

УДК 539.196+536.758

ФРР ЖИДКОСТИ ТВЕРДЫХ СФЕР ДЛЯ ОБЛАСТИ БЛИЖАЙШИХ СОСЕДЕЙ

© 2007 Ю.Т. Павлюхин*

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 21 февраля 2007 г.*

Аппроксимацией результатов моделирования методом Монте-Карло жидкости твердых сфер получено выражение для ФРР как функции двух переменных: расстояния r и коэффициента заполнения η . Среднеквадратичная точность приведенных выражений порядка $\pm 0,0002$ ($1 \leq r \leq 1,5$, $0 \leq \eta \leq 0,5$). Предложен метод непрерывного продолжения ФРР в область $r < 1$, обеспечивающий непрерывность первой и второй производной ФРР в точке $r = 1$. Анализ задачи определения диаметра твердой сферы в теории WCA простых жидкостей показывает, что предложенное выражение позволяет относительно просто рассчитывать диаметр твердых сфер прямым путем без упрощающих приближений.

Ключевые слова: жидкость твердых сфер, ФРР жидкости твердых сфер, теория WCA простых жидкостей.

ВВЕДЕНИЕ

Под простой жидкостью принято понимать систему одинаковых классических частиц с центрально-симметричным потенциалом взаимодействия [1]. В теории WCA (Weeks, Chandler, Andersen) простых жидкостей [2–4] используется предположение, что отталкивающая часть потенциала резко возрастает при сближении частиц. Это позволяет часть потенциала взаимодействия заменить потенциалом твердых сфер (HS). Важно, что это свойство соответствует реальным потенциалам межчастичного взаимодействия. На практике это нашло выражение в кристаллохимических системах металлических, ионных и ковалентных радиусов атомов и ионов. Типичным примером такого потенциала является модельный потенциал взаимодействия Леннард-Джонса.

В теории WCA исходный потенциал представляется в виде суммы потенциала HS и возмущения к нему. Поэтому возникает вопрос: насколько обосновано использование теории возмущений для потенциалов типа Леннард-Джонса? Этот вопрос является принципиальным для всей WCA теории. Дело в том, что нулевой порядок теории возмущений — это флюидная фаза жидкости HS. Поэтому учет потенциала притяжения принципиально изменяет свойства системы, так как становится возможным появление двух фаз — жидкой и газообразной. Поэтому, по физическим соображениям, возмущение в системе не является малым. Расчеты это подтверждают [4–8]: вклад в свободную энергию Гельмгольца от возмущения уже в первом порядке, по модулю, порядка вклада от нулевого порядка. Более того, обычный критерий термодинамической теории возмущений — требование малости отнесенной к одной частице энергии возмущений по сравнению с температурой [9, стр. 114] здесь не имеет места. Парадоксальность ситуации заключается в том, что конкретные расчеты дают удивительно хорошие результаты для потенциала Леннард-Джонса уже в первом порядке теории возмущений [4–8]. Поэтому анализ такой ситуации стандартно сводится к оценке следующих членов разложения в термодинамической теории возмущений [4, 10].

* E-mail: pav@solid.nsk.su

Сравнение вкладов четырех порядков теории возмущений в избыточную свободную энергию Гельмгольца (f_{sw}) простой жидкости с потенциалом взаимодействия твердая сфера плюс прямоугольная яма в зависимости от коэффициента заполнения η при $\varepsilon = -0,8$ (по данным работы [11])

η	βf_{HS}	$\varepsilon \Delta_1$	$-\varepsilon^2 \Delta_2$	$\varepsilon^3 \Delta_3$	$-\varepsilon^4 \Delta_4$	βf_{sw}
0,05	0,213	-0,406	-0,120	-0,027	-0,009	-0,350
0,10	0,457	-0,866	-0,183	-0,038	-0,013	-0,644
0,15	0,737	-1,377	-0,205	-0,039	-0,013	-0,895
0,20	1,063	-1,932	-0,204	-0,030	-0,009	-1,111
0,25	1,446	-2,518	-0,198	-0,018	-0,005	-1,293
0,30	1,901	-3,118	-0,196	-0,007	0,002	-1,423
0,35	2,448	-3,709	-0,197	-0,002	0,000	-1,459
0,40	3,118	-4,265	-0,190	0,002	0,001	-1,334
0,45	3,951	-4,756	-0,167	0,005	-0,001	-0,969
0,50	5,010	-5,155	-0,133	0,005	0,004	-0,270

В работах [11, 12] численным моделированием получен ряд теории возмущений для жидкости с SW потенциалом взаимодействия (твердая сфера плюс прямоугольная яма) до четвертого порядка включительно. В расчетах использован метод дискретного представления Баркера и Хендерсона [13, 14], который является удобной альтернативой стандартной теории возмущений [2, 3, 14, 15]. Для SW потенциала с шириной прямоугольной ямы λ и глубиной U (для притяжения $U < 0$) свободная энергия Гельмгольца f_{sw} , отнесенная к одной частице, определяется следующим рядом теории возмущений

$$\beta f_{sw} = \beta f_{HS} + \varepsilon \Delta_1 - \varepsilon^2 \Delta_2 + \varepsilon^3 \Delta_3 - \varepsilon^4 \Delta_4 + \dots \quad (1)$$

Здесь f_{sw} — свободная энергия Гельмгольца жидкости HS; $\beta = 1/T$ — обратная температура и $\varepsilon = \beta U$ (Δ_{1-4} — коэффициенты разложения). Для $\varepsilon = -0,8$ (критическая температура для $\lambda = 1,5$ [10]) численные результаты для (1) приведены в таблице. Эти данные демонстрируют, насколько велик первый член разложения по сравнению с последующими порядками теории возмущений. Собственно, это обстоятельство и объясняет успех теории WCA как теории первого порядка по возмущению.

Численные результаты убедительны, но причину такой ситуации, насколько нам известно, специально не анализировали. Анализ природы получающегося ряда теории возмущений показывает, что член в выражении (1), по форме совпадающий с первым порядком теории возмущений, является точным [12]. Эта величина представляет собой среднюю энергию взаимодействия между частицами, вызванную возмущением в исходной жидкости HS, которую можно точно выделить из статистической суммы. Это не очевидно для стандартной формы теории возмущений [2, 3, 9, 14, 15], но является простым следствием метода дискретного представления Баркера и Хендерсона [13, 14]. В этом случае собственно теория возмущений будет начинаться с члена второго порядка малости по потенциалу взаимодействия. Но этот член относительно мал, и ряд теории возмущений хорошо сходится [10—14] (см. таблицу). Более того, в [11] особо подчеркивалось, что для плотных жидкостей члены выше второго порядка в (1) малы, и ими можно пренебречь (таблица это демонстрирует). Отметим также, что второй порядок теории возмущений дает важную величину по сравнению с обычной теорией WCA — поправку к ФРП [12, 14, 16]. Из физических соображений можно полагать, что подобная ситуация должна реализоваться не только для SW потенциала, но и для потенциалов типа Леннард-Джонса.

Реализация методов теории WCA для описания структуры и термодинамики простых жидкостей необходимым этапом имеет сравнение полученных результатов с данными моделирования систем с потенциалами взаимодействия типа Леннард-Джонса. Однако главной областью применения полученных результатов является использование их в теории функционала плотности неоднородных классических жидкостей [17—19]. Поэтому главным требованием к раз-

рабатываемым подходам и методам расчета является обеспечение физически корректного описания и точности проводимых расчетов. Так, основные рассчитываемые величины в теории WCA — ФРП и свободная энергия Гельмгольца — должны быть внутренне согласованы. В первую очередь, это относится к получаемому из них уравнению состояния и внутренней энергии. Решать подобные задачи можно тогда, когда будет обеспечена необходимая точность проводимых расчетов.

Центральным моментом WCA теории является определение диаметра HS. Этот параметр определяет коэффициент заполнения η и, как это следует из таблицы, существенно влияет на величину первого и второго члена в (1). Поэтому как к исходным данным, так и к математической процедуре его определения предъявляются повышенные требования по точности. Особенность методов его определения заключается в том, что достаточно знать ФРП жидкости HS в узкой области расстояний: $1 \leq r \leq 1,5$ [4—8], а затем корректно продолжать ФРП для $r < 1$. Такая специфика задачи позволяет отказаться от достаточно громоздкой схемы расчета ФРП, предложенной в [20] для $1 \leq r \leq \infty$, а реализовать существенно более простую, и что важно, более точную процедуру. Поэтому в настоящей работе ставится целью:

— аппроксимацией данных численного моделирования жидкости HS получить аналитическое выражение ФРП как функции двух переменных — r и η в области $1 \leq r \leq 1,5$ и $0 \leq \eta \leq 0,50$, обеспечивающее высокую степень точности;

— дать метод аналитического продолжения ФРП в область $r < 1$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИАМЕТРА HS В WCA ТЕОРИИ ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Для потенциала Леннард-Джонса $U_{LJ}(r)$ имеем следующие соотношения его параметров:

$$U_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]; \quad U_{LJ}(\sigma) = 0; \quad \min[U_{LJ}(r)] = -\varepsilon; \quad r_{\min} = 2^{1/6} \sigma \approx 1,12\sigma. \quad (2)$$

Далее под потенциалами $U(r)$ мы будем понимать потенциалы такого вида с быстро возрастающим отталкиванием при сближении частиц. Для этих потенциалов типично относительно малое расстояние между нулевым его значением и минимумом (для (2) это $\approx 0,12\sigma$). Стандартная процедура в теории WCA — разбиение потенциала на две части [4]:

$$U(r) = V(r) + W(r); \quad V(r) = \begin{cases} U(r) - U(r_{\min}), & r \leq r_{\min}; \\ 0, & r > r_{\min}; \end{cases} \quad W(r) = \begin{cases} U(r_{\min}), & r \leq r_{\min}; \\ U(r), & r > r_{\min}. \end{cases} \quad (3)$$

Здесь $V(r)$ — отталкивание и $W(r)$ — притяжение. Потенциал $V(r)$ всегда положительный и резко возрастает при сближении частиц. Основная идея WCA теории — замена этого потенциала потенциалом HS, для чего необходимо определить диаметр HS — d_{HS} . Вторая часть потенциала $W(r)$ учитывается по теории возмущений [2—4]. Поэтому возникает важный вопрос: как оптимизировать выбор диаметра HS?

Как отмечалось выше, определение диаметра HS является процедурой, к которой предъявляются повышенные требования по точности. Более того, замена реальной системы жидкостью HS ограничена и физическими требованиями. Так, если при определенной плотности и температуре система кристаллизуется, то и соответствующая жидкость HS должна переходить в кристалл. По этой причине были высказаны существенные замечания к первоначальной формулировке теории [2—4] при анализе систем с потенциалом отталкивания [21]. Возможные пути улучшения были предложены в [5—8]. В процедурах определения диаметра HS используются не g -функции распределения (или ФРП), а близко связанные с ними y -функции, которые можно определить через функциональные производные свободной энергии F_U жидкости с потенциалом взаимодействия $U(r)$ ($\rho = N/V$ — плотность, N — число частиц и V — объем системы):

$$y(U; 1, 2) = -\frac{2}{\rho^2} \frac{\delta \beta F_U}{\delta \Phi(U; 1, 2)}; \quad \Phi(U; 1, 2) = \exp[-\beta U(1, 2)]; \quad g(U; 1, 2) = \Phi(1, 2) y(U; 1, 2). \quad (4)$$

Здесь цифры в аргументах функций означают векторы координат частиц. Тогда функция радиального распределения $g(U; r)$ и соответствующая функция $y(U; r)$ будут равны:

$$g(U; r) = \frac{1}{V} \int g(U; 1, 2) d1; \quad y(U; r) = \Phi^{-1}(U; r) g(U; r). \quad (5)$$

Для жидкости HS множитель $\Phi^{-1}(U_{HS}; r)$ в (5) означает непрерывное продолжение $g(U_{HS}; r)$ в область $r < 1$. В первоначальном варианте теории условием выбора d_{HS} является требование, чтобы в первом порядке теории возмущений вклад в свободную энергию от разницы между потенциалом $V(r)$ и потенциалом твердых сфер $U_{HS}(r)$ был равен нулю [2—4]:

$$\int g(HS; r) [\Phi(V; r) \Phi^{-1}(U_{HS}; r) - 1] r^2 dr \equiv \int y(HS; r) [\Phi(V; r) - \Phi(U_{HS}; r)] r^2 dr = 0. \quad (6)$$

Отметим, что исходное выражение в (6) — это первый член, который возникает из-за потенциала возмущения $V(r) - U_{HS}(r)$ при разложении в статистической сумме исходных величин $\Phi(V; r)$ [15, 2, 3, 14]. В этом случае выражение для ФПП жидкости с потенциалом взаимодействия $V(r)$ (или "reference system" [4]) примет вид:

$$g(V; r) = \exp[-\beta V(r)] y(HS; r); \quad y(V; r) = y(HS; r). \quad (7)$$

Для первого порядка теории возмущений выражение (7) является ФПП жидкости с исходным потенциалом $U(r)$. Избыточная свободная энергии Гельмгольца определяется первым порядком теории возмущений:

$$\beta F_U = \beta F_{HS}(\eta) + \frac{N\beta\rho}{2} \int_0^\infty \exp[-\beta V(r)] y(HS; r) W(r) 4\pi r^2 dr; \quad \eta = \frac{\pi}{6} \rho d_{HS}^3. \quad (8)$$

Однако оказалось, что выражение (6) дает завышенные значения d_{HS} по сравнению с результатами моделирования [21].

Результаты расчетов удалось заметно улучшить, используя другую процедуру выделения части потенциала, которая собственно и определяет "эффект твердой сферы" [5]. Для этого разбиение потенциала (3) записывается в виде:

$$U(r) = V(r) + W(r); \quad V(r) = \begin{cases} U(r) - U(r_b), & r \leq r_b; \\ 0, & r > r_b; \end{cases} \quad W(r) = \begin{cases} U(r_b), & r \leq r_b; \\ U(r), & r > r_b, \end{cases} \quad (9)$$

где значение "отсечки" потенциала r_b предложено выбирать из условия, чтобы свободная энергия Гельмгольца (8) была "нечувствительна" к выбору r_b ($r_b \leq r_{\min}$). Иными словами, по этому параметру свободная энергия должна иметь минимум. Корректность этого подхода определяется точностью выражения (8), но, к сожалению, (8) не содержит высшие порядки теории возмущений, а ими нельзя пренебрегать (см. таблицу).

Известны и другие схемы выделения потенциала мягких сфер. Так, для потенциала Леннарда-Джонса предлагалось использовать потенциал отталкивания 12-й степени [6] в качестве "reference system" ($m = 12$):

$$V_m(r) = 4\epsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m. \quad (10)$$

Однако в этом случае теряется универсальность теории WCA простых жидкостей. Для других потенциалов такой выбор "reference system" не представляется оптимальным.

В литературе предлагается отличный от (6) выбор эффективного диаметра HS из уравнения [7]:

$$\int [\Phi(V; r) - \Phi(U_{HS}; r)] \frac{\partial y(HS; r)}{\partial d_{HS}} r^2 dr = 0. \quad (11)$$

В основе (11) лежат приближенные соотношения для ФПП в гиперцентровом приближении [7]. Однако этот метод вносит в конечные результаты трудно оцениваемую погрешность из-за используемых приближений.

Наиболее удачный подход к выбору диаметра HS был предложен в работе [8]. Для этого была модифицирована схема разбиения потенциала (9):

$$U(r) = V(r) + W(r);$$

$$V(r) = \begin{cases} U(r) - U(r_b) - U'(r_b)(r - r_b), & r \leq r_b; \\ 0, & r > r_b; \end{cases} \quad W(r) = \begin{cases} U(r_b) + U'(r_b)(r - r_b), & r \leq r_b; \\ U(r), & r > r_b, \end{cases} \quad (12)$$

где параметр r_b выбирался из соотношения

$$r_b = \min(a_{\text{FCC}}, r_{\text{min}}); a_{\text{FCC}} = \sqrt[3]{\sqrt{2}/\rho}. \quad (13)$$

Здесь a_{FCC} — расстояние между ближайшими соседями для гранцентрированного кубического кристалла с плотностью ρ . Уравнение для определения d_{HS} прежнее — (6). В работе [8] кроме соотношений (12) анализируются еще четыре подобных варианта.

Согласно таблице, второй порядок теории возмущений вносит заметный вклад в величину свободной энергии. Отметим, что для потенциала Леннард-Джонса эти поправки сильно зависят от метода определения диаметра HS [4]. Поэтому следует ожидать, что схема (12), (13) выделения потенциала "reference system", которая демонстрирует высокую точность конечных результатов (см. [8]), должна содержать систематическую неточность, которая компенсирует недостатки теории возмущений первого порядка. Вероятно, успех использования (12), (13) в [8] объясняется удачным подбором параметров. В этой связи отметим, что выбор важного параметра r_b в (13) носит феноменологический характер.

Можно предложить следующий подход для определения r_b . Эффект "твердой сферы" возникает, когда частицы начинают сближаться от среднего расстояния a_B , которое они имеют в жидкости данной плотности. Две сталкивающиеся частицы, изначально находящиеся на расстоянии a_B , уже взаимодействуют с энергией $U(a_B)$. Поэтому при их сближении, фактически, "работает" потенциал $U(r) - U(a_B)$, а не просто $U(r)$. То есть значение потенциала $U(a_B)$ — это просто уровень отсчета для межчастичных потенциалов взаимодействия в плотной жидкости. Оценить расстояние a_B можно из соотношения $\pi/6\rho a_B^3 \approx \eta_B = 0,637$, где η_B — число Бернала (коэффициент заполнения случайной плотной упаковки HS). Тогда вместо (13) имеем следующие соотношения:

$$r_b = \min(a_B, r_{\text{min}}); a_B = \sqrt[3]{6\eta_B/\pi\rho}. \quad (14)$$

Далее следует использовать схему разбиения потенциала (9) и уравнение для определения диаметра HS в форме (6).

Для использования соотношений (6) или (11) при определении диаметра HS необходимо знание ФРР. Как отмечалось выше, эта процедура определяет две большие величины в правой части соотношения (8), имеющие разные знаки. Поэтому к точности определения ФРР жидкости HS предъявляются повышенные требования. Единственным методом оценки *ab initio* ФРР жидкости HS является подход, предложенный авторами [4] для WCA теории в ее первоначальной формулировке. Однако этот метод обладает рядом недостатков:

I. В его основе лежит ФРР, получаемая из решения приближенного уравнения Перкуса—Йефика. Авторы [4] предлагают феноменологическую коррекцию этого решения. Однако результат такой процедуры — трудно оцениваемая по точности ФРР.

II. Предлагаемая процедура достаточно трудоемка. Поэтому авторы [4] предлагают приближенный метод определения d_{HS} , что, по нашему мнению, недопустимо.

В работе [20] путем подгонки с помощью МНК данных моделирования предложено аналитическое выражение для ФРР жидкости HS со среднеквадратичным отклонением порядка 0,001. В области больших плотностей достигнута точность в 20 раз лучше, чем это обеспечивает стандартная процедура в теории WCA [4]. Но предложенные в [20] выражения для ФРР достаточно громоздки, если их использовать при решении нелинейных уравнений (6) или (11). Однако задачу можно существенно упростить и одновременно повысить точность расчетов,

если учесть, что выделение потенциала "reference system" из исходного в (3), (9), (12) требует задания ФРП в (6) или (11) для расстояний $r \leq r_{\min}$ для (3) или $r \leq r_b$ для (9), (12) ($r_b \leq r_{\min}$). Поэтому для потенциалов типа Леннард-Джонса, как это следует из (2), определение функции $y(\text{HS}, r)$ в области $0 \leq r \leq 1,5d_{\text{HS}}$ вполне достаточно.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУНКЦИИ $y(\text{HS}; r)$ ПРИ $0 \leq r \leq 1,5$

Детали моделирования методом Монте-Карло жидкости HS приведены в [11]. Для каждого значения плотности усреднение велось, в среднем, по $60 \cdot 10^6$ системам, содержащим по 864 частицы. Таким образом, при моделировании ФРП было проанализировано положение порядка $5 \cdot 10^{10}$ частиц для каждой плотности, что обеспечило высокую точность моделирования ФРП.

Вириальное разложение ФРП по плотности традиционно записывается в виде:

$$g(r) = 1 + \rho g_1(r) + \rho^2 g_2(r) + \rho^3 g_3(r) + \dots \quad (15)$$

В теории оно определяется для всех значений $r > 0$, т.е. это, фактически, y -функция. Для жидкости HS первая функция в (15) тривиальна:

$$g_1(r) = \pi \left[\frac{r^3}{12} - r + \frac{4}{3} \right]; \quad 0 \leq r \leq 2, \quad g_1(r) = 0; \quad r > 2. \quad (16)$$

Для значений $r \geq 1$ функция $g_2(r)$ дана в работе [22], а для $r \leq 1$ — в [23]. Простыми преобразованиями можно показать, что для значений $0 \leq r < \sqrt{3}$ приведенные в этих работах выражения тождественно совпадают. Суммируя данные работ [22] и [23], получим:

$$\begin{aligned} g_2(r) &= 0; \quad r \geq 3 \\ g_2(r) &= \pi^2 \left[-\frac{r^6}{1260} + \frac{r^4}{20} - \frac{r^3}{6} - \frac{r^2}{4} + \frac{9r}{5} - \frac{9}{4} + \frac{27}{70r} \right]; \quad 2 \leq r \leq 3; \\ g_2(r) &= \pi^2 \left[\frac{r^6}{1260} - \frac{r^4}{20} + \frac{r^3}{6} + \frac{r^2}{4} - \frac{43r}{30} + \frac{47}{36} - \frac{9}{70r} \right] \equiv Q(r); \quad \sqrt{3} \leq r \leq 2; \\ g_2(r) &= Q(r) + \pi \left(-\frac{3r^4}{2} + \frac{41r^2}{3} \right) \frac{\sqrt{3-r^2}}{280} + \pi \left(-\frac{23r}{30} + \frac{36}{70r} \right) \arccos \left[\frac{r}{\sqrt{3(4-r^2)}} \right] + \\ &+ \pi \left(\frac{3r^6}{1120} - \frac{r^4}{30} + \frac{r^2}{4} \right) \arccos \left[\frac{r^2-2}{4-r^2} \right] + \pi \left(\frac{r}{15} - \frac{9}{70r} \right) \arccos \left[\frac{2}{3}r^2 - 1 \right]; \quad 0 \leq r < \sqrt{3}. \end{aligned} \quad (17)$$

Отсюда для $r = 1$ получаются значения функции, ее первой и второй производной:

$$\begin{aligned} g_2(r=1) &= \pi \frac{2707\pi + 438\sqrt{2} - 4131 \arccos(1/3)}{10080} \approx 1,258701, \\ g_2'(r=1) &= \pi \frac{131\pi + 214\sqrt{2} - 3123 \arccos(1/3)}{1680} \approx -5,853266, \\ g_2''(r=1) &= \pi \frac{991\pi + 174\sqrt{2} + 1857 \arccos(1/3)}{1680} \approx 10,556655. \end{aligned} \quad (18)$$

Аналитическое выражение для функции $g_3(r)$ неизвестно, но опубликованы численные результаты [23], заданные в виде таблицы. Используя кубическую сплайн-интерполяцию данных работы [23], можно получить следующие оценки:

$$g_3(r=1) \approx 1,015; \quad g_3'(r=1) \approx -8,786; \quad g_3''(r=1) \approx 24,6. \quad (19)$$

В области $1 \leq r \leq 1,5$ мы предлагаем использовать функциональное выражение ФРР в виде

$$g(\text{HS}, r) = \sum_{s=0}^7 [a_s(\eta) + A_s(\eta)] \frac{\Delta r^s}{s!}; \quad \Delta r = (r-1). \quad (20)$$

Выражения $a_s(\eta)$ и $A_s(\eta)$ в (20) задавали в виде полиномов по параметру η . Коэффициенты в полиномах $a_s(\eta)$ были фиксированы, а в $A_s(\eta)$ определялись с помощью МНК. Процедура была реализована для двумерного массива величин, полученных моделированием:

$$24 \int_{R_i}^{R_{i+1}} g(\text{HS}, r) r^2 dr; \quad i = 0, 1, 2, \dots, 29; \quad R_i = 1 + i/60. \quad (21)$$

Величины (21) были получены для 106 значений величины $\eta = 0,005j, j = 1, 2, \dots, 106$, и 30 значений R_i согласно (21). При моделировании именно величина (21) непосредственно определяется (точнее, выражение (21) умноженное на коэффициент заполнения η).

В процедуре МНК выражения для величин $a_0(\eta), a_1(\eta), a_2(\eta)$ фиксировались (остальные $a_s(\eta) = 0, s = 3, 4, \dots, 7$):

$$\begin{aligned} a_0(\eta) &= 0,25(4 + 10\eta + 18,3648\eta^2 + 28,28\eta^3 + 39,53\eta^4 + 56,52\eta^5), \\ a_1(\eta) &= -4,5\eta - 21,350\eta^2 - 61,206\eta^3, \\ a_2(\eta) &= 3\eta + 38,506\eta^2 + 171,4\eta^3. \end{aligned} \quad (22)$$

Значения коэффициентов в (22) определяются первыми тремя членами вириального разложения (15) по η согласно (16)–(18) и разложением (20) в ряд по η . Для величины $a_0(\eta)$ дополнительно использованы численные результаты вириального разложения уравнения состояния системы HS по плотности согласно [23–25]. Подобная процедура необходима для более точного определения (20) при малых значениях η . Остальные значения величин $A_s(\eta); s = 0, 1, \dots, 7$ были определены с помощью МНК ($\bar{\eta} = 4\eta$):

$$\begin{aligned} A_0(\eta) &= -0,317108\bar{\eta}^6 + 1,22433\bar{\eta}^7 - 1,93266\bar{\eta}^8 + 1,615487\bar{\eta}^9 - \\ &\quad - 0,751037\bar{\eta}^{10} + 0,183969\bar{\eta}^{11} - 0,0185129\bar{\eta}^{12}; \\ A_1(\eta) &= -0,725\bar{\eta}^4 - 0,27614\bar{\eta}^7 + 0,05407\bar{\eta}^8 - 0,001994\bar{\eta}^{12}; \\ A_2(\eta) &= 6,19\bar{\eta}^4 + 1,7003\bar{\eta}^7 + 0,131284\bar{\eta}^{11}; \\ A_3(\eta) &= -11,035\bar{\eta}^1 + 25,52\bar{\eta}^2 - 18,07\bar{\eta}^4 - 101,25\bar{\eta}^5 + 66,16\bar{\eta}^6 - 7,509\bar{\eta}^{10}; \\ A_4(\eta) &= 133\bar{\eta}^1 - 1212\bar{\eta}^3 + 1598,7\bar{\eta}^4 - 179,54\bar{\eta}^7 - 731,248\bar{\eta}^8 + 518,21\bar{\eta}^9; \\ A_5(\eta) &= -462\bar{\eta}^1 - 1572,9\bar{\eta}^2 + 9589\bar{\eta}^3 - 10498\bar{\eta}^4 + 10244\bar{\eta}^8 - 6750\bar{\eta}^9 + 322,63\bar{\eta}^{10}; \\ A_6(\eta) &= -49565\bar{\eta}^8 + 31695\bar{\eta}^9; \\ A_7(\eta) &= 118913\bar{\eta}^6 - 17769\bar{\eta}^{10}. \end{aligned} \quad (23)$$

Приведенные в (23) численные результаты обеспечивают среднее квадратичное отклонение порядка 0,0002 от величины (21) для $1 \leq r \leq 1,5, \eta \leq 0,50$ и порядка 0,0016 для функции (20) от данных работы [20] ($1 \leq r \leq 1,5, \eta \leq 0,50$). Заметим, что значение 0,0016 — это точность аппроксимации $g(\text{HS}, r)$ в работе [20] в этом интервале. Приведенная точность определяется не погрешностью моделирования, а выбранной формой аппроксимации (20). Данная функциональная зависимость не позволяет далее повысить точность. Так, увеличение числа моделируемых систем с $60 \cdot 10^6$ до $110 \cdot 10^6$ не повысило точность аппроксимации.

Выражение (20) определяет уравнение состояния жидкости твердых сфер:

$$\frac{P}{\rho T} \equiv Z_{\text{HS}} = 1 + 4\eta g(\text{HS}, r=1) = 1 + 4\eta [a_0(\eta) + A_0(\eta)]. \quad (24)$$

Отсюда, используя (22)—(24), вычисляются конфигурационные части свободной энергии Гельмгольца на одну частицу f_{HS} и химического потенциала μ_{HS} :

$$\beta f_{\text{HS}} = \int_0^{\eta} \frac{Z_{\text{HS}} - 1}{\eta} d\eta = \int_0^{\eta} 4[a_0(\eta) + A_0(\eta)] d\eta; \quad \beta \mu_{\text{HS}} = \beta f_{\text{HS}} + Z_{\text{HS}} - 1. \quad (25)$$

Для логарифма функции $y(\text{HS}, r)$ установлены следующие предельные соотношения:

$$\ln y(\text{HS}, r=0) = \beta \mu_{\text{HS}}; \quad \frac{\partial}{\partial r} \ln y(\text{HS}, r=0) = -6\eta y(\text{HS}, r=1) = -\frac{3}{2}(Z_{\text{HS}} - 1). \quad (26)$$

Первое выражение получено в работе [26], а второе — в [27]. В области $0 \leq r \leq 1$ функцию $y(\text{HS}, r)$ можно определить подобно предложенному в [28] выражению:

$$\ln y(\text{HS}, r) = \sum_{n=0}^4 d_n \Delta r^n; \quad -1 \leq \Delta r \leq 0. \quad (27)$$

Пять неизвестных коэффициентов d_n в (27) определяются значением функции $y(\text{HS}, r)$ и ее первых двух производных при $r=1$ согласно (16), (18), (19) и двумя предельными соотношениями при $r=0$ согласно (26). В результате получаем систему пяти уравнений для определения коэффициентов d_n (ее решение очевидно):

$$\begin{aligned} \exp(d_0) &= a_0(\eta) + A_0(\eta); \\ d_1 \exp(d_0) &= a_1(\eta) + A_1(\eta); \\ (d_1^2 + 2d_2) \exp(d_0) &= a_2(\eta) + A_2(\eta); \\ d_0 - d_1 + d_2 - d_3 + d_4 &= \int_0^{\eta} 4[a_0(\eta) + A_0(\eta)] d\eta + 4\eta[a_0(\eta) + A_0(\eta)]; \\ d_1 - 2d_2 + 3d_3 - 4d_4 &= -6\eta[a_0(\eta) + A_0(\eta)]. \end{aligned} \quad (28)$$

В работе [28] выражение, подобное (27), содержало только первые четыре члена. Предлагаемый подход имеет то преимущество, что он полностью замкнут: не требуется какая-либо дополнительная информация о ФРП, если использовать соотношения (20), (22), (23).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отметим, что определение поправки первого порядка к свободной энергии в теории WCA (единственной в этой теории) допускает некоторую неопределенность. Так, в работах [2, 3, 5, 6, 29] использовано выражение стандартной теории возмущений (8). Напротив, в [4, 8] это выражение выбрано в другом виде:

$$\beta F_U = \beta F_{\text{HS}}(\eta) + \frac{N\beta\rho}{2} \int_{d_{\text{HS}}}^{\infty} y(\text{HS}; r) W(r) 4\pi r^2 dr. \quad (29)$$

В связи с тем, что обычно исходное уравнение (6) для определения диаметра HS используется в приближенном виде [4, 8], то в [8] отмечалось, что (8) и (29) имеют один и тот же порядок точности. Тем не менее, предпочтительное использование (29) обусловлено тем, что (8) дает "...обычно менее удовлетворительные результаты..." [8].

Такая неопределенность в формулировке основного соотношения (8) теории WCA обусловлена двукратным применением теории возмущений. В самом деле, после разбиения исходного потенциала одним из методов: (3), (9), (12) или (14) и определения части потенциала $V(r)$, ответственной за "эффект твердой сферы", вычисляются: (I) d_{HS} путем разложения статистической суммы по малости $[\Phi(V, r) - \Phi(\text{HS}, r)]$ и условия равенства нулю первого члена в этом разложении [4]. В итоге получается уравнение (6). (II) После определения d_{HS} находится ФРП системы в нулевом приближении с помощью (7), а затем поправка первого порядка к свободной энергии с помощью соотношения (8).

Неопределенность возникает из-за попыток включения не полностью учтенной разницы $[\Phi(V, r) - \Phi(HS, r)]$ на этапе I в выражение (8) на этапе II. В результате такой процедуры выражение (29), не соответствующее стандартной теории возмущений, оказывается более точным на практике, чем правильное выражение (8) [8].

Соотношения (6)–(8) представляют собой физически обоснованное применение теории возмущений в первом порядке. Ясно, что они имеют, по естественным причинам, определенную точность, что демонстрируется таблицей. Думается, что попытки повысить точность расчетов путем использования соотношений типа (29) не имеют под собой физических обоснований. Разработка специальных процедур, которые минимизируют отклонения от численного эксперимента практически "до нуля", говорит лишь о том, что осуществляется подгонка расчетных методов под определенный класс потенциалов. Без оценок высших порядков теории возмущений трудно оценить различные методы определения d_{HS} [4–8].

В такой ситуации рекомендация единственная — необходимо строго придерживаться физически обоснованной схемы (6)–(8). Основное уравнение теории WCA (6) необходимо решать без каких-либо приближений, а функция $y(HS, r)$ должна задаваться максимально точно. Полученные в настоящей работе соотношения для $y(HS, r)$ достаточно просты для реализации и имеют высокую точность. Они позволяют решить уравнение (6) прямым образом без каких-либо приближений. Для оценки величины d_{HS} могут быть выбраны любые из описанных выше методов. Критерием выбора могут быть либо физические соображения, либо практика численных расчетов и сравнение их с данными моделирования. Важной в этом случае является оценка точности теории WCA как метода первого порядка теории возмущений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Физика простых жидкостей. Статистическая теория* / Под ред. Г. Темперли, Дж. Роулинсона, Дж. Рашбука. – М.: Мир, 1971. – С. 81 – 135.
2. Weeks J.D., Chandler D., Andersen H.C. // J. Chem. Phys. – 1971. – **30**, N 12. – P. 5237 – 5247.
3. Andersen H.C., Weeks J.D., Chandler D. // Phys. Rev. A. – 1971. – **4**, N 4. – P. 1597 – 1607.
4. Verlet L., Weis J.-J. // Ibid. – 1972. – **5**, N 2. – P. 939 – 952.
5. Ree F.H. // J. Chem. Phys. – 1976. – **64**, N 11. – P. 4601 – 4605.
6. Ross M. // Ibid. – 1979. – **71**, N 4. – P. 1567 – 1571.
7. Lado F. // Molec. Phys. – 1984. – **52**, N 4. – P. 871 – 876.
8. Kang H.S., Lee S.C., Ree T. // J. Chem. Phys. – 1985. – **82**, N 1. – P. 415 – 423.
9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Статистическая физика. Часть 1. Изд. 3.* – М.: Наука, 1976.
10. Alder B.J., Young D.A., Mark M.A. // J. Chem. Phys. – 1971. – **56**, N 6. – P. 3013 – 3029.
11. Павлюхин Ю.Т. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, Прилож. – С. S177 – S194.
12. Павлюхин Ю.Т. // Там же. – 2007. – **48**, № 1. – С. 64 – 70.
13. Barker J.A., Henderson D. // J. Chem. Phys. – 1967. – **47**, N 8. – P. 2856 – 2861.
14. Barker J.A., Henderson D. // Rev. Mod. Phys. – 1976. – **48**, N 4. – P. 587 – 673.
15. Zwanzig R.W. // J. Chem. Phys. – 1954. – **22**, N 8. – P. 1420 – 1426.
16. Smith W.R., Henderson D., Barker J.A. // Ibid. – 1971. – **55**, N 8. – P. 4027 – 4033.
17. Ramakrishnan T.V., Yussouff M. // Phys. Rev. B. – 1979. – **19**, N 3. – P. 2775 – 2794.
18. Evans R. // Adv. Phys. – 1979. – **28**, N 2. – P. 143 – 200.
19. Baus M. // J. Stat. Phys. – 1987. – **48**, N 5/6. – P. 1129 – 1146.
20. Павлюхин Ю.Т. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 5. – С. 988 – 1004.
21. Hansen J.P., Weis J.J. // Molec. Phys. – 1972. – **23**, N 5. – P. 853 – 860.
22. Nijboer B.R.A., Van Hove L. // Phys. Rev. – 1952. – **85**, N 5. – P. 777 – 783.
23. Ree F.H., Keeler R.N., McCarthy S.L. // J. Chem. Phys. – 1966. – **44**, N 9. – P. 3407 – 3425.
24. Ree F.H., Hoover W.G. // Ibid. – 1964. – **40**, N 4. – P. 939 – 950.
25. Kilpatrick J.E., Katsura S. // Ibid. – 1966. – **45**, N 1. – P. 1866 – 1874.
26. Hoover W.G., Poirier J.C. // Ibid. – 1962. – **37**, N 5. – P. 1041 – 1042.
27. Meeron E., Siegert A.J.F. // Ibid. – 1968. – **48**, N 7. – P. 3139 – 3155.
28. Choi Y., Ree T., Ree F.H. // Ibid. – 1991. – **95**, N 10. – P. 7548 – 7561.
29. Verlet L., Weis J.-J. // Molec. Phys. – 1972. – **24**, N 5. – P. 1013 – 1024.