

УДК 539.196:536.758

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ.
МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО СИСТЕМЫ ТВЕРДЫХ СФЕР
И СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА SW ЖИДКОСТИ****Ю.Т. Павлюхин***Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, e-mail: pav@solid.nsc.ru**Статья поступила 20 апреля 2011 г.*

Методом Монте-Карло моделируются системы твердых сфер одинакового размера в широком диапазоне плотностей (от $\eta = 0,005$ до $0,530$ с шагом $0,005$). Полученные модели используются для расчета коэффициентов ряда термодинамической теории возмущения для SW жидкости до четвертого порядка. Ширину области притяжения SW потенциала λ варьировали в интервале от 1 до 2,5 диаметров сфер. Определены аналитические выражения, аппроксимирующие значения полученных коэффициентов в виде полиномов от переменных η и λ . Абсолютную точность аппроксимации оценивали лучше чем $\pm 0,001$. Приведены все необходимые данные для расчета по этим выражениям свободной энергии Гельмгольца SW жидкости до четвертого порядка теории возмущений.

Ключевые слова: простые жидкости, термодинамическая теория возмущений, теория WCA простых жидкостей, SW жидкость, жидкость твердых сфер.

ВВЕДЕНИЕ

Простые жидкости с потенциалом межчастичного взаимодействия твердая сфера (HS, hard sphere) плюс прямоугольная яма (square-well или SW потенциал) — одни из наиболее часто рассматриваемых в литературе при обсуждении вопросов теории простых жидкостей и сравнения их с данными молекулярной динамики на настоящий момент. Интерес связан с тем, что этот трехпараметрический потенциал хорошо отражает свойства более реалистических потенциалов и позволяет в широком диапазоне соотношений между отталкиванием и притяжением анализировать свойства как простых жидкостей, так и коллоидных систем.

Применяемые для этого потенциала методы молекулярной динамики можно разделить на два различных подхода. Во-первых, это прямое моделирование жидкости SW, когда варьируются параметры потенциала, плотность жидкости и ее температура [1–6]. Во-вторых, это метод термодинамической теории возмущений (ТТВ) в форме дискретного представления (discrete representation) Баркера и Хендерсона [7, 8] и его дальнейшее развитие, предложенное в работах [9, 10]. В этом подходе методом Монте-Карло моделируются только невозмущенная жидкость HS, что существенно упрощает задачу, так как при моделировании необходимо варьировать только один параметр — плотность жидкости [1–3, 6, 7, 12–15]. В таком подходе ряд ТТВ представляет собой разложение свободной энергии Гельмгольца SW жидкости в ряд по степеням параметра притяжения SW потенциала (глубине прямоугольной ямы, отнесенной к температуре). В этом случае коэффициенты ряда ТТВ определяются только двумя переменными: коэффициентом заполнения системы HS и шириной ямы SW потенциала. Таким образом, ТТВ существенно упрощает задачу: изначально трехпараметрическая задача фактически

сводится к двухпараметрической. Однако для получения высокой точности нужно знать максимально возможное число членов разложения.

Однако во всех этих работах, за исключением [1], моделирование ограничивается только вторым порядком ТТВ. В [1] предпринята попытка получить третий и четвертый порядок как прямым моделированием методом Монте-Карло жидкости HS, так и используя температурное разложение данных молекулярной динамики для жидкости SW. Однако точность полученных результатов оказалась низкой, что позволяет говорить только об оценках этих величин. Основная проблема таких расчетов — большой объем вычислений для получения приемлемых по точности результатов. Развитие вычислительной техники позволило повысить точность моделирования [16] и получить надежные данные для третьего порядка ТТВ.

В данной работе на основе детального моделирования жидкости HS определены коэффициенты ряда ТТВ до четвертого порядка с высокой точностью. Их расчет проведен на равномерной сетке значений переменных η (плотность жидкости) и λ (ширина области притяжения), от которых они зависят (106 на 90 значений). Столь высокая детализация позволила аппроксимировать их простыми аналитическими зависимостями, т.е. представить непрерывными функциями двух переменных — плотности жидкости HS и ширины ямы притяжения в SW потенциале. Предложенная аналитическая аппроксимация результатов моделирования коэффициентов ряда ТТВ гарантирует при последующих расчетах реализацию достигнутой точности.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ВЕЛИЧИН И НЕОБХОДИМЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Сферически-симметричный SW потенциал межчастичного взаимодействия $U_{SW}(r)$ равен сумме потенциала твердых сфер $U_{HS}(r)$ (диаметр твердой сферы $d_{HS} = 1$) и потенциала прямоугольной ямы $U_S(r)$ (глубиной U и шириной $\lambda \geq 1$):

$$U_{SW}(r) = U_{HS}(r) + U_S(r); \quad U_{HS}(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq 1; \\ 0, & r > 1; \end{cases} \quad U_S(r) = \begin{cases} 0, & r \notin (1, \lambda] \\ U, & r \in (1, \lambda] \end{cases}. \quad (1)$$

Потенциал прямоугольной ямы рассматривается как возмущение потенциала твердых сфер. Введем безразмерный параметр взаимодействия $\varepsilon = \beta U$ (β — обратная температура T). Для системы N частиц, находящихся в объеме V , определим их плотность $\rho = N/V$ и коэффициент заполнения $\eta = \rho\pi/6$. Рассмотрим статистический NVT ансамбль Гиббса, состоящий из N_G систем жидкости твердых сфер. Для каждой системы определим M_λ — суммарное число соседей для всех N частиц системы, попавших внутрь координационной сферы радиуса λ . Далее всегда считается, что каждая пара частиц жидкости HS, находящаяся на расстоянии $1 < r \leq \lambda$, учитывается один раз. Тогда точная статистическая сумма SW жидкости (Q_{SW}) будет равна [16]:

$$Q_{SW} = Q_{HS} \langle \exp(-\varepsilon M_\lambda) \rangle_{HS}. \quad (2)$$

Здесь Q_{HS} — статистическая сумма жидкости HS; скобки $\langle \dots \rangle_{HS}$ означают усреднение по NVT ансамблю Гиббса жидкости твердых сфер. Раскладывая выражение (2) по параметру ε , получаем ряд ТТВ для свободной энергии Гельмгольца SW жидкости (F_{SW}) на одну частицу:

$$\begin{aligned} N^{-1}(\beta F_{SW} - \beta F_{HS}) &\equiv -N^{-1} \ln Q_{SW} Q_{HS}^{-1} \equiv -N^{-1} \ln \langle \exp(-\varepsilon M_\lambda) \rangle_{HS} = \\ &= \varepsilon A_1(\eta, \lambda) - \frac{\varepsilon^2}{2!} A_2(\eta, \lambda) + \frac{\varepsilon^3}{3!} A_3(\eta, \lambda) - \frac{\varepsilon^4}{4!} A_4(\eta, \lambda) + \dots \equiv \\ &\equiv \varepsilon \Delta_1(\eta, \lambda) - \varepsilon^2 \Delta_2(\eta, \lambda) + \varepsilon^3 \Delta_3(\eta, \lambda) - \varepsilon^4 \Delta_4(\eta, \lambda) + \dots, \end{aligned} \quad (3)$$

где F_{HS} — свободная энергия Гельмгольца жидкости HS, и введены обозначения:

$$\begin{aligned} A_1(\eta, \lambda) &= \frac{1}{N} \langle M_\lambda \rangle_{HS}, \quad A_2(\eta, \lambda) = \frac{1}{N} \langle \Delta M_\lambda^2 \rangle_{HS}, \quad A_3(\eta, \lambda) = \frac{1}{N} \langle \Delta M_\lambda^3 \rangle_{HS}, \\ A_4(\eta, \lambda) &= \frac{1}{N} [\langle \Delta M_\lambda^4 \rangle_{HS} - 3 \langle \Delta M_\lambda^2 \rangle_{HS}^2], \quad \Delta M_\lambda \equiv M_\lambda - \langle M_\lambda \rangle_{HS}. \end{aligned} \quad (4)$$

Однако мы используем коэффициенты $\Delta_S(\eta, \lambda) = A_S(\eta, \lambda)/S!$, которые более удобны при анализе вкладов в (3) различных порядков ТТВ и оценки точности разложения (3).

Выражения (3) и (4) — это дискретное представление ряда ТТВ свободной энергии Гельмгольца, Баркера и Хендерсона [1, 7, 8, 11, 17]. Подчеркнем, что соотношения (3) и (4) существенно упрощают реализацию ТТВ по сравнению с общепринятым подходом, сформулированным на языке многочастичных функций распределения [18], который уже во втором порядке теории возмущений трудно реализуем [19]. В противоположность этому, с помощью (3) и (4) относительно просто получить и более высокие порядки теории возмущений.

Принципиально важным является вопрос о применимости ТТВ, т.е. о сходимости разложения (3). Общепринятым критерием применимости ТТВ является требование малости первого члена разложения в (3), т.е. $\varepsilon A_1(\eta, \lambda)$ [20]. Для обсуждаемой задачи практический интерес представляют столь большие значения возмущения ($\varepsilon A_1(\eta, \lambda) \sim 5$), что уже учет этого члена приводит к радикальному изменению свойств системы нулевого приближения: в системе становится возможным существование двух фаз — жидкой и газообразной. Фактически это означает, что ряд (3) расходится. Поэтому если общепринятый критерий применимости ТТВ [20] справедлив, то попытки улучшить точность (3) путем учета все более высоких порядков оказываются необоснованными.

На данный момент понимание свойств разложения (3) и его использование для практических целей можно разделить на два подхода — традиционный и предложенный в [19].

Традиционный подход. Главной особенностью реальных потенциалов взаимодействия является их быстрое возрастание при сближении частиц. Этот факт лежит в основе общеизвестных систем ионных, ковалентных или металлических радиусов ионов, атомов и молекул. Такое выделение твердого ядра в потенциале межчастичного взаимодействия обычно связывают с приближением Ван-дер-Ваальса [21]. Именно выделение из реальных потенциалов потенциала твердых сфер было положено в основу так называемой WCA (Weeks, Chandler, Andersen) теории простых жидкостей [22—24]. Вторым важным моментом этой теории является учет оставшейся части межчастичного потенциала взаимодействия в форме первого порядка в (3), основываясь на феноменологической коррекции решения приближенного уравнения Перкуса—Йефика. Основанием применения этой теории [22—24] и ее последующих улучшений [25—28] является малость второго порядка ТТВ, оцениваемая в работах [22—24]. Поэтому использование методов ТТВ в подходе WCA, когда общепринятые критерии [20] это запрещают, является феноменологическим приближением. Это делает неизбежным проверку получаемых результатов методами молекулярной динамики. Подобная ситуация существенно снижает ценность получаемых данных и ставит теорию WCA в ряд обычно используемых феноменологических теорий жидкости [29, 30].

Подход, предложенный в [19]. Последовательный анализ основных соотношений ТТВ показывает, что разложение статистической суммы в ряд по возмущению обладает принципиальной особенностью. Доказывается, что первый порядок теории возмущений, т.е. член $\varepsilon A_1(\eta, \lambda)$ в (3), не имеет прямого отношения к теории возмущений. Дело в том, что эта величина может быть точно выделена из статистической суммы до разложения в ряд теории возмущений. Поэтому ТТВ всегда начинается со второго порядка малости (именно, как разложение по малости потенциала возмущения). Поэтому обычный критерий применимости ТТВ [20] требует существенной коррекции. В этом случае важным является поведение ряда разложения по потенциалу возмущения, в том числе и в формуле (3), начиная со второго порядка и выше. Но эти члены, связанные с многочастичными корреляциями, достаточно быстро затухают, и ряд хорошо сходится. Иными словами, утверждается, что в противоположность обычным методам (например, теории возмущений в квантовой механике), для ТТВ задача должна решаться в два шага.

Первый шаг. Модификация нулевого приближения, т.е. переход от нулевого приближения HS к жидкости (HS + энергия возмущения), т.е. $\beta F_{\text{HS}} \Rightarrow \beta F_{\text{HS}} + N\varepsilon A_1(\eta, \lambda)$. Подчеркнем, что этот переход однозначный и математически строгий. Новая модифицированная задача эквивалентна исходной.

Второй шаг. Учет оставшейся части возмущения методами теории возмущений. Важно, что модифицированное нулевое приближение может представлять как газообразную, так и жидкую

фазу. Тогда как собственно теория возмущений начинается со второго порядка малости и имеет обычный смысл: уточнение нулевого приближения (в данном случае уже модифицированного).

Поэтому результаты [19] делают корректными попытки уточнить разложение (3) расчетом высших порядков ТТВ.

Главная проблема применения ТТВ в том, что в теории простых жидкостей нет ни одной точно решаемой системы, т.е. отсутствует хорошее нулевое приближение. Выход из этого дает компьютерное моделирование. Проблемой здесь является точность получения коэффициентов ряда ТТВ, определяемых в невозмущенной системе согласно (3) и (4). Для рассматриваемой SW жидкости нулевым приближением является жидкость HS. Если требуемые величины, полученные в результате моделирования этой системы, будут аппроксимированы удобными аналитическими выражениями, то это обеспечит законченное описание простых жидкостей во всей области их существования. При реализации такого подхода особое внимание следует обратить на оценку точности предлагаемых соотношений. Решение этих задач делает излишним дополнительные вычисления методами молекулярной динамики каких-либо других равновесных свойств простых жидкостей.

Выражение (3) для ТТВ содержит свободную энергию Гельмгольца βF_{HS} жидкости HS и коэффициенты $A_i(\eta, \lambda)$, $i = 1, 2, \dots$. Величина βF_{HS} определяется из уравнения состояния (EOS), получаемого численным моделированием. Сейчас предложены десятки эмпирических выражений EOS, часть из которых приведена в [31], а наиболее точные сравниваются в [32]. На данный момент достигнута абсолютная точность аналитических выражений для EOS $\sim 0,0002$ [32]. Таким образом, вычисление βF_{HS} не представляет особых проблем во всей области существования жидкой фазы HS. Определению коэффициентов $A_i(\eta, \lambda)$, $i = 1, 2, 3, 4$ посвящен следующий раздел работы.

МОДЕЛИРОВАНИЕ HS СИСТЕМЫ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

Как отмечалось выше, для вычисления высших порядков ТТВ требуется большой объем расчетов. Поэтому для получения приемлемой точности коэффициентов до четвертого порядка ТТВ нам пришлось провести большой объем вычислений, который, в переводе на одно ядро процессора Intel Core i7 870 (3,53 ГГц), соответствует непрерывной работе в течение 137 лет.

В настоящей работе моделировали 106 систем HS с коэффициентами заполнения $\eta = 0,005—0,530$ (шаг 0,005). Для каждой плотности методом Монте-Карло был получен NVT канонический ансамбль Гиббса, содержащий по $N_G \sim 2 \cdot 10^9$ реализаций (конфигураций) системы. Каждая конфигурация состоит из $N = 864$ частиц в боксе с периодическими граничными условиями. Параметр λ для SW потенциала варьировали в интервале от 1,0 до 2,5 (всего 90 значений): $\lambda_j = 1 + j\Delta R$; $j = 1, 2, \dots, 90$; $\Delta R = 1/60$. Для каждой системы HS вычисляли весь набор величин в (3) и (4), определяемый случайной величиной M_λ . Вычислительная процедура представляет собой циклическое выполнение двух основных блоков расчета.

Первый блок — получение новой конфигурации HS системы данной плотности для NVT канонического ансамбля Гиббса методом Монте-Карло, стартуя из полученной конфигурации на предыдущем шаге.

Второй блок — проведение расчетов необходимых величин в (3) и (4), т.е. определение M_λ в новой системе HS и накопление значений M_λ^S , $S = 1, 2, 3, 4, \dots$ для последующего усреднения (одновременно для всех выбранных значений λ_j).

Объем вычислений во втором блоке детерминирован поставленной задачей. Тогда условия моделирования в первом блоке определялись из требования, чтобы время вычислений в каждом блоке примерно совпадали. Для этого необходимо трижды случайно смещать все частицы текущей конфигурации системы HS в алгоритме Монте-Карло для получения новой. Величину пробного шага смещения частиц выбирали так, чтобы вероятность его реализации составляла $\sim 80—90\%$. Детали моделирования приведены в [16].

АНАЛИЗ МОДЕЛЕЙ

Аппроксимацию величин $A_S(\eta, \lambda)$, ($S = 1, 2, 3, 4$) в (3) и (4) аналитическими выражениями ($\hat{A}_S(\eta, \lambda)$) как функции двух величин — η и λ , осуществляли с помощью метода наименьших квадратов (МНК). В качестве базисных выражений были выбраны полиномы двух переменных:

$$\hat{P}_{S\alpha}(x, y) = \sum_{n=0}^{16} \sum_{m=0}^{16} a_{n,m}^{(\alpha)} x^n y^m. \quad (5)$$

Выбор оптимального набора членов в (5) и определение неизвестных коэффициентов $a_{n,m}^{(\alpha)}$ осуществляли минимизацией χ_S^2 :

$$\chi_S^2 = \sum_{i=1}^{106} \sum_{j=1}^{90} \left[\frac{\hat{A}_S(\eta_i, \lambda_j) - A_S(\eta_i, \lambda_j)}{\Omega(\eta_i, \lambda_j)} \right]^2; \quad \eta_i = 0,005i; \quad \lambda_j = 1 + j\Delta R; \quad \Omega(\eta, \lambda) = 4\eta(\lambda^3 - 1), \quad (6)$$

где $A_S(\eta_i, \lambda_j)$ — результаты моделирования согласно (4). Аппроксимирующие выражения в МНК процедуре (6) для $\hat{A}_S(\eta, \lambda)$ были выбраны в виде:

$$\hat{A}_S(\eta, \lambda) = \Omega(\eta, \lambda) [\omega_0(\lambda) \hat{P}_{S0}(x, y) + \omega_1(\lambda) \hat{P}_{S1}(x, y) + \omega_2(\lambda) \hat{P}_{S2}(x, y)], \quad x = 3\eta, \quad y = \lambda - 1. \quad (7)$$

Величины $\omega_0(\lambda)$, $\omega_1(\lambda)$, $\omega_2(\lambda)$ в (7), как и в [16], были равны:

$$\omega_0(\lambda) = \exp \left[- \left(\frac{4\lambda - 5}{2,8} \right)^8 \right], \quad \omega_1(\lambda) = \exp \left[- \left(\frac{4\lambda - 7}{2,8} \right)^8 \right], \quad \omega_2(\lambda) = \exp \left[- \left(\frac{4\lambda - 9}{2,8} \right)^8 \right]. \quad (8)$$

Отметим, что соотношения (7) и (8) фактически утраивают базис исходных полиномов (5), что повышает точность аппроксимации. В самом деле, величины $\omega_i(\lambda)$ $i = 0, 1, 2$ в (7) позволяют относительно независимо аппроксимировать $A_S(\eta, \lambda)$ различными полиномами от параметра η в области относительно малых, средних и больших значений λ : первое, второе и третье слагаемые в (7) соответственно. Также важно, что (7) и (8) сохраняют достаточно простую зависимость результата аппроксимации от важного параметра η в (7): это просто полином 16-й степени от этой величины (в соответствии с (5)). Конкретные значения параметров в (8) были оптимизированы по χ^2 (6) численно.

Согласно (5), (7) и (8) величина χ^2 (6) определяется $17 \cdot 17 \cdot 3 = 867$ величинами $a_{n,m}^{(\alpha)}$ в (7) ($n, m = 0, \dots, 16$; $\alpha = 0, 1, 2$). Особенностью реализованной процедуры МНК является выбор порядка 120 коэффициентов $a_{n,m}^{(\alpha)}$ в (7), которые наиболее сильно влияют на величину χ_S^2 . Таким образом, результатом аппроксимации является множество троек индексов (α, n, m) и значение коэффициента $a_{n,m}^{(\alpha)}$ для них в (7), (8) и (5). Такие наборы данных (файлы) далее будем обозначать как dF1M1, dF2M1, dF3M1 и dF4M1 для четырех порядков ТТВ соответственно.

Сравнение результатов аппроксимации четырех порядков ТТВ с данными моделирования в области малых значений λ дано на рис. 1. При больших значениях λ полученные результаты приведены на рис. 2. Приведенные на рис. 1, а, б и 2, а, б результаты моделирования первого и второго порядков ТТВ дают полную картину зависимости этих величин от η и λ . Аналогичные расчеты в [6, 12—15] всегда ограничиваются малым числом (не более пяти) значений как η , так и λ и имеют точность заметно хуже (примерно 1 % для второго порядка). Поэтому их обычно представляют в табличной форме. Результаты для третьего и четвертого порядков ТТВ (рис. 1, в, г и 2, в, г), насколько нам известно, в литературе отсутствуют. Исключение представляют их оценки низкой точности в [1] для нескольких значений η и $\lambda = 1,5$. Анализируя рис. 1 и 2, обратим внимание, что:

1) величина первого порядка ТТВ в 20—40 раз больше величины второго порядка ТТВ. Для следующих членов (третьего и четвертого) это соотношение последовательно увеличивается не менее чем в 3—5 раз. Это находится в полном согласии с обсуждаемыми выше свойствами сходимости ряда разложения (3) и условий применимости ТТВ для SW жидкости;

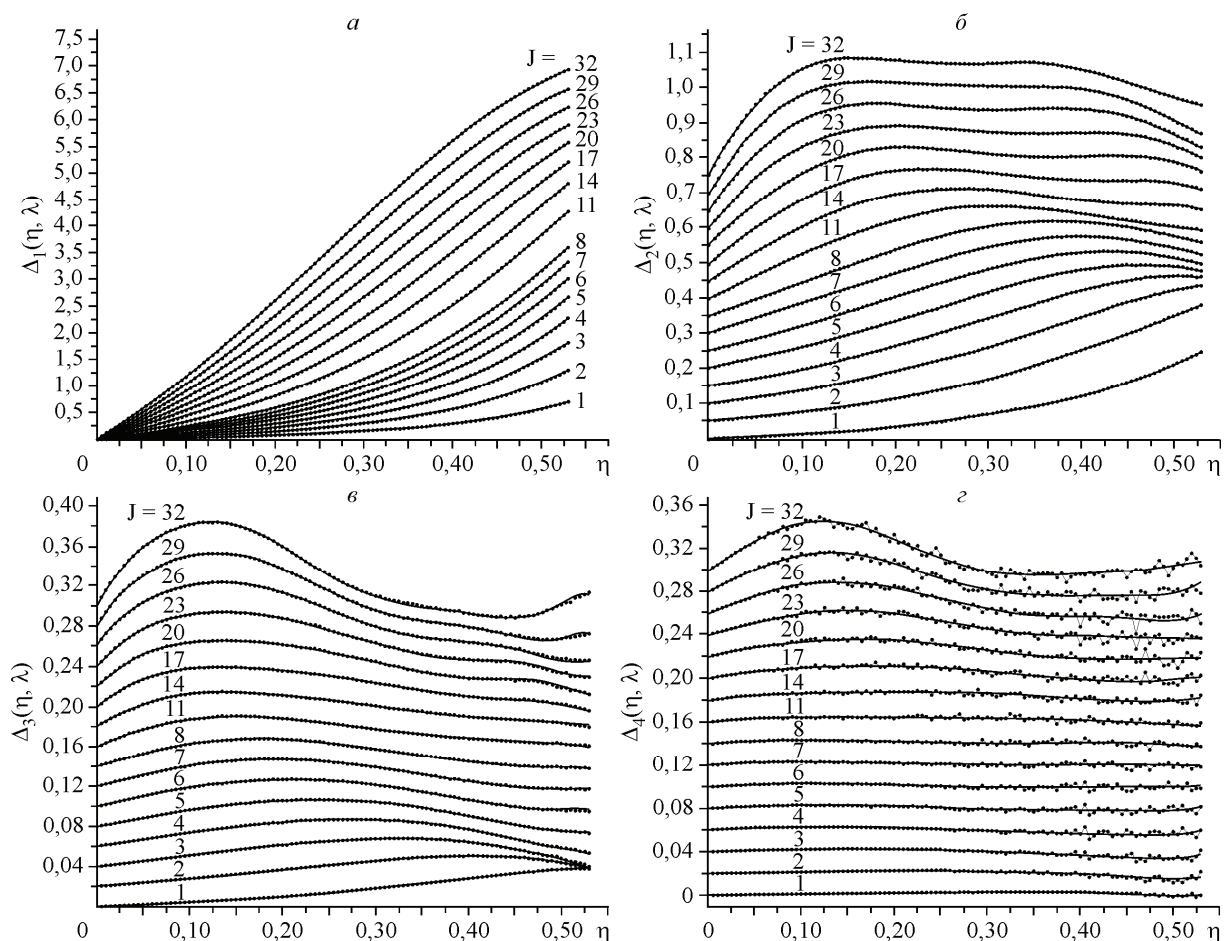


Рис. 1. Результат аппроксимации (непрерывные кривые — $\hat{\Delta}_S(\eta, \lambda)$) и данные моделирования (точки — $\Delta_S(\eta, \lambda)$) для четырех порядков ТТВ. Параметры $\lambda = 1 + J/60$. Первый ($S = 1$) (а), второй ($S = 2$) (б), третий ($S = 3$) (в) и четвертый ($S = 4$) (г) порядки ТТВ. Зависимости последовательно снизу вверх смещены на 0, 0,05, 0,10, ... (б), 0, 0,02, 0,04, ... (в), 0, 0,02, 0,04, ... (г) единиц

2) зависимость третьего и четвертого порядков ТТВ от η подобны и качественно отличается от первых двух порядков. Обращает на себя внимание, что они заметно отличны от нуля в области относительно малых значений η и малы при больших значениях плотности;

3) для значений $\lambda < 1,15$ — $1,20$ производные всех порядков ТТВ по плотности имеют относительно сложный вид для плотных жидкостей;

4) для $\lambda \sim 1,5$ и $\sim 2,0$ производные второго, третьего и четвертого порядков ТТВ по плотности в области больших значений η демонстрируют немонотонную зависимость от λ . Это, вероятно, связано с "предкристаллизационными" эффектами в жидкости HS [16].

Анализ рис. 1 и 2 показывает, что удалось достичь высокой точности аппроксимации результатов численного эксперимента и получить надежные значения величин $A_S(\eta, \lambda)$ для использования их в ТТВ согласно (3).

Точность аппроксимации оценивали среднеквадратичным отклонением:

$$\hat{\epsilon}_S^2 = \frac{1}{106 \cdot 90} \sum_{i=1}^{106} \sum_{j=1}^{90} [\hat{\Delta}_S(\eta_i, \lambda_j) - \Delta_S(\eta_i, \lambda_j)]^2, \quad \hat{\Delta}_S(\eta, \lambda) = \frac{\hat{A}(\eta, \lambda)}{S!}, \quad \Delta_S(\eta, \lambda) = \frac{A(\eta, \lambda)}{S!}. \quad (9)$$

Результаты расчетов по формуле (9) приведены в таблице. Проанализируем эти результаты на примере интервала $1 \leq \lambda \leq 4/3$ (тогда суммирование в (9) ведется для $j = 1, \dots, 20$). Величина среднеквадратичного отклонения $\hat{\epsilon}_S$ в (9) определяется двумя основными факторами. Во-пер-

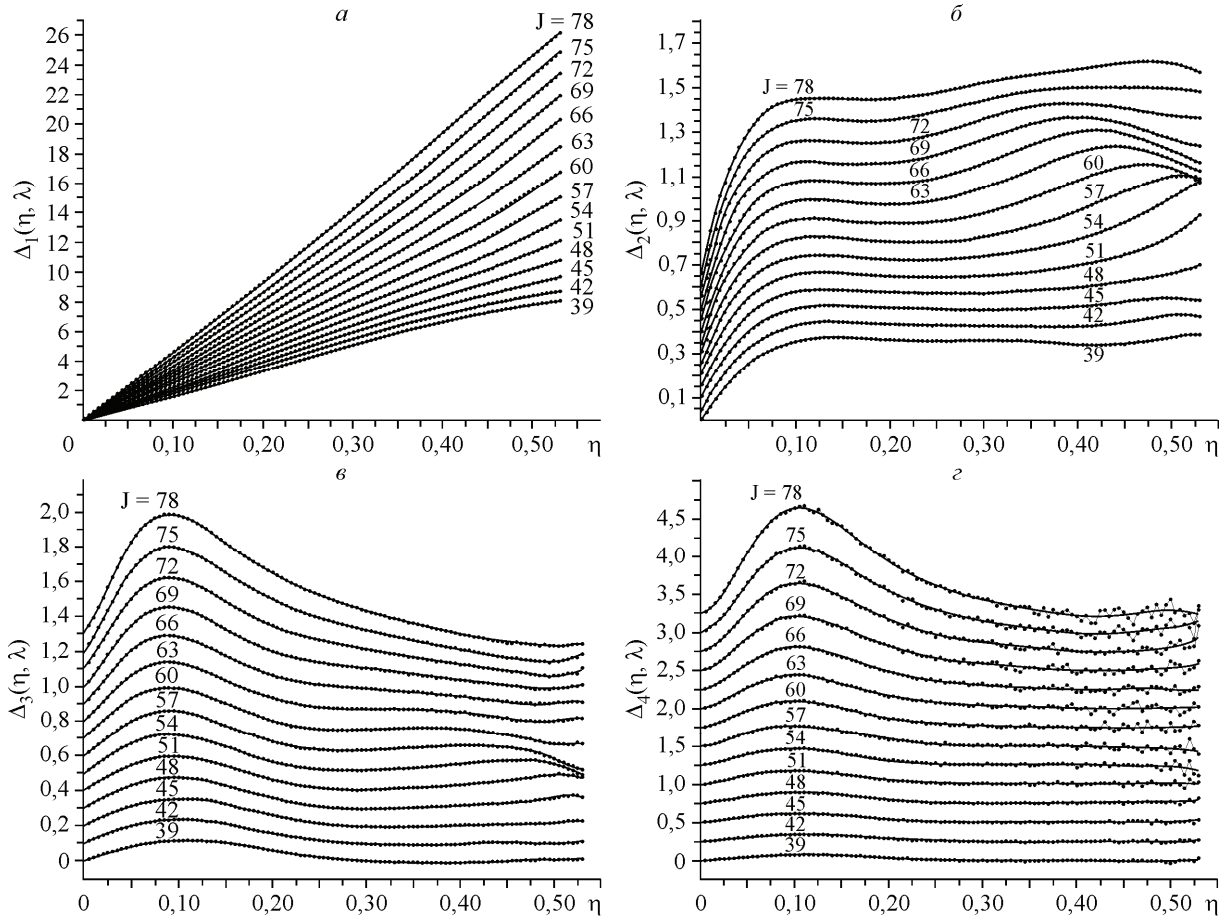


Рис. 2. Результат аппроксимации (непрерывные кривые — $\hat{\Delta}_S(\eta, \lambda)$) и данные моделирования (точки — $\Delta_S(\eta, \lambda)$) для четырех порядков ТТВ. Параметры $\lambda = 1 + J/60$. Первый ($S = 1$) (а), второй ($S = 2$) (б), третий ($S = 3$) (в) и четвертый ($S = 4$) (з) порядки ТТВ. Зависимости последовательно снизу вверх смещены на 0, 0,05, 0,10, ... (б), 0, 0,1, 0,2, ... (в), 0, 0,25, 0,50, ... (з) единиц

вых, выбранным базисом аппроксимирующих полиномов (5). По нашим оценкам, минимально возможная величина для (5) составляет $\hat{\varepsilon}_{\min} \sim 0,00002$. Так, для величин $\Delta_1(\eta, \lambda)$, которые наиболее точно моделируются, увеличение N_G более чем в 30 раз (по сравнению с [16]) не приводит

Среднеквадратичные отклонения $\hat{\varepsilon}_S$ четырех порядков ТТВ при аппроксимации результатов моделирования аналитическими выражениями (7) для различных интервалов значений параметра λ и сравнение с данными [16] (обозначения в тексте)

Файл	Весь интервал	$1 \leq \lambda \leq 4/3$	$4/3 \leq \lambda \leq 3/2$	$3/2 \leq \lambda \leq 5/3$	$5/3 \leq \lambda \leq 2$	$2 \leq \lambda \leq 5/2$
dF1M1	0,0003	0,00002	0,00003	0,00007	0,0004	0,0003
Данные [16]	0,0003	0,00002	0,00004	0,00008	0,0004	0,0003
dF2M1	0,0005	0,0001	0,0002	0,0003	0,0005	0,0007
Данные [16]	0,0006	0,0001	0,0002	0,0004	0,0007	0,0008
dF3M1	0,002	0,0004	0,0005	0,0008	0,001	0,003
Данные [16]	0,004	0,0004	0,0007	0,001	0,002	0,006
dF4M1	0,02	0,002	0,003	0,004	0,01	0,04

к заметному уменьшению $\hat{\epsilon}_1$, которое в этом случае $\sim 0,00002$. Во-вторых, размером канонического NVT ансамбля Гиббса N_G . Типичная зависимость в этом случае должна быть $\hat{\epsilon}_S \sim 1/\sqrt{N_G}$, если $\hat{\epsilon}_S \gg \hat{\epsilon}_{\min}$. При неограниченном увеличении N_G величина $\hat{\epsilon}_S \rightarrow \hat{\epsilon}_{\min}$.

Однако наиболее важной оценкой ошибки аппроксимации данных моделирования является не оцениваемый из МНК параметр $\hat{\epsilon}_S$, а отклонение выражений (7) от истинной зависимости $\Delta_S(\eta, \lambda)$, которая нам не известна. Однако можно определенно утверждать, что при выбранном базисе аппроксимирующих полиномов (5) истинная ошибка ($\hat{\epsilon}_{SR}$) не меньше, чем $\hat{\epsilon}_{\min}$, и при $N_G \rightarrow \infty$ она становится порядка этой величины. Такое поведение связано с тем, что величина $\hat{\epsilon}_S$ из (9) дает оценку ошибки исходных данных моделирования. Поэтому всегда $\hat{\epsilon}_{SR} < \hat{\epsilon}_S$. Это хорошо демонстрируется на примере величин dF3M1 и их сравнения с [16] в таблице. Видно, что полученные в настоящей работе результаты аппроксимации и данные из [16] дают близкие значения $\hat{\epsilon}_S$, если их вычислять по результатам моделирования настоящей работы. Однако в [16] величина N_G была в 30 раз меньше, что и приводило к большим значениям $\hat{\epsilon}_S$ в этой работе (более чем в 3 раза). Если использовать стандартные процедуры сглаживания экспериментальных данных, то можно уменьшить значения $\hat{\epsilon}_S$ в (9). Так, простое сглаживание полиномами приводит к уменьшению $\hat{\epsilon}_S$ для dF4M1 более чем в 3 раза по сравнению с приведенными значениями в таблице. Поэтому далее можно полагать, что $\hat{\epsilon}_{SR}$ для этих величин заведомо меньше чем 0,001.

При анализе данных dF4M1 мы столкнулись со следующей проблемой. В области больших плотностей, где четвертый порядок ТТВ мал, процедура МНК может приводить к "ложным осцилляциям" данных аппроксимации. В этой области значений η увеличивается ошибка моделирования системы HS. Поэтому результат подгонки в МНК, оставаясь в среднем малым по величине в коридоре ошибок моделирования, может привести к заметному увеличению производной по плотности. Эта ситуация дает типичный пример некорректной задачи — определение производной из экспериментальных данных с ошибкой. Путь ее решения стандартный — надо наложить ограничения на производные отыскиваемых зависимостей (как говорят, ввести в МНК процедуру "штрафные члены"). Это можно реализовать, изменив χ_S^2 в (6) следующим образом:

$$\chi_S^2 \Rightarrow \chi_S^2 + C_1 \sum_{i=1}^{106} \sum_{j=1}^{90} \left[\frac{\partial \hat{A}_S(\eta_i, \lambda_j)}{\partial \eta_i} \right]^2 + C_2 \sum_{i=1}^{106} \sum_{j=1}^{90} \left[\frac{\partial^2 \hat{A}_S(\eta_i, \lambda_j)}{\partial \eta_i^2} \right]^2. \quad (10)$$

Величины C_1 и C_2 выбирали так, чтобы каждый дополнительный член в (10) давал увеличение исходного χ_S^2 примерно на 20%. Это дает эффективное сглаживание результатов аппроксимации без заметного изменения качества подгонки к данным моделирования. В дальнейшем это улучшает результаты расчета производных свободной энергии по плотности. Проведенный специально анализ поведения производных dF4M1 по плотности в зависимости от величин C_1 и C_2 в (10) привел нас к выводу, что полученные в работе данные можно использовать для значений $\lambda > 1,15$. Область меньших значений λ требует дополнительных исследований.

Таким образом, полученные наборы данных по аппроксимации $A_S(\eta, \lambda)$ в (3) (файлы dF1M1, dF2M1, dF3M1 и dF4M1) решают поставленную задачу настоящей работы. Электронные варианты таблиц численных результатов аппроксимации даны в [33]. Эти таблицы имеют следующий вид:

Текущий номер записи коэффициента $a_{n,m}^{(\alpha)}$ для (5) и (7)	Значения индексов α n m	Численное значение коэффициента $a_{n,m}^{(\alpha)}$
---	---------------------------------------	---

ОБСУЖДЕНИЕ

Проанализируем сходимость ТТВ в четвертом порядке для SW жидкости при расчете термодинамических величин из (3) с использованием полученных данных аппроксимации $\hat{A}_S(\eta, \lambda)$. Согласно (3), конфигурационная свободная энергия Гельмгольца SW жидкости на одну частицу f_{SW} в четвертом порядке ТТВ равна

$$\beta f_{SW} = \beta f_{HS} + \varepsilon \hat{A}_1(\eta, \lambda) - \frac{\varepsilon^2}{2!} \hat{A}_2(\eta, \lambda) + \frac{\varepsilon^3}{3!} \hat{A}_3(\eta, \lambda) - \frac{\varepsilon^4}{4!} \hat{A}_4(\eta, \lambda), \quad (11)$$

где f_{HS} — конфигурационная свободная энергия Гельмгольца на одну частицу HS жидкости. Далее для ее расчета и связанных с ней величин мы использовали численные данные из [34]. Анализировались изотермы SW жидкости, вычисленные в различных порядках ТТВ — первом, втором, третьем и четвертом, т.е. когда в (11) удерживаются соответствующие число членов разложения. Равновесное давление P в системе равно:

$$P = \rho T \left(1 + \eta \frac{\partial \beta f_{SW}}{\partial \eta} \right), \quad T \equiv \frac{1}{|\varepsilon|}. \quad (12)$$

Здесь в круглых скобках первый член суммы — вклад идеального газа. В (11), (12) и далее температура задается в единицах глубины ямы в (1) и рассматривается случай притяжения, т.е. когда $\varepsilon < 0$. Изотермы рассчитывались для всей области существования жидкой фазы HS: $\eta \leq 0,53$. Для сравнения были выбраны пять значений ширины ямы в (1): $\lambda = 1,15, 1,25, 1,35, 1,45$ и $1,55$. Эта область наиболее интересна для приложений к реальным жидкостям. Анализ изотерм (12) показал, что критическая температура для этих λ равна $0,61, 0,80, 0,99, 1,18$ и $1,39$ соответственно (расчет по четвертому порядку ТТВ). Изотермы SW жидкости имеют типичный вид изотерм Ван-дер-Ваальса и их анализ может быть проведен обычным способом. Были выбраны три области температур — выше, равной и ниже критической температуры. Для различных значений λ температуры выбирались из закона соответственных состояний: $T/T_C(\lambda) = \text{const}$, ($T_C(\lambda)$ — критическая температура для выбранного значения λ). Для удобства представления полученных изотерм на рисунках мы использовали полулогарифмические координаты:

$$P_L = \begin{cases} 10P, & 10P < 1 \\ 1 + \ln(10P), & 10P \geq 1 \end{cases}. \quad (13)$$

Для трех выбранных областей температур было получено:

А. Относительно высокие температуры: $T = 1,3 \cdot T_C(\lambda)$ — рис. 3, а. На этом рисунке цифрами 1, 2, 3 и 4 отмечены изотермы, рассчитанные в первом, втором, третьем и четвертом порядках ТТВ соответственно. При выбранном масштабе на этом рисунке первый и второй порядки ТТВ можно выделить из общей группы изотерм только для $\lambda = 1,15$. Для остальных значений параметра λ только первый порядок ТТВ выделяется при относительно малых плотностях. Из рис. 3 видно, что хорошая сходимость ряда ТТВ не вызывает сомнения.

В. Область критической температуры: $T = 1,0 \cdot T_C(\lambda)$ — рис. 3, б. Обозначения те же. Для случая $\lambda = 1,25$ показан порядок расположения изотерм для различных порядков ТТВ. Для остальных значений λ их порядок следования подобен. Видно, что наибольшие различия наблюдаются для первого порядка ТТВ. Третий и четвертый порядки ТТВ близки, но второй порядок отличается от них в области критической плотности. Отчасти эти различия могут быть связаны с особым характером критической точки: $T_C(\lambda)$ для третьего и четвертого порядков близки, но заметно отличаются от второго порядка ТТВ. Отметим, что теория возмущений плохо применима в критической точке, так что метод ТТВ в ее окрестности (по температуре и плотности) дает систематические ошибки.

С. Область низких температур: $T = 0,8 \cdot T_C(\lambda)$ — рис. 3, в. Взаимное расположение изотерм различных порядков ТТВ подобно предыдущему случаю. Приведенные изотермы в соответствии со стандартным анализом изотерм Ван-дер-Ваальса показывают существование двух фаз — газообразной (низкие плотности) и жидкой (высокие плотности). Обратим внимание, что изо-

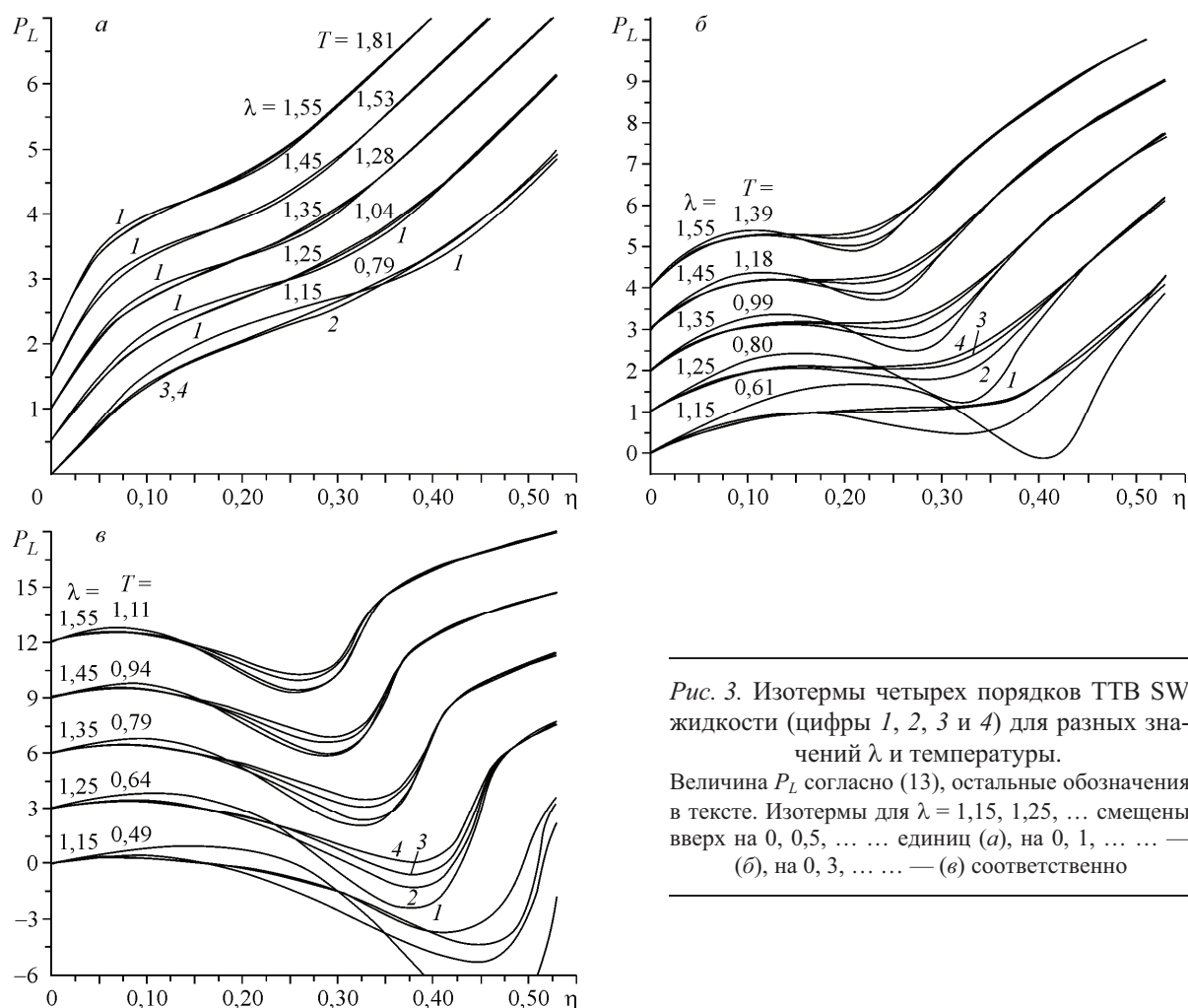


Рис. 3. Изотермы четырех порядков ТТВ SW жидкости (цифры 1, 2, 3 и 4) для разных значений λ и температуры.

Величина P_L согласно (13), остальные обозначения в тексте. Изотермы для $\lambda = 1,15, 1,25, \dots$ смещены вверх на 0, 0,5, ... единиц (а), на 0, 1, ... — (б), на 0, 3, ... — (в) соответственно

термы для $\lambda = 1,15$ определяют плотность жидкой фазы порядка или выше $\eta_L = 0,50$, т.е. когда уже жидкость HS кристаллизуется. Поэтому в этом случае должно наблюдаться равновесие газ—кристалл, а не газ—жидкость. С учетом притяжения между частицами в SW жидкости, вероятно, и случай $\lambda = 1,25$ близок к такому поведению ($\eta_L \approx 0,45$). Из рис. 3, в видно, что коэффициент заполнения η для равновесной газовой фазы для всех выбранных значений λ порядка или меньше 0,05. Из равенства давлений в жидкости и газе для $\lambda = 1,15, 1,25, 1,35, 1,45$ и 1,55 из рис. 3, в можно оценить плотность жидкости порядка 0,50, 0,45, 0,40, 0,36 и 0,32 соответственно. Тогда системы с промежуточными плотностями от газа до жидкости, по теории Ван-дер-Ваальса, либо метастабильные или просто запрещены по термодинамике (сжимаемость положительная). Но как видно из рис. 3, в, именно в этой области наблюдаются заметные отличия для различных порядков ТТВ. Вне этих областей сходимость ряда ТТВ хорошая.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведено детальное моделирование жидкости HS методом Монте-Карло в широком интервале плотностей. На основе полученных моделей рассчитаны численные значения коэффициентов термодинамической теории возмущения (ТТВ) до четвертого порядка для SW жидкости. Расчет коэффициентов проведен на равномерной сетке значений плотности жидкости HS и ширины ямы SW потенциала с малым шагом (106 на 90 точек). Это позволило детально проследить их поведение и провести аппроксимацию аналитическими выражениями, являющимися функциями от указанных переменных. В работе представлены все данные, по-

звolyающие рассчитать коэффициенты ТТВ с высокой точностью ($\pm 0,001$) для любых значений параметров жидкости. Эти данные также доступны на сайте [33].

Высокая точность моделирования достигнута большим объемом расчетов. По нашим оценкам, проведенные вычисления эквивалентны непрерывной работе одного ядра современного процессора Intel Core i7 (3,53 ГГц) в течение более чем ста лет.

Проведенный анализ показывает, что ряд ТТВ для SW жидкости очень хорошо сходится. Важно подчеркнуть, что речь идет о сходимости выражения (3) к точному (!) значению, задаваемому формулой (2) в системе, которая в полной мере отражает свойства реальных простых жидкостей. Ухудшение сходимости наблюдается лишь в областях, не представляющих практического интереса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alder B.J., Young D.A., Mark M.A. // J. Chem. Phys. – 1972. – **56**, N 6. – P. 3013 – 3029.
2. Henderson D., Madden W.G., Fitts D.D. // J. Chem. Phys. – 1976. – **64**, N 12. – P. 5026 – 5034.
3. Henderson D., Scalise O.H., Smith W.R. // J. Chem. Phys. – 1980. – **72**, N 4. – P. 2431 – 2437.
4. Vega L., Safran S.A., Kim S.A., Grest G.S. // J. Chem. Phys. – 1992. – **96**, N 3. – P. 2296 – 2305.
5. Elliott J.R., Hu L. // J. Chem. Phys. – 1999. – **110**, N 6. – P. 3043 – 3048.
6. Largo J., Solana J.R. // J. Phys. Chem. B. – 2004. – **108**. – P. 10062 – 10070.
7. Barker J.A., Henderson D. // J. Chem. Phys. – 1967. – **47**, N 8. – P. 2856 – 2861.
8. Barker J.A., Henderson D. // J. Chem. Phys. – 1967. – **47**, N 11. – P. 4714 – 4720.
9. Yuste S.B., Santos A. // J. Chem. Phys. – 1994. – **101**, N 3. – P. 2355 – 2364.
10. Acedo L., Santos A. // J. Chem. Phys. – 2001. – **115**, N 6. – P. 2805 – 2817.
11. Smith W.R., Henderson D., Barker J.A. // J. Chem. Phys. – 1971. – **55**, N 8. – P. 4027 – 4033.
12. Largo J., Solana J.R., Acedo L., Santos A. // Mol. Phys. – 2003. – **101**, N 19. – P. 2981 – 2986.
13. Diez A., Largo J., Solana J.R. // J. Chem. Phys. – 2006. – **125**. – P. 074509.
14. Largo J., Solana J.R. // Mol. Simul. – 2003. – **29**. – P. 363 – 371.
15. Largo J., Solana J.R., Yuste S.B., Santos A. // J. Chem. Phys. – 2005. – **122**. – P. 084510.
16. Павлюхин Ю.Т. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, Прилож. – С. S177 – S194.
17. Barker J.A., Henderson D. // Rev. Mod. Phys. – 1976. – **48**, N 4. – P. 587 – 673.
18. Zwanzig R.W. // J. Chem. Phys. – 1954. – **22**, N 8. – P. 1420 – 1426.
19. Павлюхин Ю.Т. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 3. – С. 468 – 477.
20. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. – Часть 1. 3-е изд. – М.: Наука, 1976.
21. Физика простых жидкостей. Статистическая теория / Под ред. Г. Темперли, Дж. Роулинсона, Дж. Рашбука. – М.: Мир, 1971. – С. 81 – 135.
22. Weeks J.D., Chandler D., Andersen H.C. // J. Chem. Phys. – 1971. – **30**, N 12. – P. 5237 – 5247.
23. Andersen H.C., Weeks J.D., Chandler D. // Phys. Rev. A. – 1971. – **4**, N 4. – P. 1597 – 1607.
24. Verlet L., Weis J.-J. // Phys. Rev. A. – 1972. – **5**, N 2. – P. 939 – 952.
25. Ree F.H. // J. Chem. Phys. – 1976. – **64**, N 11. – P. 4601 – 4605.
26. Ross M. // J. Chem. Phys. – 1979. – **71**, N 4. – P. 1567 – 1571.
27. Lado F. // Mol. Phys. – 1984. – **52**, N 4. – P. 871 – 876.
28. Kang H.G., Lee S.C., Ree T. // J. Chem. Phys. – 1985. – **82**, N 1. – P. 415 – 423.
29. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. – М.: Мир, 1978. – Т. 1.
30. Кроксон К. Физика жидкого состояния. Статистическое введение. – М.: Мир, 1978.
31. Mulero A., Galan C., Cuadros F. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2001. – **3**. – P. 4991 – 4999.
32. Павлюхин Ю.Т. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 5. – С. 977 – 981.
33. <http://www.solid.nsc.ru/SCIENTISTS/PAVLUKHIN/PAPERS/default.htm#iii>
34. Павлюхин Ю.Т. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 6. – С. 1139 – 1147.