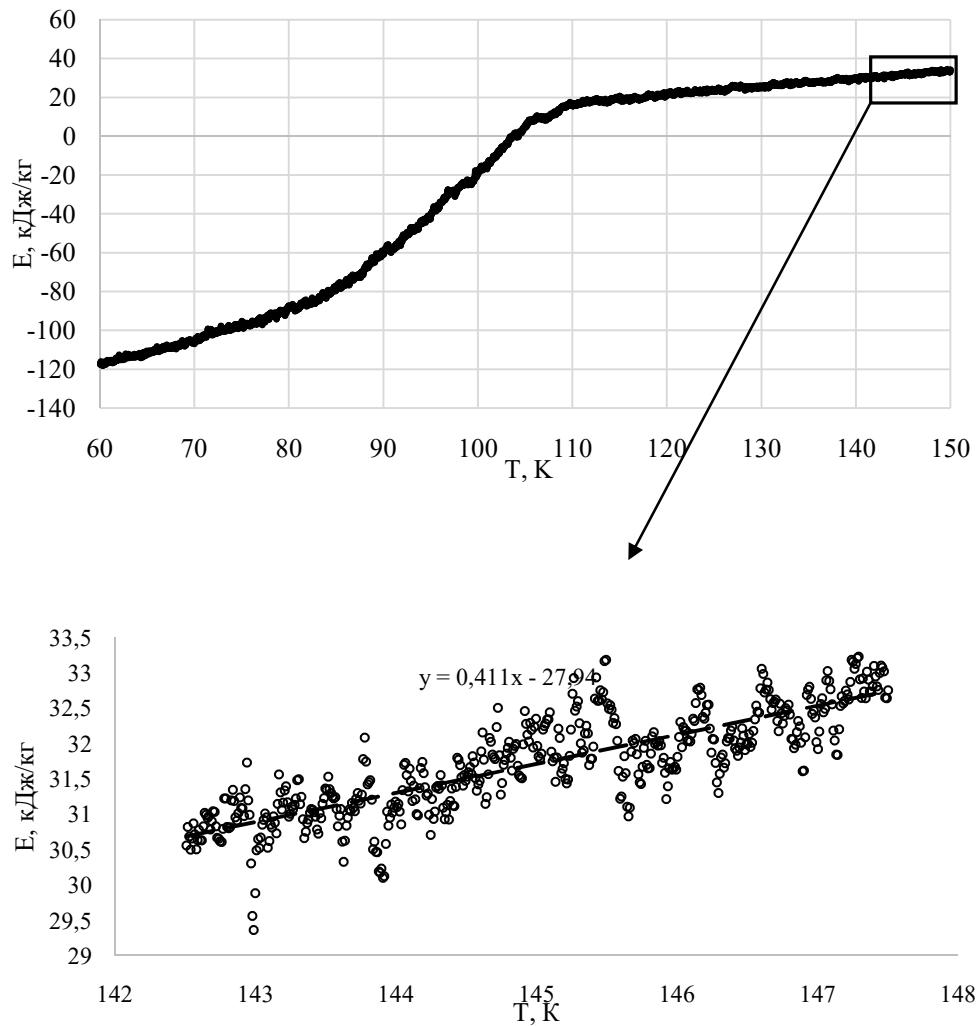


Рис. 1. Зависимость внутренней энергии аргона от температуры, полученная при моделировании методом молекулярной динамики [2] при плотности $109,4 \text{ кг}/\text{м}^3$ и скорости охлаждения $10^9 \text{ К}/\text{с}$

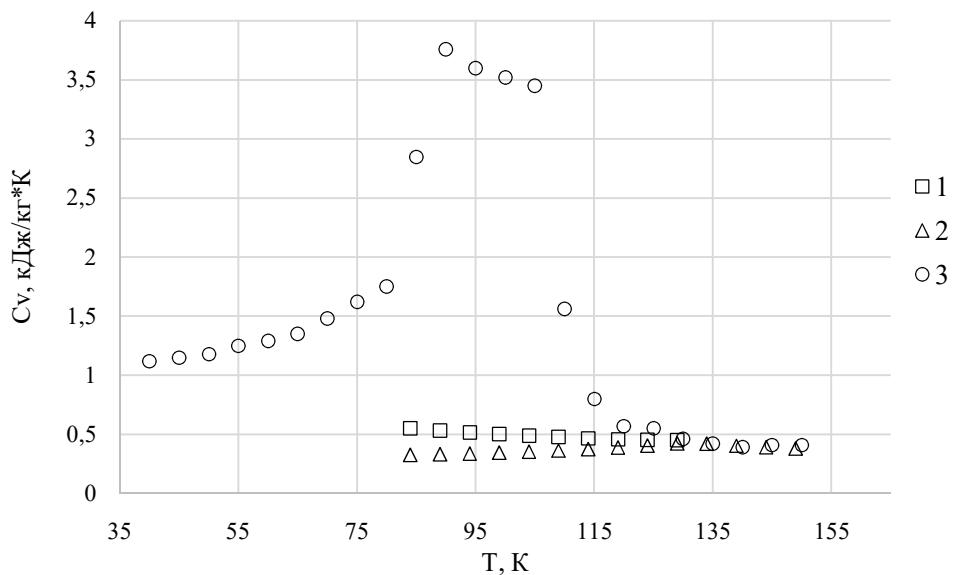


Рис. 2. Температурная зависимость изохорной теплоемкости C_V аргона при охлаждении со скоростью 10^9 К/с и плотности $109,4$ кг/м 3 : 1 — в жидком состоянии [3]; 2 — в газообразном состоянии [3]; 3 — данные наших численных расчетов

Так, например, на правой части рисунка 1 приведена увеличенная часть графика в интервале температур T от 142 до 148 К и внутренней энергии E от 29 до 33,5 кДж/кг. Из уравнения отрезка прямой линии тренда, приведенного на этом рисунке 2, видно, что теплоемкость C_V аргона в данных условиях равна 0,4114 кДж/(кг·К), что превышает теплоемкость аргона как одноатомного идеального газа при нормальных условиях, равную 0,3122 кДж/(кг·К), на 0,0992. При нормальных условиях (0 °С и 101325 Па) плотность аргона равна 1,7839 кг/м 3 .

Результаты наших расчетов изохорной теплоемкости аргона при охлаждении со скоростью 10^9 К/с приведены на рисунке 2 (плотность 109,4 кг/м 3 , при температуре 150 К давление в системе равно 4 МПа).

Как видно из рисунков 1 и 2, при охлаждении системы частиц аргона наблюдаются характерные скачки в динамике теплоемкости, соответствующие фазовым переходам газ — жидкость и жидкость — твердое тело. На участке от 150 до 110 К наблюдается зависимость, соответствующая газовой фазе аргона, а на участке от 110 до 85 К теплоемкость испытывает скачок, что свойственно фазовому переходу. В данном случае это состояние интерпретируется нами как двухфазная область «перенасыщенный пар + жидкость». Ниже 85 К аргон переходит в твердую фазу. На кривой температурной зависимости теплоемкости C_V аргона в твердой фазе наблюдается заметное уменьшение углового коэффициента dC_V / dT с уменьшением температуры.

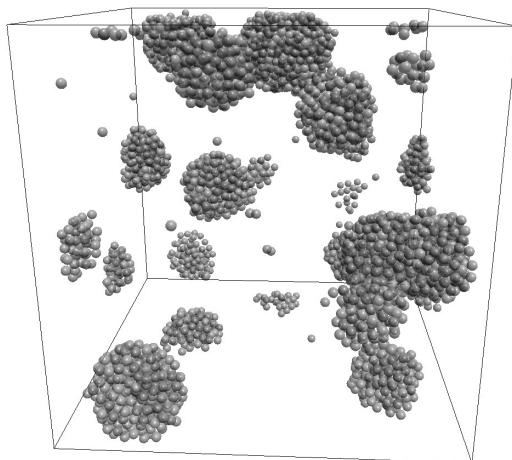


Рис. 3. Конфигурация частиц аргона, образованная при изохорном охлаждении со скоростью 10^9 К/с

По-видимому, этот факт связан с образованием (рис. 3) кластеров частиц аргона с пустотами относительно больших размеров по сравнению с межатомными расстояниями [4]. Это образование кластеров обусловлено тем, что увеличение плотности твердого аргона, вызванное понижением температуры и соответственно уменьшением межатомных расстояний при неизменном объеме предоставленного системе частиц, приводит к образованию значительных пустот [5], как показано на рисунке 3.

Литература

1. Саркисов Г. Н. Молекулярные функции распределения стабильных, метастабильных и аморфных классических моделей // УФН. 2002. Т. 172, № 6. С. 647–669. Текст: непосредственный.
2. Герман Е. И. Теплофизические свойства и структурные характеристики аргона в условиях термобарического воздействия по данным компьютерных экспериментов: автореферат докторской диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Улан-Удэ, 2023. 24 с.: ил. Текст: непосредственный.
3. Alder B. J., Wainwright T. E. Studies in Molecular Dynamics. *Phys. rev.* 1970; 1: 18–21.
4. Бугаев В. Ю., Рабинович В. А. О методах расчета термодинамических свойств жидкостей в молекулярно-динамических экспериментах // ТВТ. 1983. Т. 21, № 5. С. 871–877. Текст: непосредственный.
5. Цыдыпов Ш. Б., Сандитов Д. С. Критерий стеклования жидкостей в модели возбужденных атомов // ЖФХ. 2004. Т. 78, № 5. С. 906. Текст: непосредственный.

Статья поступила в редакцию 04.12.2025; одобрена после рецензирования 09.12.2025; принята к публикации 10.12.2025.

Calculation of the Isochoric Heat Capacity of Argon from the Gas
to the Solid Phase Using the Molecular Dynamics Method

Evgenii I. German
Cand. Sci. (Technology), Senior Lecturer
net-admin@list.ru

Shulun B. Tsydypov
Cand. Sci. (Technology), A/Prof.
shulun@bsu.ru

Grigorii V. Emelyanov
Research Assistant
n3verlucky@gmail.com

Dorzh Banzarov Buryat State University
24a Smolina St., 670000 Ulan-Ude, Russia

Abstract. Using the molecular dynamics method, the temperature dependence of the isochoric heat capacity of argon was calculated from the gas phase to the solid phase at a constant density of 109.4 kg/m³ and a cooling rate of 10⁹ K/s. The isochoric heat capacity of argon, C_v, is determined from the slopes (dE/dT) of line segments obtained by discrete approximation of the internal-energy temperature dependence, using a temperature increment of 5 K. The temperature-dependent plots of the isochoric heat capacity of the argon particle system show characteristic jumps corresponding to the *gas–liquid* and *liquid–solid* phase transitions. It was observed that, in the solid phase of argon, decreasing temperature leads to a reduction in the derivative dC_v/dT, which is associated with the formation of particle clusters and macroscopic voids in the argon structure.

Keywords: argon, gas, liquid, solid, isochoric heat capacity, clusters, molecular dynamics method, numerical experiment.

For citation

German E. I. Tsydypov Sh. B. Emelyanov G. V. Calculation of the Isochoric Heat Capacity of Argon from the Gas to the Solid Phase Using the Molecular Dynamics Method. *Bulletin of Buryat State University. Chemistry. Physics.* 2025; 4: 14–19 (in Russ).

The article was submitted 04.12.2025; approved after reviewing 09.12.2025; accepted for publication 10.12.2025.