

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

Институт химии неводных растворов

На правах рукописи

ГРУБА Виталий Дмитриевич

УДК 532

**РОЛЬ НЕАДДИТИВНЫХ ТРЕХЧАСТИЧНЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПРИ ОПИСАНИИ
ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПЕРВОГО РОДА
ИНТЕГРАЛЬНЫМИ УРАВНЕНИЯМИ**

Специальность 02.00.04 — физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Иваново 1992



00815038 (P)

Работа выполнена в Институте химии
РАН.

Официальные оппоненты:

д.х.н., профессор А. И. Максимов,
д.ф.-м.н., профессор И. В. Стасюк,
д.ф.-м.н., профессор А. С. Шумовский.

Ведущая организация:

Институт физики высоких давлений РАН им. Л. Ф. Верещагина.

Защита состоится « . . . » 1992 г.

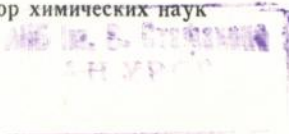
в часов на заседании специализированного совета Д 003.46.01 по защитам диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук при Институте химии неводных растворов РАН (153045, г. Иваново, ул. Академическая, 1).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХНР РАН.

Автореферат разослан « . . . » 1992 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
доктор химических наук

Т. Н. ЛОМОВА



ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Построение теории жидкостей, и на ее основе теории растворов, является одной из основных физических проблем. Необходимость существования теории жидкостей остро проявляется в таких областях науки как биология, медицина, химия, экология и многих других. Именно поэтому в настоящее время и происходит интенсивное и углубленное изучение физики жидкого состояния посредством проведения физико-химических экспериментов, экспериментов математического моделирования, привлечения методов статистической физики, направленное на достижение понимания и объяснения происходящих в жидкой фазе процессов.

Одной из основных проблем, естественным образом возникающей при построении последовательной теории жидкостей, является проблема адекватного описания фазовых переходов. Конечно, эта проблема актуальна не только при построении физики жидкостей, но именно для жидкостей, вследствие того, что жидкая фаза вещества занимает промежуточное место между газовой и кристаллической, актуальность проблемы фазовых переходов резко возрастает.

Мощным средством получения термодинамических и структурных характеристик жидких систем, основанных на микроскопических характеристиках их компонент, является метод интегральных уравнений. В настоящее время известно большое (и даже, чрезмерно) количество интегральных уравнений теории жидкостей, однако до сих пор не решен вопрос о возможности описания фазовых переходов при помощи хотя бы одного из них. Не имея возможности заниматься всеми существующими в теории жидкостей уравнениями, мы остановились на наиболее известном (и, исторически, одном из первых) интегральном уравнении — уравнении Боголюбова-Борна-Грина (ББГ), получающемся в результате замыкания цепочки интегро-дифференциальных уравнений Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона с помощью суперпозиционного приближения (СП) Дж. Дж. Кирквуда. Выбор для исследований именно этого уравнения связан также с тем, что именно оно обладает простым физическим смыслом, являясь уравнением баланса сил, действующих на находящуюся в среде частицу.

Одной из основных проблем собственно метода интегральных уравнений является способ замыкания корреляций, т.е. аппроксимации высших корреляций низшими, в результате действия которого и получается конкретное интегральное уравнение теории жидкостей. Проблема состоит в том, что при любом способе замыкания мы, во-первых, ограничиваемся конечным и небольшим значением максимального порядка несводимой к низшим корреляционной функции (почти всегда равного двум), и, во-вторых, ограничиваемся конечным отрезком ряда для разложений уже аппроксимированных корреляционных функций. Кроме того, в настоящее время практически все имеющиеся интегральные уравнения получены для систем с парно-аддитивными взаимодействиями. В случае же интегральных уравнений, учитывающих и неаддитивные многочастичные взаимодействия, проблема замыкания приобретает дополнительные как техническую сложность исполнения, так и возрастающую физическую значимость влияния на свойства моделируемой системы. Мы убеждены, что на сегодняшний день физическая точность, т.е. отображение реальной физической системы при использовании СП Кирквуда, выяснены не достаточно полно, и еще менее полно исследована роль и необходимость учета неаддитивных взаимодействий для достижения большей точности отображения.

Рассматриваемая работа как раз и посвящена изучению влияния на возможность адекватного описания фазового перехода:

- а) учета поправок к суперпозиционному приближению Кирквуда и
- б) учета неаддитивных трехчастичных взаимодействий.

Целью работы является выяснение соотношения и индивидуального вклада в возможность описания фазового перехода первого рода а) - поправками к СП Кирквуда, б) - неаддитивными трехчастичными взаимодействиями.

Научная новизна. В работе впервые показано, что газовое и жидкое состояния вещества принадлежат одной ветви решений уравнения Боголюбова-Борна-Грина, причем разделены между собой точкой бифуркации "нейтральности", в то время как кристаллическое состояние описывается другой ветвью решения, отделившейся от предыдущей в результате возникновения бифуркации "пересечение 2-2". Из этого факта следует, что совершенно неверно при построении теории жидкостей в качестве нулевого приближения использовать кристаллическое состояние вещества: естественным нулевым приближением является газовая фаза.

Именно это принципиальное различие в устройстве фазовых переходов "газ-жидкость" и "жидкость-кристалл" позволяет дать объяснение возможности существования таких явлений, как переохлажденный пар и перегретая жидкость, объяснить наличие критической точки при переходе "газ-жидкость" и невозможность ее существования при переходе "жидкость-кристалл".

В работе также установлено индивидуальное влияние учета поправок к СП Киркпуда и неаддитивных трехчастичных взаимодействий на возможность возникновения точек бифуркации решения. Показано, что именно учет неаддитивных трехчастичных взаимодействий позволяет описывать фазовые переходы "жидкость-кристалл" при физически разумных значениях внешних параметров, в то время как парно-аддитивные взаимодействия ответственны за адекватное описание газовой и жидкой фаз (включая фазовый переход "газ-жидкость").

Совокупность проведенных исследований и сделанные на их основе выводы определяют новое направление в исследовании адекватности описания конкретных физико-химических систем с помощью интегральных уравнений.

Все описываемые результаты получены с помощью разработанных нами пакетов программ: а) нахождения точек бифуркации решения системы нелинейных алгебраических уравнений; б) нахождения аппроксимант Паде (с весом, без веса, по степеням произвольной функции); в) сигнулярного разложения прямоугольной матрицы; г) точного решения интегрального уравнения Боголюбова-Борна-Грина, ряда вспомогательных программ, а также аналитического метода учета неаддитивных трехчастичных взаимодействий, как поправок к уравнению Боголюбова-Борна-Грина.

Практическая и научная значимость работы. Проведенные исследования и полученные результаты позволяют рекомендовать применение разработанного в работе математического обеспечения для моделирования физико-химических систем с наперед заданными свойствами, т.к. предлагаемое нами матобеспечение позволяет исследовать любое интегральное уравнение теории жидкостей на предмет возможности описания фазового перехода посредством этого уравнения.

Апробация работы. Содержание работы докладывалось на XI Всесоюзной конференции по калориметрии и химической термоди-

намике (г.Новосибирск, 1986 г.), 9 конференции по химической термодинамике (Португалия, г.Лиссабон, 1986 г.), Всесоюзной конференции "Химия и применение неводных растворов" (г.Иваново, 1986 г.), X Международной конференции по жидким смесям (Бельгия, Брюссель, 1986 г.), VI Всесоюзной конференции "Термодинамика органических соединений" (Минск, 1990 г.).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 30 статьях и в тезисах докладов 5 Всесоюзных и Международных конференций.

Структура и объем работы. Диссертация включает введение, 6 глав и библиографию из 247 наименований. Количество таблиц 8, рисунков - 31.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении сформулирована актуальность изучаемой проблемы, намечены цели и задачи исследования, а также обозначены научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

ГЛАВА 1. Уравнение Боголюбова-Борна-Грина.

Эта глава носит иллюстративный характер и содержит аргументацию в пользу изучения именно уравнения Боголюбова-Борна-Грина: показана консервативность физико-химической системы, описываемой этим уравнением.

ГЛАВА 2. Метод интегральных уравнений в теории жидкостей.

Представляет собою краткий обзор основных проблем, рассматриваемых в содержательных главах диссертации. В 31, 32, 33/ мы приводим намного более подробный анализ литературы по этим вопросам.

В первом параграфе на обширном литературном материале показана недостаточность суперпозиционного приближения (СП) Кирквуда для адекватного описания свойств физико-химической системы, а также описаны основные методы модификации СП. Анализ работ, посвященных различным методам модификации СП убеждает, что наилучшим из таковых является предложенный Меером и Солпитером, а затем получивший развитие в работах С.А.Райса с сотрудниками метод, аппроксимирующий трехчастичную функцию распределения выражением:

$$g_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = g_3^{\text{Кирквуд}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \exp(-\beta \sum_{n=1}^{\infty} \delta_{n,3}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) S^n), \quad (1)$$

$$g_3^{\text{Кирквуд}}(r_1, r_2, r_3) = g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_3) g_2(\vec{r}_2, \vec{r}_3), \quad (2)$$

где $\beta = 1/kT$, k – константа Больцмана, T – температура Кельвина, $\varrho = N/V$ – плотность, N – число частиц диаметра σ , находящихся в объеме V , $\delta_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$ – высшие по плотности диаграммы трехчастичных взаимодействий, определяющие вклад корреляций между тремя фиксированными частицами при наличии i полевых вершин (частиц среды), (2) – СП Кирквуда.

Следующий параграф главы посвящен демонстрации важности учета неаддитивных трехчастичных взаимодействий. В качестве доказательства этого утверждения приводятся работы, в которых показано, что учет неаддитивных трехчастичных взаимодействий может приводить даже к 50-ти процентному изменению значений термодинамических величин. В цитируемых работах также твердо установлена важность учета не только дальнедействующих дипольных взаимодействий в форме Аксилльрода-Теллера-Мута, но и неаддитивных чисто отталкивательных взаимодействий.

Заключительный параграф главы посвящен учету неаддитивных трехчастичных взаимодействий в рамках цепочки Боголюбова. Следует сразу отметить, что этому вопросу посвящено всего несколько работ, из которых, по сути, ни одна не доведена до конкретных расчетов. И это не удивительно, ибо записанная для случая

$$\mathcal{U}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i,j} \varphi(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{i,j,k} \varphi(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k), \quad (3)$$

т.е., когда полная энергия есть сумма парно-аддитивных и неаддитивных трехчастичных взаимодействий, цепочка Боголюбова нуждается в двух законах аппроксимации высших корреляций: трехчастичных и четырехчастичных. Предложенный в литературе метод – замыкание трехчастичных корреляций по СП Кирквуда (2), а четырехчастичных корреляций с помощью надсуперпозиционного приближения И.З. Фишера:

$$g_4(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4) = \frac{g_3(r_1, r_2, r_3) g_3(r_1, r_2, r_4) g_3(r_1, r_3, r_4) g_3(r_2, r_3, r_4)}{g_2(r_1, r_2) g_2(r_1, r_3) g_2(r_1, r_4) g_2(r_2, r_3) g_2(r_2, r_4) g_2(r_3, r_4)}, \quad (4)$$

неприменим по многим причинам, основные из которых: а) – нарушение условия консервативности системы при использовании приближения (4); б) – одновременное применение приближений (2) и (4) не позволяет определить величину погрешности, вносимую каждым из них; в) – применение одновременно аппроксимаций (2) и (4) приводит к разложению бинарной функции распределения по степеням плотности, которое в отсутствие неаддитивных трехчастичных взаимодействий не совпадает с разложением Дж.Майера. Именно поэтому в ГЛАВЕ 4 мы приводим разработанную нами методику учета неаддитивных трехчастичных взаимодействий в рамках метода цепочки Н.Н.Боголюбова.

ГЛАВА 3. Математическое обеспечение расчетов.

Здесь мы кратко описываем результаты выполненных нами вспомогательных работ по обеспечению нахождения решения уравнения Боголюбова–Борна–Грина

$$kT \ln g(z) = -\varphi(z) + \frac{\tilde{\eta} s^z}{z} \int_0^{\infty} ds \int_{-s}^s \varphi(s) g(s) (s^2 - t^2) (t+z) (g(z+t) - 1) dt, \quad (5)$$

а также уравнения, получаемого из цепочки с помощью замыкания (I)

$$kT \ln g(z) = -\varphi(z) + \tilde{\eta} s^z \int_0^{\infty} \varphi(y) g(y) dy \int_{z-y}^{z+y} \frac{y^2 - (z-x)^2}{z} (g(x) - 1) x dx + \\ + \tilde{\eta} s^z \int_0^{\infty} \varphi(z) g(z) dz \int_z^{\infty} \frac{dy}{y} \int_{y-z}^{y+z} (z^2 + y^2 - x^2) g(x) (e^{\mathcal{L}(x,y,z)} - 1) x dx, \quad (6)$$

где

$$\mathcal{L}(x, y, z) = \sum_{n=1}^{\infty} \delta_{n+3}(x, y, z) s^n. \quad (7)$$

Нами также была написана программа расчета давления по формуле

$$\frac{PV}{NkT} = 1 - \frac{4\tilde{\eta}s^z}{6kT} \int_0^{\infty} \varphi(z) g(z) z^3 dz, \quad (8)$$

где $\varphi(\tau)$ - парно-аддитивный потенциал, $g^n = g \cdot \tau^3$, и программа расчета изотермической сжимаемости по формуле

$$kT\beta\pi = 1 + 4\pi s \int_0^\infty (g(\tau) - 1)\tau^2 d\tau. \quad (9)$$

В случае использования СИ Меерона-Солпитера (1) уравнение (6) решалось с постепенным усложнением функции $\zeta(x, y, z)$ (7), вплоть до построения аппроксиманты Паде. Для решения уравнений (5) и (6) мы использовали метод Эйткена-Стеффенсена (Э-С), примененный С.Ульмом для уравнения вида:

$$y(x) = \int_a^b K(x, s, y(s)) ds, \quad x, s \in [a, b].$$

В связи с тем, что в случае уравнений (5) и (6) ядро содержит интегрирования, в работе /17/ мы приводим обобщение алгоритма Ульма на случай уравнения (5). Обобщение на случай уравнения (6) выполняется аналогичным образом.

С целью получения для подынтегральной функции $\zeta(x, y, z)$ уравнения (6) выражения, обладающего экстраполяционными свойствами, по коэффициентам ряда

$$\zeta(x, y, z) = \sum_{n=1}^{\infty} \delta_{n+3}(x, y, z) s^n \quad (10)$$

строились аппроксиманты Паде, с последующей интерполяцией между ними. Для вычисления аппроксимант Паде мы разработали пакет программ /14/, позволяющих на интервале $[a, b]$ находить аппроксиманты вида

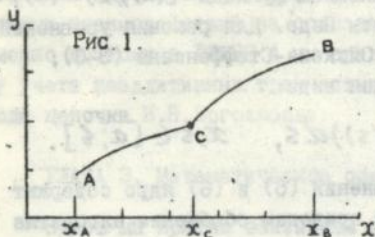
$$f(x) \approx \frac{A_0 + A_2 x + A_3 x^2 + \dots + A_{L+1} x^L}{1 + B_2 x + B_3 x^2 + \dots + B_{M+1} x^M}, \quad (11)$$

наилучшие в смысле минимума $\|f\| = \max_{x \in [a, b]} |w(x) \cdot f(x)|$, где $w(x)$ - весовая функция. В частности, можно положить $w(x) \equiv 1$. Имеющиеся в пакете программы допускают также обобщение формулы (II) на случай, когда $x=x(t)$ однозначная непрерывная на $[a, b]$ функция.

Для выяснения пригодности предложенных в диссертации методик расчета мы приводим сопоставление наших результатов с данными, полученными методом МД (L.Verlet. Phys.Rev.1967, v.159, p.98; ibid, v.165, p.201.) (См. Таблицу I)

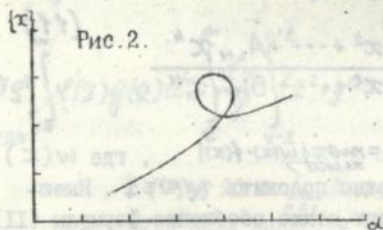
Так, например, метод МД дает $PV/nkT = 3.480$ при $T^* = -1.095$, $g^* = 0.88$, а наши вычисления по уравнению (6) - 3.401; при $T^* = -2.74$, $g^* = 0.60$ МД дает $PV/nkT = 1.89$, наши результаты - 2.079.

В качестве вспомогательной нами также написана программа /25/, позволяющая локализовать точку изменения функциональной зависимости $y=y(x)$ на некоторых наборах экспериментальных дан-



ных X_i и Y_i ; посредством исследования количества членов ряда Фурье, необходимых для достижения определенной точности аппроксимации зависимости $y=y(x)$ рядом Фурье. Другими словами, если для достижения одинаковой точности на интервалах $[X_A, X_C]$ и $[X_C, X_B]$ требуется различное количество членов ряда (рис.1), то это означает, что в точке C произошло изменение функциональной зависимости. Таким способом можно исследовать также результаты численных экспериментов, выполненных методами Монте-Карло и молекулярной динамики на предмет описания или фазового прихода.

Основным содержанием ГЛАВЫ 3 является программа BEATLE /34/, позволяющая строить непрерывную, возможно самопересекающуюся кривую в n -мерном пространстве, представленную, например, на рис.2, а также выяснять тип особых точек этой кривой.



С помощью программы BEATLE можно изучать поведение решения любой ($i \leq 50$) системы нелинейных алгебраических уравнений

$$F_i(x, \alpha) = 0$$

в зависимости от изменения бифуркационного параметра α ,

определять тип бифуркаций, а также строить асимптоты ветвей в точке бифуркации.

ГЛАВА 4. Учет поправок, обусловленных наличием неаддитивных трехчастичных взаимодействий, как возмущений системы, описывающейся в основном состоянии уравнением Боголюбова-Борна-Грина.

В первом параграфе главы рассмотрена система незаряженных частиц, взаимодействующих посредством как парно-аддитивных, так и неаддитивных трехчастичных потенциалов, потенциальная энергия которой представляема в виде

$$U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i,j} \varphi(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{i,j,k} \varphi(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k). \quad (12)$$

Свободную энергию такой системы можно представить в виде

$${}^3\mathcal{F}_N = -kT \ln {}^3Q_N = -kT \ln Q_N - kT \ln \Delta Q, \quad (13)$$

где ${}^3\mathcal{F}_N$ - полная свободная энергия возмущенной системы, 3Q_N - конфигурационный интеграл возмущенной системы, Q_N - конфигурационный интеграл системы в основном состоянии (т.е., когда имеют место только парно-аддитивные взаимодействия $\varphi(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$), ΔQ - поправка к Q_N , обусловленная наличием неаддитивных трехчастичных взаимодействий.

Исходя из определения 3Q_N :

$${}^3Q_N = \int \exp(-\beta \sum_{i,j \in N} \varphi(\vec{r}_i, \vec{r}_j)) \exp(-\beta \sum_{i,j,k \in N} \varphi(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k)) d^N \vec{r},$$

и разлагая $\exp(-\beta \sum \varphi(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k))$ по трехчастичным функциям Майера f_{ijk} , выражение (14) можно представить в виде /1,3,20/

$${}^3Q_N = Q_N \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha_n}{n!} d^n, \quad (15)$$

где

$$\alpha_n = \frac{n!}{Q_N} \int \exp(-\beta \sum_{i,j \in N} \varphi(\vec{r}_i, \vec{r}_j)) \left(\sum_{ijk} f_{ijk} \dots \sum_{pqrst} f_{pqrst} \dots \right) d^n \vec{r} \quad (16)$$

-выражения, зависящие от $\varphi(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ и $\varphi(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k)$. Тогда формула (13) примет вид

$${}^3\mathcal{F}_N = \mathcal{F}_N - kT \ln \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha_n}{n!} d^n, \quad (17)$$

α - некоторый параметр, впоследствии полагаемый равным единице. Используя определение введенных Н.Н. Боголюбовым функций распределения $g_s(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_s)$ (16) можно записать в виде:

$$\alpha_n = n! \sum_{S_n} \frac{\delta_{S_n}}{P_{S_n}} \int f_{ijk} \dots f_{prs} g_{S_n}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{S_n}) d^{S_n} \vec{r}, \quad (18)$$

где δ_{S_n} - число различных диаграмм (число свободных графов), которые можно получить $S_n!$ перестановками индексов $i, j, k, \dots, p, r, s, \dots$ в множестве $\{1, 2, \dots, S_n\}$; P_{S_n} - порядок группы симметрии диаграммы из S_n частиц. Полагая в (17) $\alpha = 1$, получаем для поправки к свободной энергии следующее выражение ($\delta_{S_n} = S_n! / P_{S_n}$):

$$\Delta \mathcal{F} = -kT \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{\{n_i\}} (-1)^{\sum n_i - 1} \left(\sum_i n_i - 1 \right)! \prod_i \frac{(a_{n_i} / i!)^{n_i}}{n_i!} \quad (19)$$

Дифференцируя (17) по V , с учетом (19), получаем формулу для вычисления давления (20)

$$\begin{aligned} P = & \rho kT - \frac{\rho}{6V} \int |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \psi'(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \\ & - \frac{kT}{3} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{\{n_i\}} (-1)^{\sum n_i - 1} \left(\sum_i n_i - 1 \right)! \sum_{k=1}^{\infty} \left(\prod_{i \neq k} \frac{(a_{n_i} / i!)^{n_i}}{n_i!} \frac{(a_{n_k} / k!)^{n_k - 1}}{k! (n_k - 1)!} \right) \\ & \cdot \left[\sum_{S_{n_k}} \frac{\delta_{S_{n_k}}}{P_{S_{n_k}}} (2 S_{n_k}) \int f_{ijk} \dots f_{prs} d^{S_{n_k}} \vec{r} - \right. \\ & - \sum_V \int \vec{r}_V (\nabla_V f_{ijk} \dots f_{prs} - \beta f_{ijk} \dots f_{prs} \nabla_V \psi_{S_{n_k}} g_{S_{n_k}} d^{S_{n_k}} \vec{r} - \\ & \left. - \beta \rho \int f_{ijk} \dots f_{prs} \vec{r}_V \nabla_V \psi(|\vec{r}_V - \vec{r}_{S_{n_k}+1}|) g_{S_{n_k}+1} d^{S_{n_k}+1} \vec{r} \right]. \end{aligned}$$

Формула (20) дает вирialное разложение $P = P(V)$, учитывающее неаддитивные трехчастичные взаимодействия.

Опуская в (20) члены порядка малости выше ρ^3 , получаем:

$$P = \rho kT - \rho^2 kT B_2 / V - \rho^3 kT B_3 / 3V^2,$$

где

$$B_2 = \frac{1}{6} \int |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \psi'(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2,$$

$$B_3 = \frac{1}{6} \int (6f_{123} - 3\vec{e}_i (\nabla_i f_{123} - \beta f_{123} \nabla_i \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)) g_3 d\vec{r}^3.$$

Формулу (19) можно существенно упростить обратившись к физическому содержанию рассматриваемой задачи. Выделим в (19) член, линейный по α_n . Тогда

$$\Delta \mathcal{F} = -kT \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{S_n} \frac{g_{S_n}}{\rho_{S_n}} \int f_{ijk} \dots f_{pqs} g_{S_n}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{S_n}) \alpha^{S_n} \vec{e} +$$

+ нелинейные члены.

Так как развиваемая нами теория верна только при малых значениях трехчастичных потенциалов φ_{ijk} , то мы с той же степенью точности вправе пренебречь в формуле (21) нелинейными членами.

Сгруппируем в (21) члены при одинаковых степенях плотности:

$$\Delta \mathcal{F} = -NkT \sum_{s=3}^{\infty} s^{s-1} \cdot \frac{1}{V} \int \sum_n \frac{1}{\rho_{S_n}} \mathcal{D}_s^n g_{S_n}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{S_n}) \alpha^{S_n} \vec{e}, \quad (22)$$

где \mathcal{D}_s^n - диаграммы из s вершин и n связей, суммирование производится по всем неприводимым диаграммам из S_n частиц.

При вычислении поправок к уравнению состояния и радиальной функции распределения можно пользоваться выражением (21) вместо (19).

Во втором параграфе главы вычислена поправка к радиальной функции распределения системы, потенциальная энергия которой описывается формулой (12). Вычисление ведется методом функционального дифференцирования поправки к свободной энергии (19), основываясь на результатах работ Н.Н.Боголюбова и И.П.Базарова. Записывая поправку в виде /2,4,25,31/:

$$\Delta g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -kT \frac{V^2 \delta^2 \Delta \mathcal{F}}{(N-1)N \delta \varphi(\vec{r}_2) \delta \varphi(\vec{r}_1)} \quad (23)$$

для $\Delta g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ получаем

$$\frac{\delta^2 \Delta \mathcal{F}}{\delta \varphi(\vec{r}_2) \delta \varphi(\vec{r}_1)} = -kT \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{n,s} (-1)^{\sum_i n_i - 1} \left(\sum_i n_i - 1 \right)! \times \quad (24)$$

$$\times \sum_{k=1}^i \left(\sum_{\substack{c=1 \\ c+k}}^{i-r} \left\{ \prod_{m \neq k, c} \frac{(\alpha_m/m!)^{n_m-1}}{m! (n_m-1)!} \cdot \frac{\delta \alpha_{nc}}{\delta \varphi(\vec{r}_1)} \frac{(\alpha_{nk}/k!)^{n_k-1}}{k! (n_k-1)!} \cdot \frac{\delta \alpha_{nc}}{\delta \varphi(\vec{r}_2)} \right\} +$$

$$\prod_{k=2}^n \left[\frac{(a_{nk}/t!)^{n_k} (a_{nk}/k!)^{n_k-2}}{n_k! (k!)^2 (n_k-1)^2} \frac{\delta a_{nk}}{\delta \psi(r_1)} \frac{\delta a_{nk}}{\delta \psi(r_2)} + \frac{(a_{nm}/m!)^{n_m} (a_{nm}/k!)^{n_m-1}}{n_m! k! (n_m-1)!} \frac{\delta^2 a_{nm}}{\delta \psi(r_1) \delta \psi(r_2)} \right]. \quad (25)$$

Учитывая, что

$$\frac{\delta a_{nk}}{\delta \psi(r_1)} = n_k! \sum_{s_{nk}} \frac{g_{s_{nk}}}{P_{s_{nk}}} \int f_{ijk} \dots f_{pis} \frac{\delta}{\delta \psi(r_1)} g_{s_{nk}}(r_1, \dots, r_{s_{nk}} | \psi) d^{s_{nk}} \vec{r},$$

$$\frac{\delta^2 a_{nk}}{\delta \psi(r_1) \delta \psi(r_2)} = n_k! \sum_{s_{nk}} \frac{g_{s_{nk}}}{P_{s_{nk}}} \int f_{ijk} \dots f_{pis} \times \frac{\delta^2}{\delta \psi(r_1) \delta \psi(r_2)} g_{s_{nk}}(r_1, \dots, r_{s_{nk}} | \psi) d^{s_{nk}} \vec{r}. \quad (26)$$

Вычисляя производные (25) и (26) и ограничиваясь в (23) линейным по плотности членом, получаем

$$\Delta g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -3\beta g \int f_{123} g_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) d^3 \vec{r}_3. \quad (27)$$

Предложенная методика допускает обобщение на случай заряженных частиц /2,5/.

Третий параграф главы посвящен применению к полученным нами разложениям для поправок к давлению и радиальной функции распределения метода ускорения сходимости, предложенного И.П.Базаровым, а также вскрытию физического смысла этого метода, означающего отказ от перехода к неприводимым диаграммам при суммировании рядов. Показано /27,28/, что вторая теорема Майера верна только в предельном случае (бесконечные ряды диаграмм). Любое обрывание ряда неприводимых диаграмм ведет к ухудшению сходимости рядов для различных, вычисляемых на основе неприводимых диаграмм, термодинамических величин.

В результате для поправок к давлению и радиальной функции распределения получены формулы /27,28/:

$$\Delta P = \frac{NkT}{V} \frac{\sum_{s=2}^{\infty} s \tilde{b}_{s,11}/v^s}{1 + \sum_{s=2}^{\infty} \tilde{b}_{s,11}/v^s} \quad (28)$$

$$\Delta g_2(\bar{r}_1, \bar{r}_2) = -\frac{k T V^2}{N(N-1)} \cdot \frac{\sum_{s=2}^{\infty} \frac{N^s}{V^s} \frac{\delta^2 \tilde{b}_{s,1}}{\delta \psi(r_1) \delta \psi(r_2)}}{1 + \sum_{s=2}^{\infty} \frac{N^s}{V^s} \tilde{b}_{s,1}} \quad (29)$$

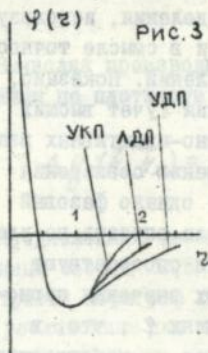
где \tilde{b}_s - вириальные коэффициенты, включающие только связанные диаграммы, содержащие неаддитивные трехчастичные взаимодействия.

ГЛАВА 5. Уравнение Боголюбова-Борна-Грина: система частиц, взаимодействующих посредством только аддитивных потенциалов.

В первом параграфе ГЛАВЫ 5 исследуется влияние точности вычисления решения на его поведение, причем самое слово "точность" понимается двояко: как в смысле физической точности аппроксимации трехчастичной функции распределения, используемой при замыкании цепочки Боголюбова, так и в смысле точности выполнения конкретных математических вычислений. Показано, что увеличение физической точности замыкания (учет высших корреляций, осуществляемых посредством парно-аддитивных взаимодействий) приводит к существенному улучшению совпадения рассчитанных изотерм с экспериментальными, однако фазовый переход кристаллизации в рамках такой модели описать не удается. Увеличение же вычислительной точности способствует учету подынтегральных выражений, включающих значения парно-аддитивного потенциала на больших расстояниях z , что, в свою очередь, приводит к возникновению ранее не наблюдавшихся эффектов. Один из них - это фазовый переход кристаллизации. Тем не менее, использование потенциалов с неслабо убывающими дальнедействующими частями неприемлемо по двум причинам: во-первых, результаты рентгеноструктурных исследований не подтверждают большой протяженности парно-аддитивных межчастичных потенциалов и, во-вторых, использование протяженных парно-аддитивных потенциалов приводит к нефизическому поведению сжимаемости: значение изотермической сжимаемости после фазового перехода "жидкость-кристалл" остается, фактически, равным значению, соответствующему газообразной фазе.

Второй параграф посвящен описанию результатов применения метода С.А.Райса (формула (I)) аппроксимации трехчастичной

функции распределения. С целью выяснения физического содержания этого метода мы решали уравнение (6), заменяя значе- ние ряда (7) аппроксимационными формулами различной слож- ности вплоть до аппроксиманты Паде [2,2]. Тестирование най- денных РРР $g_2(z)$ производилось посредством использования этих функций для вычисления давления (формула (8)) и изотер- мической сжимаемости (формула (9)). Необходимо отметить, что хотя мы существенно повысили точность вычисления коэффи- циентов $S_i(x, y, z)$ формулы (7) и точность вычисления самой паде-аппроксиманты мы, фактически, повторили результаты раз- личных авторов: при решении уравнения Боголюбова-Борна-Грина никаких сингулярностей ядра не наблюдалось ни при каких спо- собах аппроксимации функции $g_3(\bar{z}_1, \bar{z}_2, \bar{z}_3)$ в случае исполь- зования достаточно быстро убывающих парно-аддитивных межчас- тичных потенциалов. Тем не менее, проведенные вычисления по-



зволили установить непригод- ность (с физической точки зре- ния) применения удлинненных парно-аддитивных потенциалов (Рис.3: 1 - УКП - укороченный потенциал, ЛДП - леннард- джонсовый потенциал, УДП - удлинненный потенциал). Также установлено, что при любом способе замыкания при перехо- де УДП→ЛДП→УКП (рис.3) на- блюдается смещение всех значе- ний РРР $g_2(z)$ в сторону меньших значений расстояний z (Рис.4) (кривая 1 получена

при использовании потенциала УКП, Рис.3; кривая 2 - потенциа- ла УДП). Результаты тестирования представлены в Табл. I.

Вопрос о возможности описания фазового перехода первого рода обсуждается нами в третьем параграфе ГЛАВЫ 5. На осно- ве анализа литературных данных нами установлено, что одноз- начного ответа на этот вопрос в случае фазового перехода "газ-жидкость" не существует (хотя большинство авторов скло- няются к положительному), а работы,

Таблица I

Результаты расчетов термодинамических функций для однокомпонентной системы на основе РФР, полученных из уравнения ББГ с различными способами замыкания и трех типах потенциалов.

свой- ство	$T^* =$ $S^* =$	2.0								1.0								
		0.50				0.88				0.50				0.88				
		I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	
PV/NkT																		
УКП	1.30	1.59	1.52	1.46	2.73	3.00	2.92	3.26	0.21	0.45	0.40	0.49	3.43	3.26	3.25	3.16		
ЛДП	1.19	1.40	1.36	1.25	3.21	3.52	3.47	3.59	0.26	0.36	0.30	0.33	3.54	3.43	3.39	3.58		
УДП	1.20	1.21	1.26	1.19	2.69	3.48	3.51	3.44	0.18	0.24	0.26	0.23	3.97	3.90	3.91	3.93		
$\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T$																		
УКП	2.96	3.24	3.12	3.21	9.85	9.72	9.76	9.82	3.02	3.15	3.21	3.29	8.80	8.91	9.04	8.97		
ЛДП	1.56	2.24	1.91	2.17	9.30	9.48	9.36	9.43	2.86	2.98	2.96	2.83	8.11	8.03	8.16	8.05		
УДП	1.31	1.36	1.38	1.42	8.99	9.00	9.01	8.81	2.81	2.74	2.72	2.71	7.94	7.80	8.00	7.94		

Примечание: расчеты в колонках I, II, III, IV соответствуют следующим аппроксимациям для ζ : I - $\zeta = 0$, II - $\zeta = \varphi^2 \delta_4$, III - $\zeta = \varphi^2 \delta_4 + \varphi^2 \delta_5$, IV - $\zeta = \zeta$ (Падё).

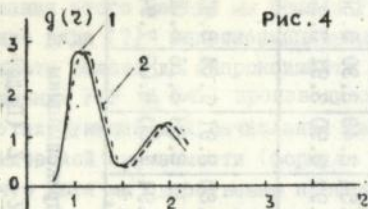


Рис. 4

в которых был "найден" фазовый переход "жидкость-кристалл", в принципе неверны (еще раз подчеркиваем, что речь идет о работах, посвященных интегральным уравнениям для бинарной функции распределения и, в первую очередь, уравнению Боголюбова-Борна-Грина), так как практически во всех них

следствие некоторых математических операций пытаются выдать за физическую причину. Поясним сказанное. Практически сразу после введения СП Дж. Дж. Кирквуда пытался получить фазовый переход "жидкость-кристалл" линеаризуя уравнение БГ:

$$\chi h(\chi) = \frac{1}{(2\eta)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\epsilon s [\lambda(s)]^2 \sin s \chi}{\lambda - \epsilon \lambda(s)} ds \quad (30)$$

где $\chi' = (2\eta)^{1/2} s$,

$$\epsilon - 1 = \frac{\int_0^{\infty} \chi^2 h(\chi) f(\chi) d\chi}{\int_0^{\infty} \chi^2 h(\chi) d\chi}; \quad f(\chi) = e^{-\beta\varphi(\chi)} - 1;$$

$$s \lambda(s) = (2\eta)^{1/2} \int_0^{\infty} \chi f(\chi) \sin s \chi d\chi; \quad g(\chi) = e^{-\beta\varphi(\chi) + h(\chi)},$$

Ур. (30) действительно имеет сингулярную точку (возможно, несколько) и, следовательно, может описывать ветвление решения. Однако более внимательный взгляд на уравнение (30) позволяет заметить, что сингулярность его ядра привнесена самой процедурой линеаризации, так как ядро исходного нелинейного уравнения сингулярности не содержит.

Не совсем верно и утверждение некоторых авторов, что экстраполируя изотерму $P=P(V)$ с помощью аппроксиманты Паде, вычисленной по значениям коэффициентов вириального разложения для давления в газовой области, можно описать фазовые

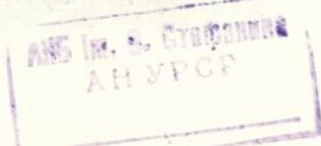
переходы "газ-жидкость" и "жидкость-кристалл". На первый взгляд, такой подход кажется весьма приемлемым, так как из литературы известно, что можно экстраполировать функцию за круг сходимости, представив ее в виде аппроксиманты Паде, коэффициенты которой вычислены по коэффициентам ряда Тейлора функции внутри круга сходимости: все дело в точности (количестве верхних знаков) коэффициентов ряда Тейлора. К сожалению, такой подход неприемлем именно из-за недостаточной точности вычисления вириальных коэффициентов. В шестой главе мы описываем результаты наших вычислений изотермы по коэффициентам вириального ряда для газовой области.

Резюмируя результаты ГЛАВЫ 5 можно утверждать, что никакое повышение точности решения уравнения Боголюбова-Борна-Грина в приближении парно-аддитивных межчастичных взаимодействий (используя физически разумные значения потенциалов и плотности) не позволяет получить ветвление его решения, и следовательно, описать фазовый переход кристаллизации. Тем не менее этот фазовый переход был получен для модельных систем методами Монте Карло и молекулярной динамики. Таким образом, между экспериментальными и теоретическими данными, полученными для некоторой конкретной системы, возникают определенные противоречия.

Основные полученные нами результаты представлены в шестой главе диссертации, которую мы постарались представить в автореферате наиболее подробно. В этой главе мы (и, как нам кажется, убедительно) показываем, что учет неаддитивных трехчастичных взаимодействий позволяет снять противоречия и описать фазовый переход кристаллизации при помощи интегрального уравнения Боголюбова-Борна-Грина.

ГЛАВА 6. Уравнение Боголюбова-Борна-Грина: система частиц, взаимодействующих посредством аддитивных парных и неаддитивных трехчастичных потенциалов.

Учет высших корреляций является весьма сложным вычислительным процессом, и, вообще-то, существуют два способа учета таковых: первый - это непосредственный учет диаграмм, соответствующих высшим корреляциям, когда ребра диаграмм (ребра описывают двухчастичные взаимодействия в системе)

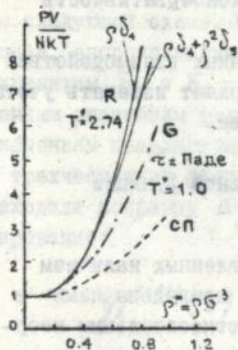


остаются неизменными и, второй — когда ограничиваются несколькими описываемыми простейшими корреляциями диаграммами, а высшие корреляции учитывают посредством перенормировки взаимодействий ("одеванием" ребер диаграммы), т.е. посредством учета изменения двухчастичных взаимодействий, возникающих вследствие включения высших корреляций /35/. Второй способ, при аналитическом его изложении, выглядит компактнее и элегантнее, однако является более сложным при выполнении конкретных вычислений, потому что уже на втором шаге итераций в экспонентах ядра уравнения БЭГ будут находиться осциллирующие функции. Проведенные нами вычисления по полученному в /35/ методом перенормировки взаимодействий уравнению показали крайнюю трудоемкость, а главное, неустойчивость такой вычислительной схемы. Этот факт также послужил для нас аргументом в пользу использования метода Райса.

В ГЛАВЕ 5 мы показали, что выполненные нами по модифицированному (в смысле конкретной вычислительной схемы) методу Райса расчеты уравнения состояния качественно совпадают с его результатами. В принципе, не составляет труда добиться полного совпадения изотерм, варьируя параметры парно-аддитивного межчастичного потенциала. При расчетах мы использовали потенциал (6.1), условие обрезания которого мы подобрали по совпадению (достаточно хорошему) изотерм $P=P(V)$ (Рис. 5: $\rho^* = \rho \sigma^3$ — приведенная плотность, $P^* = P / (N k T)$ — приведенное давление; знаком R — отмечены результаты Райса, знаком G — наши). Вычисления показывают полное качественное совпадение с результатами работ Райса, включая и тот факт, что вычисляя приведенное давление как при $T^* = 2.74$, так и при $T^* = 1.0$ мы не сталкивались ни с какими вычислительными трудностями, как-то: срыв решения, расходимость итерационного процесса и т.п. Количественное несоответствие результатов работ Райса и наших можно смело отнести к неточности работы вычислительных схем (и, возможно, их различию). В свое время, мы искали различные пути усовершенствования уравнения БЭГ / 6, II/ с целью нахождения на графике изотермы $P=P(V)$ ветвей, соответствующих жидкой и кристаллической фазам. Теперь нам совершенно очевидно, что это был путь в неправильном направлении: вычисляя давление по формуле $P=P(V)$ мы в принципе не можем получить две различные ветви, так как это формула, а не уравнение и только найдя точку ветвления решения уравнения БЭГ (точку ветвления ра-

диальной функции распределения (РФР)), мы можем найти РФР, соответствующие различным ветвям, а уже по ним и формуле $P=P(V)$ получить различные ветви давления. Во всех своих расчетах мы использовали усеченный справа леннард-джонсовский потенциал с параметрами аргона $\epsilon_2 = 119$ К, $\sigma_2 = 3.405$ Å:

$$\Psi_2(r) = \begin{cases} 4\epsilon_2 \left((\sigma_2/r)^{12} - (\sigma_2/r)^6 \right); & r \leq 4.5 \cdot \sigma_2 \\ 0 & ; r > 4.5 \cdot \sigma_2 \end{cases} \quad (31)$$



В ГЛАВЕ 5 мы уже отмечали возникающее при расчетах термодинамических свойств противоречие: невозможно одновременно и описать кристаллизацию, и получить правильное значение сжимаемости. Исходя из того факта, что рентгеноструктурные исследования не подтверждают протяженности парно-аддитивных потенциалов, а взятые в виде (31) парно-аддитивные потенциалы не позволяют описывать вырождение ядра уравнения ББГ, мы стали искать пути привлечения дополнительной физической информации, которой и являются неаддитивные трехчастичные взаимодействия. Нами было установлено, что

только учет неаддитивных многочастичных (и в первую очередь трехчастичных) взаимодействий позволяет описать фазовый переход "жидкость-кристалл", т.е. изменяет физическую ситуацию не только количественно, но и качественно. Этот полученный нами результат хорошо согласуется с результатами работ по исследованию возможности самоорганизации (в нашем случае, кристаллизации) хаотической системы.

Учет неаддитивных трехчастичных взаимодействий в рамках цепочки Боголюбова является весьма трудной задачей. Конечно, можно формально, в символическом виде, выписать цепочку интегро-дифференциальных уравнений, включающих неаддитивные трехчастичные потенциалы, но для выполнения конкретных вычислений цепочку уравнений надо замкнуть, а в настоящее время не существует

приемлемой методики замыкания цепочки даже в приближении парно-аддитивных взаимодействий на уровне четырехчастичных корреляций. В ГЛАВЕ 2 мы показали, что применение для этой цели суперпозиционного приближения Дж.Дж.Кирквуда и надсуперпозиционного приближения И.З.Фишера приводит к заведомо неверным результатам. Использование же вместо этих приближений более правильных (с точки зрения теории вероятностей) формул для аппроксимации высших корреляций привело бы к уравнениям, катастрофически сложным в смысле выполнения конкретных вычислений. Поэтому мы находим именно поправки к уравнению Боголюбова-Борна-Грина, так как:

- 1) Нахождение поправок к суперпозиционному приближению Кирквуда по методу Райса позволяет сохранить консервативность рассматриваемой системы;
- 2) учет потенциалов неаддитивных трехчастичных взаимодействий в виде поправок к парно-аддитивным позволяет избежать учета первых при расщеплении цепочки Боголюбова.

§ 6.1. Учет поправок при вычислении радиальной функции распределения.

Методика учета поправок к РРР, обусловленных наличием неаддитивных трехчастичных взаимодействий, приведена нами в ГЛАВЕ 4. Интегрируя по углам и переходя к относительным координатам, преобразуем формулу (27) к виду:

$$\Delta g_2(r) = -\frac{3g}{kT} \cdot \frac{1}{r} \int_0^\infty s ds \int_{|r-s|}^{r+s} t dt f(r, s, t) g_3(r, s, t) \quad (32)$$

Входящую в (32) трехчастичную функцию распределения $g_3(r, s, t)$ можно (и нужно) аппроксимировать каким-либо способом. Наиболее правильно для этой цели использовать приближение, уже примененное при замыкании цепочки, т.е. суперпозиционное приближение Кирквуда. При расчетах в качестве межчастичного потенциала использовали потенциал Леннард-Джонса (31) и переход к безразмерным величинам по правилу $T^* = kT/\epsilon_2 \rightarrow T^*$, $r^* = r/\epsilon_2 \rightarrow r$, $s = \sqrt{v}$, $g^* = g\epsilon_2^3 \rightarrow g$, $\gamma = \epsilon_2/\epsilon_3$, где ϵ_2 - коэффициент, отвечающий за размерность неаддитивного трехчастичного потенциала: $\psi_3(r, s, t) = \epsilon_3 \psi(r, s, t)$. Неаддитивный трехчастичный потенциал, необходимый

для вычисления $\Delta g_2(\kappa)$, а также давления, брались в самой простой форме:

$$\varphi_3(\kappa, s, t) = E_3 \exp(-(\kappa + s + t)/3\zeta_3) = E_3 \varphi(\kappa, s, t), \quad (33)$$

где E_3 - константа, имеющая размерность энергии, ζ_3 - диаметр частицы. Пригодность такого выражения для неаддитивного трехчастичного потенциала была установлена ранее. В качестве констант E_3 и ζ_3 можно использовать константы E и ζ Леннард-Джонсовских потенциалов. Следует отметить высокую чувствительность формул (32) и (35) к вариации констант неаддитивного трехчастичного потенциала (33).

Вычисление радиальных функций распределения мы проводили по следующей схеме. Сначала вычисляли РФР $g_2^{(i)}(\kappa)$ по методу Райса, аппроксимируя сумму ряда (10) по его двум первым коэффициентам δ_4 и δ_5 с помощью алгоритма Падé. Далее, по вычисленным значениям радиальных функций распределения (РФР) и значениям неаддитивного трехчастичного потенциала, входящего в трехчастичную функцию Майера $f_{ijk} = \exp(-\varphi(\kappa_i, \kappa_j, \kappa_k)) - 1$, находили поправку $\Delta g_2(\kappa)$ по формуле (32) и выполняли суммирование:

$$g_2^{(i+n)}(\kappa) = g_2^{(i)}(\kappa) + \Delta g_2^{(i)}(\kappa). \quad (34)$$

После выполнения суммирования (34) возвращались на начало схемы, то есть вычисляли $g_2^{(i+n)}(\kappa)$ в приближении Райса, и так далее, пока значения $\Delta g_2^{(i+n)}(\kappa)$, используемые в (34), не становились по модулю меньше наперед заданной величины.

Таким способом мы рассчитали несколько радиальных функций распределения в приближении "учет многочастичных парноаддитивных (δ_4, δ_5) взаимодействий по методу С.А.Райса + учет неаддитивных трехчастичных взаимодействий (НТВ) по теории возмущений" и убедились, что по внешнему виду, т.е. графикам РФР, никаких выводов о роли неаддитивных трехчастичных взаимодействий сделать нельзя, разве что происходит дополнительное смещение первого пика РФР в сторону меньших значений аргумента (аналогично, представленному на Рис.4). В общем же, в поведении РФР нельзя найти нечто характерное, обусловленное учетом.

НТВ, что полностью согласуется с результатами работ других авторов. В ГЛАВЕ 5 мы установили, что учет высших корреляций, осуществляемых в рамках парно-аддитивных взаимодействий также не приводит к каким-либо существенным изменениям в поведении $g_2(\tau)$ (Рис.6), а (возможно) возникающее осцилляционное поведение, наблюдается как при вычислении РФР в приближении Кирквуда, так и в более сложных моделях. Явление осцилляции РФР было обнаружено и в работах Дж.Дж.Козака с сотрудниками, в которых уравнение ББГ решалось при очень больших (нефизических) значениях плотности. Мы, думаем, что полученные осцилляции обусловлены осцилляцией самой применявшейся Козаком итерационной схемы решения уравнения ББГ, а очень большое значение плотности, необходимое для возникновения осцилляций $g_2(\tau)$, обусловлено ее малой точностью. (Подобное явление возникало и в наших исследованиях и описано нами в § 3.3 диссертации).

Написанные нами программы решения уравнения Боголюбова-Борна-Грина позволяют на каждом итерационном шаге схемы Зйткена-Стеффенсена (т.е. вычисления функции $g_2^{(i)}(\tau)$) контролировать значение детерминанта матрицы Якоби итерированной системы и, таким образом, вычислять те значения параметров ξ^* и $\{x_i\}$, при которых детерминант обращается в нуль (т.е. находить координаты возможной особой точки). Согласно теореме о неявных функциях вырождение матрицы Якоби системы обусловлено одновременным существованием нескольких решений, однако, при нахождении решения численными методами вырождение (обращение в нуль детерминанта матрицы Якоби системы) возможно и вследствие специфических явлений, связанных с самим вычислительным процессом. Чтобы избежать определения ложных точек вырождения (а именно точки вырождения соответствуют фазовому переходу "жидкость-кристалл"), контроль момента вырождения системы уточнялся по обращению в нуль одного из сингулярных чисел матрицы Якоби. Таким образом, суть предлагаемого нами подхода состоит в изучении свойств некоторого многообразия (кривой в многомерном пространстве), каждая точка которого является решением уравнения ББГ при определенных значениях параметров ξ^* и $\{x_i\}$. Именно изучая свойства всего многообразия решений уравнения ББГ как единого целого, нам удалось установить критерии по которым можно относить конкретные решения к определенной фазе вещества, используя для этой цели информацию об

особых точках многообразия решений – кривой в n -мерном пространстве. Инструментом исследования этой кривой (многообразия) решений является написанный нами пакет программ BEATLE, позволяющий осуществлять последовательное движение вдоль кривой решений и находить ее особые точки. Подробно устройство пакета BEATLE описано нами в работе /34/.

В ГЛАВЕ 5 и выше в ГЛАВЕ 6 мы отмечали, что решая уравнение БГ в приближении Райса нами, по сути, были повторены его результаты. Это и верно – и нет, ибо все ранее проводившиеся исследования различных приближений сводились к вычислениям радиальных функций распределения и сравнению таковых с результатами эксперимента или между собой. Применяя подобную методику мы, в принципе, не могли обнаружить существенное отличие наших результатов от любых других (с целью наглядной иллюстрации этих слов мы приводим Рис.6 : кривая 1 РФР,

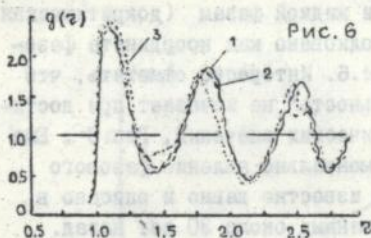


Рис. 6

вычисленная в приближении Кирквуда, 2 – РФР, вычисленная в приближении Райса, 3 – РФР, вычисленная с учетом НТВ. Только применив метод движения по многообразию решений мы получили возможность устанавливать различие между приближениями. Опишем предлагаемый нами метод подробнее.

Традиционно считается, что судить о пригодности конкретного интегрального уравнения теории жидкостей можно только имея некоторый экспериментальный материал. Совершенно очевидно, что любая последовательная физическая теория должна содержать и внутренние критерии самоконтроля, каковыми в случае теории жидкостей является возможность описания фазового перехода. Предложенный нами метод движения по кривой решений интегрального уравнения позволяет выявить особые точки этой кривой и связать их с конкретными физическими явлениями.

$n+1$ -мерное пространство решений естественным образом возникает, когда мы от интегрального уравнения БГ (5) переходим к системе нелинейных алгебраических уравнений, заменив имеющийся в (5) интеграл по ξ суммой n слагаемых ($n+1$ -ая координата

ната — это плотность ρ^* ; $T = const.$). В наших исследованиях мы использовали 32-мерное пространство. Данное количество узлов сетки по z выбрано нами как компромиссное при решении проблемы "точность — время" (зависимость точности вычисления особой точки от значения размерности n показана на Рис. 7). Именно с помощью пакета программ BEATLE, применив его к исследованию уравнения ББГ в приближении Райса, мы установили, что наши расчеты ничем (качественно) не отличаются от таковых, выполненных Райсом и сотрудниками. Исследование кривой решений уравнения ББГ позволило нам установить наличие особой точки систем нелинейных алгебраических уравнений, соответствующей как немодифицированному уравнению ББГ, так и в приближении Райса, — бифуркация "нейтральность", которую совершенно невозможно определить вычисляя радиальные функции распределения, Рис. 8. Местоположение особой точки "бифуркация нейтральность" на изотерме (ρ^*, P) находится между значениями параметров ρ_1^* и ρ_2^* , соответствующими газовой и жидкой фазам (докритическая область) и вполне может быть истолковано как координата фазового перехода "газ-жидкость", Рис. 6. Интересно отметить, что особая точка "бифуркация нейтральность" не исчезает при достижении параметрами ρ^* и T^* закритических значений, Рис. 9. Еще интереснее тот факт, что экспериментально явление фазового перехода в закритической области известно давно и описано в работах В.К.Семенченко, опубликованных около 30 лет назад. Более того, даже приведенное в этих работах объяснение физики закритического фазового перехода, вполне подходит к определению особенности "бифуркация нейтральность": утрата системой устойчивости вследствие обращения в нуль некоторого детерминанта, составленного из частичных производных термодинамических функций системы, а особая точка бифуркация "нейтральность" (по определению) связана с обращением в нуль и изменением знака детерминанта Гурвица, связанного по физическому смыслу с предыдущим детерминантом. Теперь, связывая особую точку бифуркация "нейтральность" с фазовым переходом "газ-жидкость" можно понять, почему возможно существование корреляций бесконечного радиуса и самой критической точки (критической опалесценции): отрезки кривой $P=P(V)$, соответствующие газовой и жидкой фазам, представляют различные части одной ветви решения интегрального уравнения Боголюбова-Борна-Грина, разделенные между

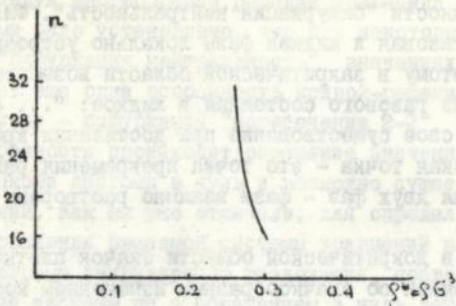


Рис.7. Значение параметра ξ^* ($T^* = 1.30$) — $(n+1)$ -й координаты особой точки "бифуркация нейтральность" — в зависимости от размерности алгебраической системы, аппроксимирующей уравнение ББГ.

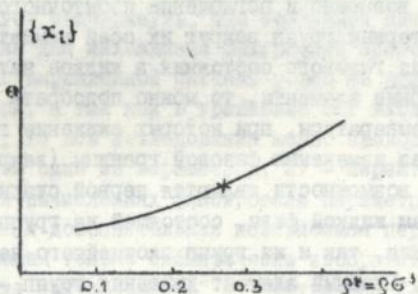


Рис.8. Особая точка "бифуркация нейтральность" на кривой (многообразии) решений уравнения ББГ в приближении Райса ($T^* = 1.30$) (схематично): x — особая точка ($\xi^* = 0.263$). Ось ординат схематически отображает изменение остальных $3I$ -ой переменных.

собой точкой особенности "бифуркация нейтральность". Физически это означает, что газовая и жидкая фазы локально устроены одинаково и именно поэтому в закритической области возможен непрерывный переход из газового состояния в жидкое: "... сами фазы не прекращают свое существование при достижении критической точки. Критическая точка - это точка прекращения раздельного сосуществования двух фаз - фазы взаимно растворены друг в друге" (Дж.Бернал).

Наблюдающийся в докритической области скачок плотности на самом деле не связан со скачкообразным изменением координационного числа на микроскопическом уровне, а возникающий при сжатии газа ближний порядок содержит кластерные группы, обладающие осью 5-го порядка и ничего общего с кристаллическим не имеет. Образование плотных, икосаэдро-подобных некристаллических структур сопровождается значительным тепловыделением и возможно существование области значений параметров ξ^* и T^* , в которой сжатие будет приводить к разделению фаз (докритическая область), однако, возможно и поглощение избыточного тепла за счет вращения кластерных групп вокруг их осей симметрии. Так как при переходе из газового состояния в жидкое нет никакого запрета на структурные элементы, то можно подобрать такие значения давления и температуры, при которых сжатие газа происходит постепенно, без изменения фазовой границы (закритическая область). Обе эти возможности являются первой стадией конденсации - образованием жидкой фазы, состоящей из групп как кристаллического строения, так и из групп плотнейшего некристаллического строения. Главный элемент движения групп - вращение. Вторая стадия конденсации - это объединение групп, причем теперь не все кластерные образования пригодны для образования кристаллической фазы и, таким образом, непрерывный переход из жидкой фазы в кристаллическую на микроуровне невозможен. Далее мы покажем, что с помощью метода движения вдоль кривой решений можно получить и это последнее утверждение.

Исследуя многообразие решений уравнения Боголюбова-Борна-Грина нами было установлено, что при некоторых, больших, чем в точке "бифуркация нейтральность" значениях параметра g^* , существует еще одна особенность кривой-решения в $n+1$ -мерном пространстве - бифуркация "пересечение 2-2". Именно в точке этой особенности происходит обращение значения детерминанта матрицы Якоби системы в нуль и возможно существование нескольких решений. Как мы уже отмечали, для определения точного момента вырождения решаемой системы уравнений нами был написан пакет программы сингулярного разложения, позволяющий связывать вырождение системы не с обращением в нуль детерминанта матрицы Якоби, а с достижением одним из ее сингулярных чисел значения, меньшего наперед заданного. Такой метод позволяет избежать учета ложных точек вырождения: возможны случаи, когда модуль детерминанта становится меньшим практически любого наперед заданного числа, например, 10^{-20} , и тем не менее, сама матрица Якоби является хорошо обусловленной и может даже иметь число обусловленности равное единице /34/.

Следует подчеркнуть, что созданное нами математическое обеспечение для нахождения бифуркаций пригодно только в случае, когда ранг вырожденной системы ровно на единицу меньше ранга невырожденной, а так как в уравнение ББГ входят два независимых параметра, то все исследования можно проводить, если: 1) - зафиксировать один из параметров; 2) - перейти к их комбинации. Мы в своих вычислениях фиксировали параметр T^* , а параметр g^* выступал как дополнительная независимая переменная. К сожалению, мы можем только схематически изобразить положения точек "бифуркация нейтральность" и "бифуркация 2-2": каждый график РФР является точкой 32-мерного многообразия при постоянном значении T . Применение развитой нами методики позволяет относить визуально совершенно идентичные РФР $g_i(t)$ к определенной фазе, сопоставляя значения параметров g^* и T^* этих функций $g_i(t)$ со значением параметров g^* и T^* соответствующих критических точек (напомним, что $T^* = const$ для всей исследуемой кривой решений). В критической точке "бифуркация пересечение 2-2" программа BEATLE печатает значения всех переменных (в нашем случае, тридцати двух), а также коэффициенты 32-х уравнений асимптотик для первой ветви вида $y = a_i x + b_i$ ($i = 1, 32$), и коэффициенты 32-х асимптотик второй ветви. Далее мы можем продолжить вычисления, двигаясь по наперед выбранной нами

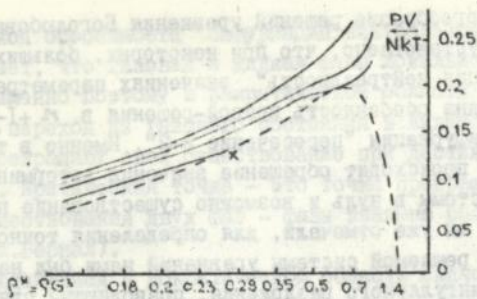


Рис.9. Положение особой точки "бифуркация нейтральность" в сравнении с результатами работ С.А.Райса: x - особая точка; $\xi^* = 0.263$, $T^* = 1.30$.
(Ввиду полного отсутствия данных о точности вычислений, выполненных в работах Райса, говорить что-либо по поводу месторасположения особой точки не имеет смысла).

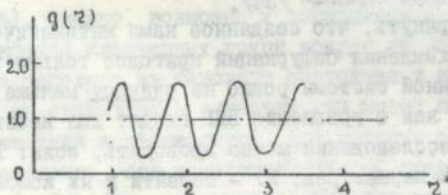


Рис.10. Осцилляционное поведение (ответвление "бифуркации цикла") функции $g_2(\tau)$, наблюдающееся при учете неаддитивных трехчастичных взаимодействий ($\xi^* = 0.815$; $T^* = 1.30$; $\epsilon_1 = 119K$, $\epsilon_2 = 150K$).

Период осцилляций вычислен в нулевом приближении по формуле (3А.1). Найденные комплексно-сопряженные корни $\lambda = 0.206 + i \cdot 7.85$ и $\bar{\lambda} = 0.206 - i \cdot 7.85$ позволяют вычислить период $T = 2\pi / 7.85 = 0.794 \approx 0.8$. Так как на доказательство существования периодического решения не влияет значение его амплитуды, то амплитуда нами не вычислялась и ее значение на рисунке приведено условно.

ветви, в частности, по ветви, относящейся к кристаллической фазе. Для уверенного начала движения по выбранной ветви $g_2(\tau)$ необходимо очень точно определить координаты точки вырождения и, следовательно, коэффициенты асимптотик $y = a \cdot x + b$: это обстоятельство и послужило аргументом в пользу применения метода сингулярного разложения /24/.

С целью исследования ветвей решений уравнения Боголюбова-Борна-Грина в точке бифуркации "пересечение 2-2" мы представили его в виде автономной системы уравнений. Это было сделано нами с целью получения возможности использования богатого программного обеспечения по нахождению бифуркации цикла, т.е. ответвления периодического решения. Мы убеждены, что только установление факта ответвления периодического решения может служить доказательством возникновения кристаллической фазы, так как решение системы алгебраических уравнений в принципе не может дать периодического решения: решая такую систему мы находим корни, а не функцию и можем говорить лишь о том, что решение "похоже на периодическое" (см. Рис. 6). Исходное же интегральное уравнение ББГ допускает периодические решения-функции. Исследуя собственные числа матрицы Якоби, мы установили, что при движении от точки бифуркации по одной из ветвей появляются комплексные собственные числа, что соответствует ответвлению периодического решения или, пользуясь физической терминологией, возникновению осцилляции $g_2(\tau)$.

На Рис. 10 мы воспроизводим одно из таких решений, а на Рис. 11 мы приводим $g_2(\tau)$ из работ Дж.Дж.Козака. Анализируя приведенные на этих рисунках графики радиальных функций распределения $g_2(\tau)$, мы не понимаем два момента: во-первых, как с помощью итерационной схемы найдено периодическое решение и, во-вторых, почему это решение затухает (см. Рис. 11). Эти неясности позволяют нам еще раз высказать мысль о том, что получаемые Дж.Дж.Козаком периодические решения связаны с неустойчивостью самой вычислительной схемы, хотя ее неустойчивость может быть связана именно с наличием точки ветвления. Примененный нами метод позволяет конструктивно доказать существование периодического решения, то есть, предъявить его, хотя говорить о точности найденного решения не имеет никакого смысла: при получении автономной системы дифференциальных уравнений относительно функции $h(\tau) = g(\tau) - 1$ было сделано "прибли-

жение больших значений λ ". Тот факт, что получена система дифференциальных уравнений относительно $f_2(\lambda)$ значения, тем более для доказательства периодичности, не имеет.

§ 6.2. Учет поправок при вычислении уравнения состояния.

Запишем в пригодном для численных расчетов виде формулу для давления (20), учитывая неаддитивные трехчастичные взаимодействия (потенциал парно-аддитивных взаимодействий взят в виде (31), потенциал неаддитивных трехчастичных взаимодействий - в виде (33)):

$$\begin{aligned}
 \frac{p\sigma}{kT} = & 1 + \frac{16\tilde{\eta}^2\sigma^2}{T^*} \int_0^\infty \lambda^3 (2/\lambda^{13} - 1/\lambda^9) g_2(\lambda) d\lambda - & (35) \\
 & - 8\tilde{\eta}^2\sigma^2 \int_0^\infty \lambda^2 d\lambda \int_0^\infty s ds \int_{|\lambda-s|}^{\lambda+s} f(\lambda, s, t) g_3(\lambda, s, t) t dt - \\
 & - \frac{4\tilde{\eta}^2\gamma\sigma^2}{3T^*\gamma} \int_0^\infty \lambda^2 d\lambda \int_0^\infty s ds \int_{|\lambda-s|}^{\lambda+s} e^{-\frac{\gamma(\lambda+s)t}{3\gamma}} e^{-\frac{\gamma}{T^*}\varphi(\lambda, s, t)} g_3(\lambda, s, t) t dt + \\
 & + \frac{96\tilde{\eta}^2\gamma\sigma^2}{T^*} \int_0^\infty \lambda^2 d\lambda \int_0^\infty s ds \int_{|\lambda-s|}^{\lambda+s} f(\lambda, s, t) \cdot (2/\lambda^{13} - 1/\lambda^9) \times \\
 & \times g_3(\lambda, s, t) t dt,
 \end{aligned}$$

где $\gamma = \epsilon_3/\epsilon_2$, $\delta = \epsilon_3/\epsilon_2$, (см. формулы (31), (33)).

Входящая в подынтегральные выражения формулы (35) трехчастичная функция распределения $g_3(r^*, s^*, t^*)$ представлялась в виде тройного произведения предварительно проинтерполированной кубическими сплайнами радиальной функции распределения $g_2(r^*)$, т.е. $g_3(r^*, s^*, t^*) = g_2(r^*)g_2(s^*)g_2(t^*)$.

Формулы (32) и (35) получены нами как поправки, обусловленные наличием в термодинамической системе слабых неаддитивных взаимодействий и наиболее логичной была бы следующая схема вычислений:

1. Вычисление радиальной функции распределения для системы, описываемой только парно-аддитивными взаимодействиями.
2. Вычисление радиальной функции распределения с учетом поправки. Поправка вычисляется по формуле (34) один раз и результирующая функция распределения $g_2^*(r^*) = g_2(r^*) + \Delta g_2(r^*; \varphi_{ij,k})$.
3. Вычисление давления по формуле (35), причем в качестве входящей в эту формулу распределения используется $g_2(r^*)$, соответствующая системе с парно-аддитивными взаимодействиями. Неаддитивные взаимодействия учитываются через входящие в формулу (35) трехчастичные функции Майера.

Предложенный нами итерационный процесс (см. формулу (34) и стр. 21) фактически позволяет непосредственно вычислять радиальные функции распределения системы, в которой имеются парно-аддитивные взаимодействия и трехчастичные неаддитивные взаимодействия, однако условие малости имеющих в системе неаддитивных взаимодействий остается в силе. Эти рассуждения действительны и для формулы (35): если в качестве функций $g_2(r^*)$ использовать функцию $g_2^*(r^*)$, то формула (35) позволяет вычислять давление для системы, усреднение в которой выполняется по сумме аддитивных и неаддитивных взаимодействий.

Сказанное выше является физическим смыслом проводимых нами вычислений и показывает, каким образом нам удалось расширить и углубить физическое содержание результатов ГЛАВЫ 4 идя по пути синтеза аналитических и численных методов решения уравнений.

§ 6.3. Фазовые переходы первого рода.

Исследование физики фазовых переходов первого рода (конкретнее, фазовых переходов конденсации и кристаллизации) было начато в пионерских работах Кирквуда, Майера, Борна и Фукса, Кана и Уленбека, Боголюбова, Тябликова, Янга и Ли и продолжено

в огромном количестве работ многих других авторов. "Однако никто из них фактически не "доказал" существование конденсации" — утверждается в монографии А.Исихары. Статистическая механика, в, таким образом, вопрос о том, описывает ли конкретная физическая теория фазовый переход первого рода является актуальным и по сей день. Предложенный нами метод движения вдоль многообразия решений (метод ДВМ) позволяет однозначно отвечать на вопрос о возможности описания конкретной теорией фазового перехода первого рода. Следует особо отметить, что с помощью метода ДВМ нельзя непосредственно ответить на вопрос о том, как надо модифицировать теорию с целью описания фазового перехода — метод позволяет только выявлять и классифицировать особые точки многообразия решений. Но именно эта возможность метода позволяет использовать его в модельных вычислительных экспериментах для выяснения роли различных модификаций теории фазового перехода (или учета определенных физических факторов) в возникновении особой точки многообразия решений.

Важным условием применимости метода ДВМ является то, что тестируемая теория должна быть сформулирована в виде уравнения. Конечно, чем меньше ограничений применимости у любого метода, тем этот метод лучше и плодотворнее. Однако данное ограничение является ограничением теории, а не метода. Пусть, например, мы рассчитываем некоторую конкретную изотерму суммируя вириальный ряд для давления. Так вот, сколько бы членов ряда мы не учитывали, мы в принципе не можем получить две различные ветви изотермы. Другое дело, когда у нас есть уравнение. Непосредственно включив в него при помощи итерационного процесса учитываемые поправки, мы можем получить ветвление решения этого уравнения. Тем не менее, существует огромное количество работ, посвященных расчетам изотермы при помощи вириального ряда в надежде получить ее различные ветви, хотя начинать поиск различных ветвей изотермы надо с поиска точки бифуркации "пересечение 2-2" — ветвления решения уравнения для радиальной функции распределения.

Поиск особых точек многообразия решений является наиболее трудоемким этапом вычислений. Осуществляя последовательное движение вдоль многообразия (кривой) решений необходимо выявить критические точки — бифуркаций "нейтральность" или "пересечение 2-2", одной из координат которых является значение приве-

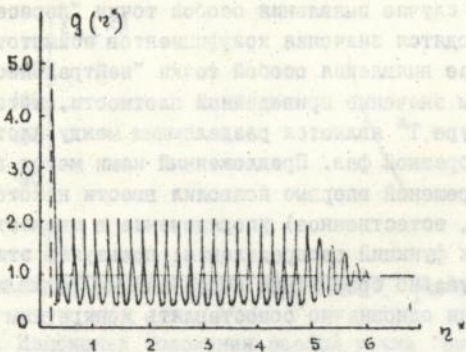


Рис.11. Осцилляционное поведение функции $g_2(z)$, полученное Дж.Дж.Козаком : ϵ_2 - квадратная яма глубиной $0,45 T^*$, $\lambda_0 - 7.033$

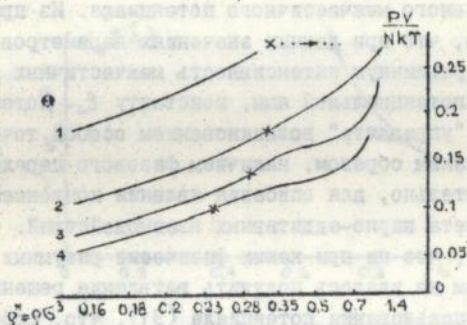


Рис.12. Зависимость положения критической точки "бифуркация нейтральность" от глубины ямы (вообще-то отношения константы потенциала Леннард-Джонса к температуре $= T^*$) межчастичного потенциала: 1 - $T^*=2.5$; $\varphi^* = 2.17$, 2 - $T^*=1.3$; $\varphi^* = 0.263$, 3 - $T^*=1.2$; $\varphi^* = 0.247$, 4 - $T^*=1.0$; $\varphi^* = 0.217$, x - точка "бифуркация нейтральность". С помощью этого же рисунка можно проиллюстрировать утверждение о том, что особая точка "бифуркация нейтральность" не исчезает при достижении параметрами φ^* и T^* закритических значений.

денной плотности. В случае выявления особой точки "пересечение 2-2", на печать выводятся значения коэффициентов асимптот ветвей решения. В случае выявления особой точки "нейтральность" мы просто запоминаем значение приведенной плотности, которое при данной температуре T^* является разделяющим между плотностями жидкой и газообразной фаз. Предложенный нами метод движения вдоль кривой решений впервые позволил ввести некоторое (и, как нам кажется, естественное) упорядочение в множестве различных радиальных функций распределения: пользуясь этим критерием можно визуалью совершенно неразличимые радиальные функции распределения однозначно сопоставлять конкретным фазам.

В ГЛАВЕ 5 мы установили, что особая точка бифуркации "нейтральность" существует в многообразиях решений как немодифицированного уравнения Боголюбова-Борна-Грина, так и модифицированного по методу Райса. На графике Рис.12 представлена зависимость положения особенности "бифуркация нейтральность" от глубины парно-аддитивного межчастичного потенциала. Из приведенных рисунков ясно, что при данных значениях параметров ϱ^* и T^* можно, задавая различную интенсивность межчастичных взаимодействий (глубину потенциальной ямы, константу ϵ_2 потенциала Леннард-Джонса), "управлять" возникновением особой точки "нейтральность" и, таким образом, наличием фазового перехода конденсации. Следовательно, для описания явления конденсации вполне достаточно учета парно-аддитивных взаимодействий.

Ранее мы писали, что ни при каких физически разумных значениях параметров нам не удалось получить ветвление решения уравнения (5) при использовании потенциала (31), что, собственно, и послужило поводом учета неаддитивных трехчастичных взаимодействий. Только учитывая обусловленные неаддитивными трехчастичными взаимодействиями поправки к РФР $g_2(r)$ (формула (32)), можно добиться возникновения особенности "пересечение 2-2" кривой решений уравнения (5).

Результаты определения положений особой точки бифуркации "пересечение 2-2" представлены на Рис.13 и Рис.14. Из приведенных на этих рисунках графиков видно, что положением особой точки (на определенной изотерме) можно "управлять" параметрами неаддитивного трехчастичного потенциала (33). Эта ситуация очень напоминает имевшую место в случае варьирования парамет-

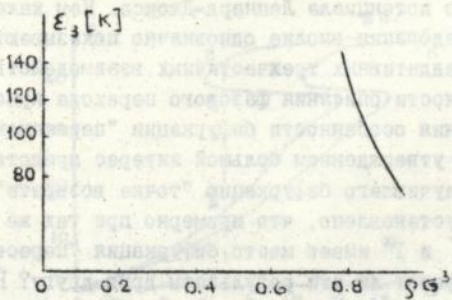


Рис.13. Изменение положения особой точки "бифуркация пересечение 2-2" в зависимости от изменения значения константы ϵ_3 неаддитивного трехчастичного потенциала (формула (33)) ($\sigma_3 = 3.4\text{Å}$, $T^* = 1.0$)

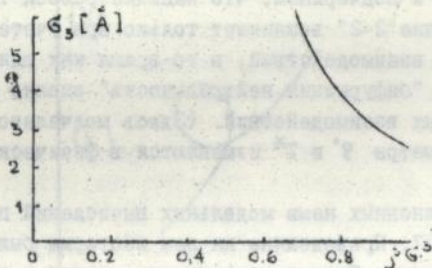


Рис.14. Изменение положения особой точки "бифуркация пересечение 2-2" в зависимости от изменения значения константы σ_3 неаддитивного трехчастичного потенциала (формула (33)) ($\epsilon_3 = 119\text{К}$, $T^* = 1.0$)

ров парно-аддитивного потенциала Леннард-Джонса. Нам кажется, что выполненные исследования вполне однозначно показывают решающую роль учета неаддитивных трехчастичных взаимодействий для получения возможности описания фазового перехода кристаллизация - возникновения особенности бифуркации "пересечение 2-2". В связи с этим утверждением большой интерес представляет результат Козака, получившего бифуркацию "точка возврата" (Рис.15). Нами же установлено, что примерно при тех же значениях параметров \mathcal{G}^* и T^* имеет место бифуркация "пересечение 2-2". Не противоречат ли эти результаты друг другу? Нет, потому что на Рис.15 приведен график проекции кривой решений уравнения ББГ на плоскость "изменение первого максимума $g_2(\tau)$ - изменения бифуркационного параметра λ " ($\lambda_0 = 4\pi\mathcal{G}_2^3$, $\lambda = \lambda_0 g_2(\tau)$). Чтобы яснее понять сказанное, надо представить себе виток спирали в трехмерном пространстве и отразить (спроектировать) его на плоскости. В некоторых положениях проекции витка будут напоминать график Рис.15, а в некоторых - график Рис.16.

Еще раз отметим и подчеркнем, что наличие особой точки бифуркации "пересечение 2-2" возникает только при учете неаддитивных трехчастичных взаимодействий, в то время как для возникновения особой точки "бифуркация нейтральность" вполне достаточно парно-аддитивных взаимодействий. (Здесь молчаливо предполагается, что параметры \mathcal{G}^* и T^* изменяются в физически разумных пределах).

Результаты выполненных нами модельных вычислений представлены на графике Рис.17. Приведенные на нем изотермы были получены следующим образом. Сначала строилось многообразие решений уравнения (5), учитывающее неаддитивные трехчастичные взаимодействия (т.е. выполнялся итерационный процесс, описанный в § 6.1 при постоянных $T^*, \mathcal{G}^*, \epsilon_1, \zeta_1, \epsilon_2, \zeta_2$). Далее, последовательно наращивая значение плотности по правилу $\mathcal{G}_{i+1}^* = \mathcal{G}_i^* + \Delta \mathcal{G}^*$, мы пытались установить координаты точки бифуркации "пересечение 2-2". В случае ее нахождения фиксировалось значение плотности \mathcal{G} и значения коэффициентов асимптотик. Следующий же шаг мы могли выполнить по любой из установленных ветвей.

Из Рис.17 видно, что именно учет неаддитивных трехчастичных взаимодействий позволяет описать фазовый переход "жидкость-кристалл", причем это можно сделать даже без модификации суперпозиционного приближения Кирквуда, (кривая В), однако, такой

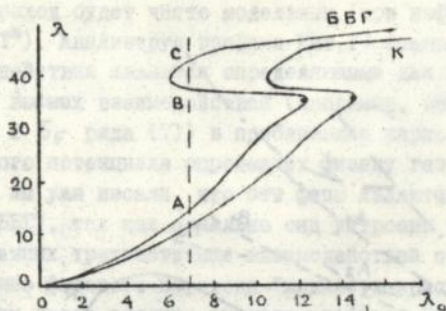


Рис.15. График функциональной зависимости $\lambda = \lambda(\lambda_0)$ из работы Дж.Дж.Козака:

• - точки возврата (особые точки "бифуркация возврат").
 Кривая ББГ соответствует значениям, полученным по уравнению Боголюбова-Борна-Грина, кривая К - по уравнению Кирквуда.

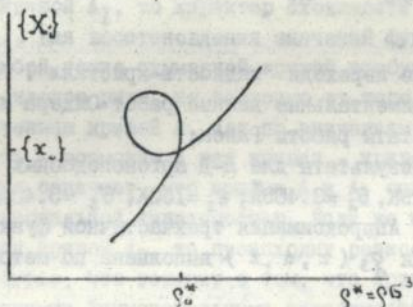


Рис.16. Схематическое изображение особой точки "бифуркация нейтральность" в пространстве решений уравнения ББГ:

ϱ^* - значение координаты соответствующей изменениям плотности в точке бифуркации "пересечение 2-2";
 $\{x\}$ - значения всех остальных пространственных координат в этой точке.

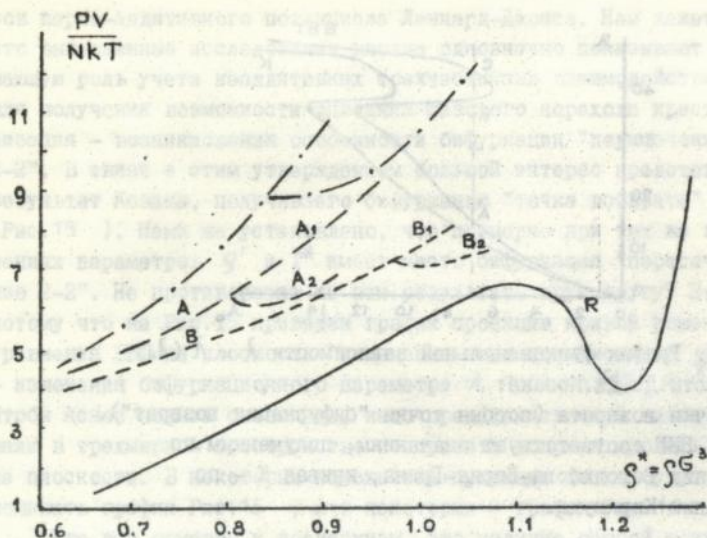


Рис.17. Фазовые переходы "жидкость-кристалл".

- ■ ■ - экспериментальные данные работ Олдера и Вайнрайта;
- — — - результаты работы Райса;
- - - - наши результаты для Л-Д аргоноподобных частиц ($\epsilon_2 = 119\text{К}$, $\sigma_2 = 3.405\text{\AA}$; $\epsilon_3 = 150\text{К}$, $\sigma_3 = 3.405\text{\AA}$; $T^* = 1:30$). Аппроксимация трехчастичной функции распределения $g_3(r, s, t)$ выполнена по методике работы Райса;
- - - - то же для системы частиц, взаимодействующих посредством очень слабого потенциала Леннард-Джонса ($\epsilon_2 = 20\text{К}$, $\sigma_2 = 3.405\text{\AA}$) и неаддитивного трехчастичного потенциала ($\epsilon_3 = 150\text{К}$, $\sigma_3 = 3.405\text{\AA}$). Аппроксимация трехчастичной функции распределения $g_3(r, s, t)$ выполнена по методике Кирквуда;
- — — - результаты работы Ротенберга.

фазовый переход будет чисто модельным (при нефизических значениях ϑ^* и T^*). Анализируя графики Рис.17 становится ясным, какие взаимодействия являются определяющими для какой физической фазы. Учет высших взаимодействий (например, описываемых диаграммами δ_4 и δ_5 ряда (7)) в приближении парно-аддитивного межчастичного потенциала определяет физику газовой и жидкой фаз (ранее мы уже писали, что эти фазы являются одной ветвью уравнения ББГ), так как локально они устроены одинаково. Учет же неаддитивных трехчастичных взаимодействий ответственен за возникновение фазового перехода "жидкость-кристалл".

В целях более полного анализа графиков Рис.17 (и получения еще одного аргумента в пользу того, что найденное нами явление - фазовый переход) мы провели Фурье-анализ представленных на графиках Рис.17 функциональных зависимостей с помощью программы, описанной в ГЛАВЕ 3. Так, если аппроксимировать рядом Фурье функциональную зависимость, отображенную кривой А, с постепенным подключением к ней функциональной зависимости, отображенной кривой A_1 , то характер сходимости ряда Фурье не меняется (т.е., для восстановления значений функциональной зависимости в любой точке суммарной кривой требуется одно и то же количество членов ряда, не зависимо от того, найдены они только по значениям кривой А, или по значениям кривой А плюс некоторая часть - возможно и вся кривая - кривой A_1). Рассмотренная ситуация означает, что кривые А и A_1 описываются одной и той же функциональной зависимостью. Если же к кривой А подключить отрезок кривой A_2 , то происходит резкое ухудшение сходимости ряда Фурье, что говорит о том, что кривые А и A_2 описываются различными функциональными зависимостями. (Все сказанное относится и к кривым В, B_1 и B_2). Проведенный анализ является подтверждением того, что в точке "пересечение 2-2" происходит фазовый переход, так как имеет место изменение функциональной зависимости $P=P(V)$.

Для иллюстрации ранее высказанного нами утверждения, что полученные некоторыми авторами фазовые переходы "жидкость-кристалл" являются параллельными переносами фазового перехода "газ-жидкость", мы на Рис.17 приводим результаты часто цитируемой работы Ротенберга (кривая R). Приведенные результаты с очевидностью позволяют утверждать, что в этой работе не получен фазовый переход "жидкость-кристалл". Волею того,

кривая, аналогичная кривой R , полученная при использовании парно-аддитивного межчастичного потенциала с глубиной ямы равной $2 \cdot R T$, вообще уходит в область отрицательных значений давления, что свидетельствует о потере контроля физического смысла выполняемых математических действий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Заканчивая реферат хотелось бы немного порассуждать о сути проделанной работы.

Во-первых, необходимо еще раз подчеркнуть, что все проделанные нами расчеты носят качественный характер. Конечно, с математической точки зрения расчеты выполнены вполне точно для конкретной физической модели (именно существенное повышение точности вычислений позволило нам поручить эффекты, не наблюдавшиеся ранее другими авторами): сама физическая модель является предельно упрощенной. Тем не менее оказалось, что при правильной стратегии вычислений даже оставаясь в рамках выбранной нами модели, можно качественно правильно описывать физику жидкого состояния, включая фазовые переходы "газ-жидкость" и "жидкость-кристалл".

Во-вторых, можно уточнить полученные нами результаты, усложняя самую физическую модель:

1. Применять при расчетах более сложный парно-аддитивный потенциал, т.е. более точно для конкретной модельной системы описывать ее газовое и жидкое состояние.
2. Применять при расчетах более сложный неаддитивный трехчастичный потенциал, т.к. использовавшийся нами - это типичный короткодействующий неаддитивный трехчастичный потенциал и первое, что приходит в голову, это подключение к нему далекодействующей части - неаддитивного трехчастичного потенциала Аксильрода-Теллера-Мута.
3. Выполненное нами определение пары комплексно сопряженных собственных значений матрицы Якоби дифференциальной формы уравнения Боголюбова-Борна-Грина проделана в "нулевом приближении". Собственно говоря, нам и не надо было точно определять параметры синусоиды: нашей целью было установление самого факта ее существования. Но если воспользоваться теоремой Э.Хопфа и для вычисления периода осцилляций применить

формулу (в наших, представленных на Рис. 10 вычислениях мы пренебрегли всем рядом в квадратных скобках формулы (3А.1))

$$\Gamma(\epsilon) = \frac{2\tilde{\mu}}{\omega_0} \left[1 + \sum_{i=2}^{\infty} \tilde{\zeta}_i \epsilon^i \right] \quad (3А.1)$$

где $\lambda(\mu) = \alpha(\mu) + i\omega(\mu)$ и $\bar{\lambda}(\mu) = \alpha(\mu) - i\omega(\mu)$ — комплексно-сопряженные собственные значения, $\omega_0 = \omega(0)$, $\alpha(0) = 0$, $\alpha'(0) \neq 0$, $\tilde{\zeta}_i$ и ϵ_i — некоторые вычисляемые коэффициенты, методика вычисления которых хорошо разработана, то можно изучить зависимость периода осцилляций от параметров используемых парно-аддитивного и неаддитивного потенциалов. С физической точки зрения это означает полученные возможности предсказания типа кристаллической решетки, возникающей при кристаллизации изучаемой жидкостной системы. Более того, двигаясь по ветви решений, соответствующей кристаллической фазе, можно исследовать вопрос о повторной бифуркации решений. Физически это было бы ответом на вопрос о том, имеются ли у рассматриваемой системы различные кристаллические модификации. Еще более подробную информацию можно было бы получить решая одновременно уравнения для унарной и бинарной функций распределения, предварительно записав точную систему дифференциальных уравнений для $g_1(\tau)$ и $g_2(\tau)$ (использовавшаяся нами автономная система дифференциальных уравнений для $h(\tau) = g_2(\tau) - 1$ получена при условии, что τ достаточно велико). Однако, эта работа по плечу только коллективу исследователей. В общем, предложенный нами метод имеет большое количество приложений и улучшений — были бы люди, желающие этим заняться.

Полученные нами в рамках равновесной модели результаты хорошо согласуются с таковыми, полученными для неравновесных систем Л.П.Холпановым: так, если в работах Л.П.Холпанова говорится о том, что "в результате нелинейных взаимодействий в хаотических системах реализуются упорядоченные структуры", то переходя на используемую нами терминологию (и модель) можно сказать, что "только в результате учета неаддитивных взаимодействий возникает возможность кристаллизации жидкостной системы".

В заключение еще раз отметим, что только используя при расчетах сумму аддитивного и неаддитивного потенциалов можно одновременно и описать кристаллизацию (ветвление решения), и полу-

читать физически правильное значение сжимаемости. Хотелось бы также отметить и принципиально различные устройства фазовых переходов "газ-жидкость" и "жидкость-кристалл", в связи с чем мы считаем что сейчас назрела необходимость уточнения классификации, предложенной в свое время П.Эренфестом.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Сформулируем наиболее существенные результаты диссертационной работы:

1. Создано программное математическое обеспечение для численного решения и исследования особенностей решений нелинейных интегральных уравнений, позволяющее находить и идентифицировать точки бифуркации, а также строить асимптотики ветвей решений в этих точках.
2. Установлено, что газовая и жидкая фазы описываются одной ветвью решения уравнения Боголюбова-Борна-Грина, разделены между собой точкой бифуркации "нейтральность" и; следовательно, локально устроены идентично. Этот результат позволяет объяснить возможность существования в окрестности фазового перехода "газ-жидкость" таких явлений, как "перегретая жидкость" и "переохлажденный пар", а также бесконечных корреляций, т.е. симметричность этого фазового перехода.
3. Установлено, что фазовому переходу "жидкость-кристалл" соответствует точка бифуркации "пересечение 2-2", и что на одной из ветвей решений возникает бифуркация "ответвление цикла" - т.е. ответвление периодического решения (радиальной функции распределения, соответствующей кристаллической фазе).

В свою очередь этот результат позволяет объяснить Несимметричность фазового перехода "жидкость-кристалл": переохлажденная жидкость существует, а существование перегретого кристалла в принципе невозможно (этот факт давно известен экспериментаторам). В свете сказанного выше совершенно очевидно, что естественным нулевым приближением при построении теории жидкостей является состояние газовой, а не кристаллической фазы.

4. Объяснена самая возможность существования критической точки в любой модели: для этого должна существовать ветвь ре-

шений, описывающая обе фазы одновременно и обладающая особой точкой "бифуркация нейтральность".

5. Установлено, что возможность описания фазового перехода "жидкость-кристалл" при физически разумных значениях микро- и макроскопических параметров поясняется только при учете неаддитивных многочастичных взаимодействий.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. И.М.Райтман, В.Д.Груба, Ю.М.Кесслер. Поправки к свободной энергии и уравнению состояния, обусловленные наличием трехчастичных потенциалов в континуальной модели Боголюбова// Изв.вузов. Химия и химическая технология 1978, т.21, вып.1, 54-61.
2. В.Д.Груба, И.М.Райтман, Ю.М.Кесслер. Поправки к функциям распределения систем заряженных и незаряженных частиц, обусловленные наличием трехчастичных потенциалов в континуальной модели Боголюбова// Изв.вузов. Химия и химическая технология 1980, т.23, вып.12, 1485-1492.
3. И.М.Райтман, В.Д.Груба, Ю.М.Кесслер. Поправки к свободной энергии и уравнению состояния, обусловленные наличием трехчастичных потенциалов в континуальной модели Боголюбова// Изв.вузов. № 3059-79 деп.
4. И.М.Райтман, В.Д.Груба, Ю.М.Кесслер. Поправки к функции распределения, обусловленные наличием трехчастичных потенциалов в континуальной модели Боголюбова. I. Случай незаряженных частиц// Деп.ВИНИТИ, № 2394-79 деп.
5. И.М.Райтман, В.Д.Груба, Ю.М.Кесслер. Поправки к функции распределения, обусловленные наличием трехчастичных потенциалов в континуальной модели Боголюбова. II. Случай заряженных частиц// Деп.ВИНИТИ, № 3060-79 деп.
6. В.Е.Петренко, Ю.М.Кесслер, В.Д.Груба. К анализу уравнения Борна-Грина-Ивона. Сообщение I. Функция распределения простых жидкостей в суперпозиционном приближении// Изв.вузов. Химия и химическая технология 1986, т.29, №4, 119-121.

7. В.Д.Груба, Ю.М.Кесслер, И.М.Райтман, В.Е.Петренко. Программа вычисления уравнения состояния по заданной радиальной функции распределения и потенциалу межчастичного взаимодействия однокомпонентных систем// Деп. ВИНТИ, № 6049-85.
8. В.Е.Петренко, В.Д.Груба, Ю.М.Кесслер. Уравнение Борна-Грина. Практическое применение и возможности усовершенствования// Деп. ВИНТИ, № 6048-85.
9. В.Е.Петренко, Ю.М.Кесслер, Б.Г.Абросимов, В.Д.Груба. Зависимость свойств индивидуальных смесей простых жидкостей от парных потенциалов// Тезисы доклада XI Всесоюзной конференции по калориметрии и химической термодинамике/ Новосибирск, 1986.
10. V.E.Petrenko, Y.M.Kessler, B.G.Abrosimov, V.D.Grouba. Effect of pair potentials on properties of one and two component liquids// The 9 IUPAC Conference on chemical thermodynamics. Portugal, Lisboa, 1986.
11. В.Е.Петренко, Ю.М.Кесслер, В.Д.Груба. Влияние дальнедействующей части потенциалов типа Леннарда-Джонса на структуру и термодинамические свойства однокомпонентных жидкостей// Журн. физ. химии 1986, т.60, №10, 2635-2637.
12. В.Д.Груба, Ю.М.Кесслер. Природа гидрофобных эффектов// Журн. физ. химии 1981, т.40, №4, 1046-1047.
13. Н.В.Васенин, Ю.М.Кесслер, В.Д.Груба. Уточнение метода расчета вириальных коэффициентов (на примере смеси вода-ТРЕТ-бутанол) // Журн. физ. химии 1981, т.40, №11, 2961-2962.
14. В.Д.Груба. Программа аппроксимации и интерполяции на языке ФОРТРАН// Деп. ВИНТИ, № 918-В39.
15. В.Д.Груба, Р.Х.Братышко. Межмолекулярные взаимодействия и структура смесей воды с апротонными диполярными растворителями// Изв. вузов. Химия и химическая технология 1981, т.23, №1.
16. Н.В.Васенин, Ю.М.Кесслер, В.Д.Груба. Улучшенный метод обработки эксперимента в смеси вода-третбутанол// Деп. УкрИНТИ, НИИЗ Хим., г.Черкассы, № 130ХП-Д81.
17. В.Д.Груба, И.И.Иванчик. Запись уравнения Боголюбова-Борна-Грина в форме, приспособленной для численного решения по методу Зйткена-Стеффенсена// Деп. ВИНТИ, № 5806-В86.
18. V.E.Petrenko, Y.M.Kessler, B.G.Abrosimov, V.D.Grouba. Liquid mixtures of molecules with spherical symmetric pair potentials of different long-range law. Structure and thermodynamics// X SCNAS, Beldium, 1986.

19. В.Е.Петренко, Ю.М.Кесслер, Б.Г.Абросимов, В.Д.Груба. Сольво-фобные эффекты на примере простых модельных систем// Всесоюзная конференция "Линия и применение неводных растворов", Иваново, 1986.
20. В.Д.Груба, И.М.Райтман. Поправки к свободной энергии и уравнению состояния, обусловленные наличием трехчастичных потенциалов. Пересмотренный вариант рукописи № 3059-79 деп.// Деп. ВИНТИ, № 917-В89.
21. В.Д.Груба, И.И.Иванчик. Программа численного решения гиперцепного уравнения теории классических жидкостей методом Эйтке-на-Стеффенсена и некоторые результаты вычислений// Деп. ВИНТИ № 6980-В89.
22. В.Д.Груба. Дробно-аналитическая аппроксимация решения нелинейных задач: алгоритм и его программная реализация// Деп. ВИНТИ № 5993-В90.
23. В.Д.Груба, М.Ф.Уфимцев, А.Г.Крестов. Применение метода сингулярного разложения для решения задачи бифуркации решения нелинейного интегрального уравнения. I. Пакет программ// Деп. ВИНТИ, № 5247-В90.
24. В.Д.Груба, А.Г.Крестов. Численный метод исследования экспериментальных данных: описывает ли экспериментальный материал фазовый переход? Программное обеспечение// Деп. ВИНТИ, № 5248-В90.
25. В.Д.Груба. Поправки к радиальной функции распределения, обусловленные наличием трехчастичных потенциалов в простой жидкости// Деп. ВИНТИ, № 6983-В89.
26. А.Г.Крестов, В.Д.Груба, Г.И.Азарова. Термодинамика системы 4-гексилокси-4'-цианобифенил+этилциклогексан// VI Всесоюзная конференция "Термодинамика органических соединений", Минск, 1990.
27. В.Д.Груба, И.М.Райтман, Ю.М.Кесслер. Уравнение состояния с учетом трехчастичных взаимодействий// Деп. ВИНТИ, № 5349-В86.
28. В.Д.Груба, И.М.Райтман, Ю.М.Кесслер. Новый метод в статистической теории жидкостей. Радиальная функция распределения// Деп. ВИНТИ, № 5348-В86.

29. В.Д.Груба. Модифицированная программа решения гиперцепного уравнения// ИХНР РАН, Иваново, 1991/ Деп. ВИНТИ, № 641-В92.
30. В.Д.Груба. Программа численного решения уравнения Борна-Грина-Боголюбова// ИХНР РАН, Иваново, 1991/ Деп. ВИНТИ, № 640-В92.
31. В.Д.Груба. Учет неаддитивных взаимодействий в рамках цепочки Боголюбова// ИХНР РАН, Иваново, 1992/ Деп. ВИНТИ, №
32. В.Д.Груба. Роль и величина вклада неаддитивных трехчастичных взаимодействий при описании термодинамических и структурных свойств жидкостей// ИХНР РАН, Иваново, 1991/ Деп. ВИНТИ, №
33. В.Д.Груба. Суперпозиционное приближение: реализация структурной и термодинамической информации, пути усовершенствования. II. Дальнейшие исследования// ИХНР РАН, Иваново, 1991/ Деп. ВИНТИ, №
34. В.Д.Груба. Исследование бифуркации решения системы нелинейных алгебраических уравнений// ИХНР РАН, Иваново, 1991/ Деп. ВИНТИ, №
35. В.Д.Груба, И.И.Иванчик. Численное решение пост-гиперцепного уравнения теории классических жидкостей. I. Преобразование аналитического уравнения с целью его последующего численного решения // ИХНР РАН, Иваново, 1992 / Деп. ВИНТИ №
15. В.Д.Груба, В.И.Борисов, В.С.Савин, ИХНР РАН, Иваново, 1991, Деп. ВИНТИ, № 642-В92
16. В.Д.Груба, В.И.Борисов, В.С.Савин, ИХНР РАН, Иваново, 1991, Деп. ВИНТИ, № 643-В92
18. V.E.Petrov, I.B.Kozlov, B.S.Abramov, V.S.Savin, I.I.Ivanov, Mixture of molecules with spherical symmetric pair potentials of different long-range tail. Structure and thermodynamics// В СБОРН. Зельдиус, 1988.

29. В.А.Груба. Минимизация вариации решения гиперболического уравнения // ИЖР РАН, Иваново, 1991 / Док. ИЖРТА, 3 541-552.
30. В.А.Груба. Прогноза еволюцията решение уравнения Борна-Грина-Богданова // ИЖР РАН, Иваново, 1991 / Док. ИЖРТА, 3 540-552.
31. В.А.Груба. Тип нелинейных колебаний в решках цепочки Борна-Грина // ИЖР РАН, Иваново, 1992 / Док. ИЖРТА, 3.
32. В.А.Груба. Роль в нелинейных колебаниях трихотомичности колебаний при наличии неэргодичности в структурных свойствах системы // ИЖР РАН, Иваново, 1991 / Док. ИЖРТА, 3.
33. В.А.Груба. Суперинвариантные приложения: реализация структурной и суперинвариантной информации, пути усреднения. II. Аналитические исследования // ИЖР РАН, Иваново, 1991 / Док. ИЖРТА, 3.
34. В.А.Груба. Исследования симметричных решений систем нелинейных дифференциальных уравнений // ИЖР РАН, Иваново, 1991 / Док. ИЖРТА, 3.
35. В.А.Груба, И.А.Ивочкин. Численное решение пост-гиперболического уравнения теории эллиптических функций. I. Преобразование симметричного уравнения с целью его последующего численного решения // ИЖР РАН, Иваново, 1992 / Док. ИЖРТА, 3.

Подписано к печати 29.06.92. Формат бумаги 60x84 1/16.
Печ.л. 3,0. Усл.п.л. 2,75. Тираж 100 экз. Заказ 2192/р.

Типография УУЗ, 153025, г. Иваново, ул. Ермака, 41

46 2014

AB 25.564