ЖУРНАЛ СТРУКТУРНОЙ ХИМИИ

2007. Том 48, № 1 *Январь – февраль* *С. 76 – 82*

УДК 539.196+536.758

ПОПРАВКА К ФУНКЦИИ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЖИДКОСТИ С ПОТЕНЦИАЛОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТВЕРДАЯ СФЕРА ПЛЮС ПРЯМОУГОЛЬНАЯ ЯМА ВО ВТОРОМ ПОРЯДКЕ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

© 2007 **Ю.Т. Павлюхин***

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 29 марта 2006 г.

Методом Монте-Карло анализируется жидкость с потенциалом взаимодействия твердая сфера плюс прямоугольная яма. Получены численные результаты для ряда теории возмущений по потенциалу прямоугольной ямы в форме дискретного представления Баркера и Хендерсона. Приведены аппроксимирующие выражения для поправки к функции радиального распределения жидкости во втором порядке теории возмущений. Полученные результаты позволяют определить эту поправку со среднеквадратичным отклонением порядка 0,007. Показано, что данный подход позволяет для жидкости, взаимодействие в которой описывается потенциалом типа Леннард-Джонса, полностью рассчитать второй порядок теории возмущений, а для свободной энергии определить поправку третьего порядка.

Ключевые слова: жидкость твердых сфер, термодинамическая теория возмущений, дискретное представление Баркера и Хендерсона, WCA теория простых жидкостей.

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] рассмотрена теория возмущений для жидкости с потенциалом взаимодействия твердая сфера плюс прямоугольная яма (Square—Well (SW) потенциал). Для такого потенциала наиболее удобной формой теории возмущений является дискретное представление Баркера и Хендерсона [1 — 5]. Ряд теории возмущений в этом случае представляет собой средние значения величин, определяемые 2-, 4-, 6- и т.д. частичными функциями распределения жидкости твердых сфер для первого, второго, третьего и т.д. порядков теории возмущений соответственно. Проведенный в [1] анализ показывает, что для плотных жидкостей можно пренебречь высокими порядками теории возмущений (третий и выше). Уже WCA (Weeks, Chandler, Andersen) теория простых жидкостей [6 — 9], по сути — теория возмущений первого порядка, дает хорошую точность при описании простых жидкостей с потенциалом взаимодействия типа Леннард-Джонса [8, 9]. Однако для достижения необходимой точности расчета функции радиального распределения (ФРР) необходим учет поправок второго порядка.

Для использования результатов моделирования SW системы в WCA теории простых жидкостей необходимо определить поправку к ФРР как функцию от двух параметров — плотности жидкости твердых сфер и ширины прямоугольной потенциальной ямы. В этом случае моделирование становится трудоемкой вычислительной процедурой. Полученные в [1] поправки к ФРР во втором порядке теории возмущений представляют собой массивы примерно из 10^6 значений, что существенно ограничивает их использование в расчетах. Поэтому в настоящей работе дополнительно к ряду теории возмущений для свободной энергии SW жидкости получено аппроксимирующие выражение для поправки к ФРР во втором порядке теории возмущений и проанализированы ошибки аппроксимации. Эти результаты позволяют получить простые вы-

* E-mail: pav@solid.nsc.ru

ражения второго порядка теории возмущений для жидкостей с потенциалом взаимодействия типа Леннард-Джонса.

ЧИСЛЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Основные обозначения и анализируемые выражения в настоящей работе соответствуют [1]. Потенциал SW является суммой потенциала твердых сфер (HS) и потенциала прямоугольной ямы глубиной U и шириной λ. Малыми параметрами задачи являются величины:

$$\varepsilon = U/T \equiv \beta U; \quad \tau = \exp(-\varepsilon) - 1. \tag{1}$$

В методе дискретного представления вводится набор межатомных расстояний, который в [1] был выбран следующим образом:

$$R_i = 1 + i\Delta R; \quad \zeta_i = R_i + \frac{1}{2}\Delta R; \quad i = 0, 1,\ldots,89; \quad \Delta R = 1/60. \tag{2}$$

Далее будем считать, что шаг ΔR достаточно мал, так что предельный переход $\Delta R \to 0$ приводит к ошибкам, не превышающим точности аппроксимации. Будем считать, что параметр λ всегда кратен ΔR. Рассматривается система из N частиц и объемом V с периодическими граничными условиями. Тогда $\rho = N/V$ — плотность и $\eta = \pi/6\rho$ — коэффициент заполнения частиц. Введем случайное целое число M_i — число пар частиц, расстояние между которыми r лежит в интервале $1 \le r \le R_{i+1} = \lambda$. Тогда потенциальная энергия взаимодействия между частицами выражается через M_i следующим образом:

$$E = UM_i \equiv UM_\lambda. \tag{3}$$

Введем также целые случайные числа:

$$N_0 = M_0; \quad N_i = M_i - M_{i-1}; \quad i = 1,2,\ldots; \quad M_i = \sum_{k=0}^{i} N_k, \tag{4}$$

так что N_i — число частиц, расстояние между которыми лежит в интервале $R_i \le r \le R_{i+1}$. Тогда, в соответствии с [1 — 5], ФРР жидкости с потенциалом взаимодействия SW во втором порядке теории возмущений дается выражением:

$$g(\mathrm{SW};\zeta_i) \approx g(\mathrm{HS};\zeta_i) + \frac{2\tau}{\Omega_i}\left[\langle N_i M_\lambda\rangle - \langle N_i\rangle\langle M_\lambda\rangle - \langle N_i\rangle\langle M_\lambda\rangle\right]; \; \Omega_i = \frac{4\pi}{3}N\rho(R_{i+1}^3 - R_i^3). \tag{5}$$

Здесь и далее $\langle\ldots\rangle$ означает равновесное статистическое усреднение по жидкости твердых сфер. Все детали моделирования жидкости твердых сфер методом Монте-Карло и получения средних величин в (5) и подобных им, обсуждаемых ниже, приведены в [1]. Величина в квадратных скобках в (5) терпит разрыв при $R_{i+1} = \lambda$. Поэтому теорию возмущений удобней формулировать не для g-функций (5), а для y функций, которые непрерывны во всем интервале изменения $0 \le \zeta_i < \infty$ [1]:

$$y(\mathrm{SW};\zeta_i) = y(\mathrm{HS};\zeta_i) + \frac{2\tau\Phi_{\mathrm{HS}}^{-1}(\zeta_i)}{\Omega_i}\left[\langle N_i M_\lambda\rangle - \langle N_i\rangle\langle M_\lambda\rangle - \langle N_i\rangle_{R_{i+1}\le\lambda}\right]. \tag{6}$$

Запись $\langle N_i\rangle_{R_{i+1}\le\lambda}$ означает, что эта величина отлична от нуля только при $R_{i+1} \le \lambda$. Тогда, по определению, имеем

$$g(\mathrm{HS},r) = \Phi_{\mathrm{SW}}(r)y(\mathrm{SW},r); \; \Phi_U(r) = \exp\left[-\beta U(r)\right]. \tag{7}$$

Здесь $\Phi_U(r)$ — больцмановский фактор для потенциала $U(r)$, а величина $\Phi_{\mathrm{HS}}^{-1}(\zeta_i)$ в (6) означает непрерывное продолжение величины в квадратных скобках в (6) в область $\zeta_i \le 1$ [1]. Выражения (5) и (6) с учетом (7) эквиваленты (подробнее см. [1]), но в (6) все величины в отличие от (5) непрерывны для $0 \le \zeta_i < \infty$. Принимая во внимание связь величин M_i и N_i, согласно (4), отметим, что все выражения

$$\frac{1}{N}\left[\langle M_i M_j\rangle - \langle M_i\rangle\langle M_j\rangle - \langle M_{\min(i,j)}\rangle\right] \equiv \frac{1}{N}\left[\langle \Delta M_i \Delta M_j\rangle - \langle M_{\min(i,j)}\rangle\right] \to R(\eta,\lambda,\mu), \tag{8}$$

$$\frac{1}{N}\left[\left\langle N_i M_j\right\rangle - \left\langle N_i\right\rangle\left\langle M_j\right\rangle - \left\langle N_i\right\rangle_{R_{i+1}\le R_{j+1}}\right] \equiv \frac{1}{N}\left[\left\langle \Delta N_i \Delta M_j\right\rangle - \left\langle N_i\right\rangle_{R_{i+1}\le R_{j+1}}\right] \to \Delta R G(\eta,\lambda,\mu), \quad (9)$$

$$\frac{1}{N}\left[\left\langle N_i N_j\right\rangle - \left\langle N_i\right\rangle\left\langle N_j\right\rangle - \delta_{ij}\left\langle N_i\right\rangle\right] \equiv \frac{1}{N}\left[\left\langle \Delta N_i \Delta N_j\right\rangle - \delta_{ij}\left\langle N_i\right\rangle\right] \to \Delta R^2 H(\eta,\lambda,\mu), \quad (10)$$

также являются непрерывными функциями λ,μ ($R_i \to \lambda$, $R_j \to \mu$ при $\Delta R \to 0$). Здесь обозначено $\Delta M_i = M_i - \langle M_i\rangle$ и аналогично для N_i. Индекс $\min(i, j)$ означает минимальное значение из i и j. Предельные соотношения в (8)—(10) имеют место при $\Delta R \to 0$. Функции, стоящие в правых частях выражений (8)—(10) в силу (4) удовлетворяют соотношениям:

$$G(\eta,\lambda,\mu) = \frac{\partial}{\partial\mu} R(\eta,\lambda,\mu);\ H(\eta,\lambda,\mu) = \frac{\partial}{\partial\lambda} G(\eta,\lambda,\mu) = \frac{\partial^2}{\partial\lambda\partial\mu} R(\eta,\lambda,\mu). \quad (11)$$

В принципе, соотношения (11) позволяют, определив только одну из величин (8)—(10), получить и все остальные. Однако численная аппроксимация любой из величин (8)—(10) всегда содержит некоторую ошибку. Применение же дифференциальных соотношений (11) для расчета двух других величин неизбежно приводит к значительному увеличению ошибки в конечных выражениях. Поэтому интегральные соотношения, в которые входит ФРР, целесообразней преобразовывать к виду, не содержащему производных величин (8)—(10). Наиболее сложный вид имеет величина (10) (рис. 1). При низких плотностях хорошо видно, что при $|\lambda-\mu|=1$ производная этой величины имеет разрыв.

В настоящей работе мы получили аппроксимирующее выражение для функции (9) — G(η, λ, μ). Так как моделирование проводили при различных значениях λ, то оказалось возможным получить простое выражение второго порядка теории возмущений и для потенциалов общего вида. Следуя Баркеру и Хендерсону [2, 3], рассмотрим потенциал в виде суммы потенциала HS и дополнительно малой произвольной части $V(r)$. Результирующий потенциал обозначим как $W(r) = U_{\mathrm{HS}}(r) + V(r)$. Введем величины:

$$\varepsilon(\zeta_i) = V(\zeta_i)/T \equiv \beta V(\zeta_i); \quad \tau_i(\zeta_i) = \exp[-\varepsilon(\zeta_i)] - 1. \quad (12)$$

Далее заменим исходный потенциал ступенчатым, т.е. равным $V(\zeta_i)$ на каждом интервале $R_i \le r < R_{i+1}$. Тогда поправка второго порядка к свободной энергии примет вид [1 — 3]:

$$\frac{\beta\Delta F_W}{N} = -\frac{1}{2N}\sum_{i,j}\tau_i\tau_j\left[\left\langle\Delta N_i\Delta N_j\right\rangle - \left\langle N_i\right\rangle\delta_{ji}\right] \to -\frac{1}{2}\int_1^\infty \tau(\mu)d\mu\int_1^\infty \tau(\lambda)H(\eta,\lambda,\mu)d\lambda =$$

$$= -\frac{1}{2}\int_1^\infty \tau(\mu)d\mu\int_1^\infty \tau(\lambda)\frac{\partial G(\eta,\lambda,\mu)}{\partial\lambda}d\lambda = \frac{1}{2}\int_1^\infty \tau(\mu)d\mu\int_1^\infty \frac{\partial\tau(\lambda)}{\partial\lambda}G(\eta,\lambda,\mu)d\lambda. \quad (13)$$

В (13) при интегрировании по частям приняли, что $\tau(\infty) = 0$ и $G(\eta, 1, \mu) = 0$. Аналогично для поправки к y-функциям во втором порядке теории возмущений имеем [1]:

$$\Delta y(W;\zeta_i) = -\frac{2}{\Omega_i}\frac{\partial\beta\Delta F_W}{\partial\tau_i} = \frac{2}{\Omega_i}\sum_j \tau_j\left(\left\langle\Delta N_i\Delta N_j\right\rangle - \delta_{ij}\left\langle N_i\right\rangle\right) \to -\frac{1}{12\eta\mu^2}\int_1^\infty d\lambda\frac{\partial\tau(\lambda)}{\partial\lambda}G(\eta,\lambda,\mu), \quad (14)$$

где $\zeta_i \ge 1$ ($\zeta_i \to \mu$ при $\Delta R \to 0$). Здесь также использовано, что $\tau(\infty) = 0$ и $G(\eta, 1, \mu) = 0$.

В настоящей работе мы проводили аппроксимацию добавки к y-функциям во втором порядке теории возмущений согласно (6) для величины

$$\Delta y(\mathrm{SW};\zeta_i) = \frac{2}{\Omega_i}\left[\left\langle N_i M_\lambda\right\rangle - \left\langle N_i\right\rangle\left\langle M_\lambda\right\rangle - \left\langle N_i\right\rangle_{R_{i+1}\le\lambda}\right] \to \frac{1}{12\eta\mu^2}G(\eta,\lambda,\mu). \quad (15)$$

Аппроксимацию (15) осуществляли полиномом трех переменных:

$$\Delta y(\mathrm{SW};\zeta_i) = \eta(\lambda-1)\sum_{\alpha=0}^{16}\sum_{\beta=0}^{16}\sum_{\gamma=0}^{16} a_{\alpha\beta\gamma}T_\alpha(x;K_\eta)T_\beta(y;K_\lambda)T_\gamma(z;K_\mu); \quad K_\eta = 105; \quad K_\lambda = K_\mu = 89. \quad (16)$$

Здесь $T_n(x, K)$ — ортонормированные многочлены Чебышева дискретного переменного [10]

$$f_0(x) = 1;\ \ f_1(x) = 1 - 2x/K;\ \ (n+1)(K-n)f_{n+1}(x) = (2n+1)(K-2x)f_n - n(K+n+1)f_{n-1}(x);$$

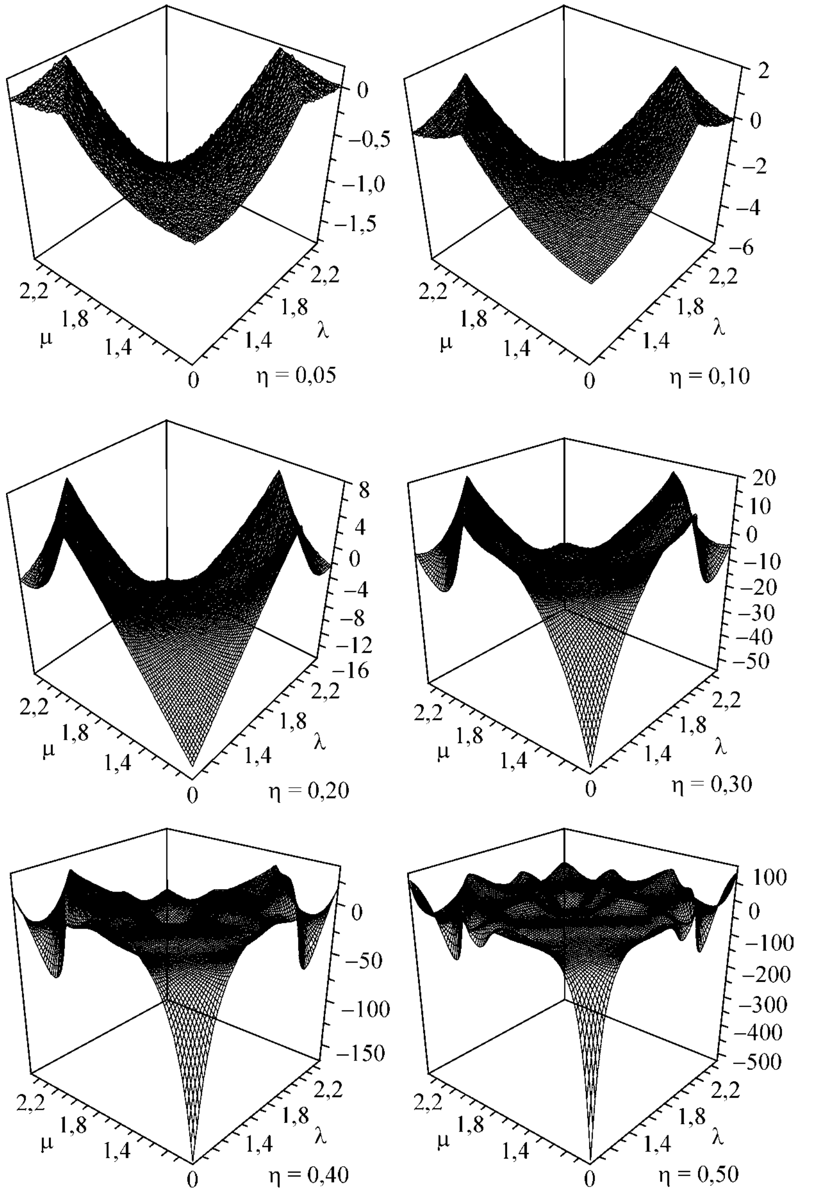

Рис. 1. Функция $H(\eta, \lambda, \mu)$ (10) для некоторых значений коэффициента заполнения η

$$(f_n, f_m) \equiv \sum_{i=0}^{K} f_n(i) f_m(i) = (f_n, f_n)\delta_{nm}; \quad \sqrt{(f_n, f_n)}T_n(x; K) = f_n(x). \tag{17}$$

Коэффициенты $a_{\alpha,\beta,\gamma}$ определяли методом наименьших квадратов (МНК). Из 4913 неизвестных параметров $a_{\alpha\beta\gamma}$ в (16) выбирали те коэффициенты, которые наиболее сильно влияют на изменение среднего квадратичного отклонения в процедуре МНК. Моделирование величин (16) осуществляли при следующих значениях параметров [1]:

$$\begin{gathered} \eta_i = 0{,}005i; \ \lambda_j = 1 + \frac{j+1}{60}; \ \zeta_k = 1 + \frac{k+0{,}5}{60}; \ i = 1,...,106; \ j,k = 0,...,89; \\ x_i = 200\eta_i - 1; \ y_j = 60(\lambda_j - 1) - 1; \ z_k = 60(\zeta_k - 1) - 0{,}5. \end{gathered} \tag{18}$$

При моделировании было получено $N_Y = 858600$ величин (16) для значений параметров η_i, λ_j, ζ_k согласно (18). При аппроксимации функции трех переменных (16) общее число коэффициентов $a_{\alpha\beta\gamma}$ достигло порядка 700 значений. Поэтому электронный вариант таблицы значений $a_{\alpha\beta\gamma}$ и численных результатов работы [1] мы разместили на сайте http://www. solid.nsc.ru.

Значения среднеквадратичной ошибки аппроксимации ε_Y (19) *для различных областей значения параметров* η, λ

η	ε_Y			
	$1 \le \lambda \le 2{,}5$	$1 \le \lambda \le 1{,}5$	$1{,}5 \le \lambda \le 2$	$2 \le \lambda \le 2{,}5$
$0{,}0 \le \eta \le 0{,}1$	0,0011	0,0004	0,0009	0,0016
$0{,}1 \le \eta \le 0{,}2$	0,0020	0,0007	0,0015	0,0030
$0{,}2 \le \eta \le 0{,}3$	0,0036	0,0013	0,0022	0,0056
$0{,}3 \le \eta \le 0{,}4$	0,0065	0,0025	0,0046	0,0100
$0{,}4 \le \eta \le 0{,}5$	0,0132	0,0053	0,0106	0,0195

Точность аппроксимации ε_Y вычисляли согласно уравнению

$$\varepsilon_Y^2 = \frac{1}{N_Y}\sum_{i=1}^{106}\sum_{j=0}^{89}\sum_{k=0}^{89}\left[\Delta y(\mathrm{SW};\zeta_k) - \eta(\lambda-1)\sum_{\alpha=0}^{16}\sum_{\beta=0}^{16}\sum_{\gamma=0}^{16} a_{\alpha\beta\gamma}T_\alpha(x_i)T_\beta(y_j)T_\gamma(z_k)\right]^2. \tag{19}$$

С использованием данных аппроксимации $a_{\alpha\beta\gamma}$ была оценена величина $\varepsilon_Y = 0{,}007$ для $0 \le \eta \le 0{,}50$. Для различных областей значения параметров η, λ значения ε_Y приведены в таблице.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведем основные соотношения термодинамической теории возмущений жидкости с потенциалом взаимодействия $W(r) = U_{\mathrm{HS}}(r) + V(r)$, которые могут быть получены из результатов для SW потенциала. В соответствии с [1] и соотношениями (13)—(15) настоящей работы свободная энергия Гельмгольца равна (последние два члена — первый и второй порядок теории возмущений соответственно):

$$\frac{\beta F_W}{N} = \frac{\beta F_{\mathrm{HS}}(\eta)}{N} - 12\eta\int_1^\infty \tau(r)g(\mathrm{HS};r)r^2dr - 6\eta\int_1^\infty \tau(r)\Delta y(W;r)r^2dr;\ \tau(r) = \exp\left[-\beta V(r)\right]-1, \tag{20}$$

где $g(\mathrm{HS}; r)$ — ФРР жидкости HS (см., например, [12]), а величина $\Delta y(W; r)$ определяется формулой (14), которая с учетом (15) примет вид

$$\Delta y(W;r) = -\int_1^\infty d\lambda \frac{\partial\tau(\lambda)}{\partial\lambda}\Delta y(\mathrm{SW};r). \tag{21}$$

Здесь $\Delta y(\mathrm{SW}; r)$ — поправка к функции радиального распределения SW жидкости, определяемая выражением (16). Тогда ФРР жидкости с потенциалом $W(r)$ равна

$$y(W;r) = y(\mathrm{HS};r) + \Delta y(W;r);\quad 0 \le r < \infty;\quad g(W;r) = \exp\left[-\beta W(r)\right]y(W;r). \tag{22}$$

В (22) предполагается стандартная процедура — непрерывное продолжение $\Delta y(W; r)$ в область $r < 1$ (подробней в [1]).

Формулы (20)—(22) полностью решают задачу расчета второго порядка теории возмущений простой жидкости с потенциалом межчастичного взаимодействия $W(r)$. Суммируя полученные результаты, делаем следующие заключения.

1. Для расчета второго порядка теории возмущений в общем случае необходимо вычислять 6-мерные интегралы от 4-частичных функций распределения. Это — трудоемкая вычислительная процедура. Даже отдельная задача численного моделирования 4-частичных функций распределения жидкости твердых сфер предполагает накопление данных объемом порядка 10^{12} байт. Уравнения (20)—(22) значительно упрощают расчет этих поправок. Иными словами, для потенциала $W(r)$ имеем равенство (правая часть — стандартное выражение поправки второго порядка для свободной энергии Гельмгольца [2, 6, 7, 14]):

$$-6\eta\int_1^\infty \tau(r)\Delta y(W;r)r^2dr = -\frac{\rho^3}{2N}\int \tau(|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|)\tau(|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_3|)g_3(\mathrm{HS};\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3)d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2d\boldsymbol{r}_3 -$$
$$-\rho^4/8N\int \tau(|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|)\tau(|\boldsymbol{r}_3-\boldsymbol{r}_4|)\left[g_4(\mathrm{HS};\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_4) - g_2(\mathrm{HS};\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)g_2(\mathrm{HS};\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_4)\right]d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2d\boldsymbol{r}_3d\boldsymbol{r}_4. \tag{23}$$

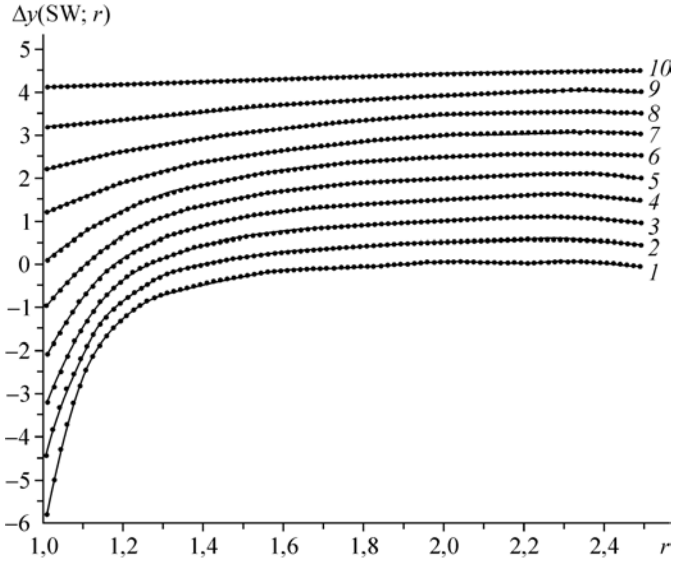

Рис. 2. Поправка к ФРР (15) в зависимости коэффициента заполнения η = 0,50, 0,45, …, 0,05 (номера — *1*, *2*, …, *10*) и λ = 1,5. Точки — данные моделирования, непрерывная кривая — результат аппроксимации согласно (16). Кривые *1*, *2*, …, *10* смещены вверх на 0, 0,5, 1, 0, …, 4,5 единиц соответственно

Здесь $g_s(\mathrm{HS}; \boldsymbol{r}_1,\ldots\boldsymbol{r}_s)$ — s-частичные функции распределения жидкости твердых сфер. Выражение (23) стало возможным получить потому, что в методе дискретного представления Баркера и Хендерсона свойство сферической симметричности потенциала существенно используется уже на этапе постановки задачи.

2. Для потенциалов типа Леннард-Джонса, которые быстро возрастают при сближении частиц, существуют стандартные методы замены потенциала отталкивания эффективным потенциалом твердых сфер [8, 9]. Тем самым, для этих потенциалов задача фактически сводится к потенциалам типа $W(r)$. Таким образом, данный подход позволяет рассчитать второй порядок теории возмущений ФРР для любой жидкости, взаимодействие в которой описывается потенциалом типа Леннард-Джонса.

3. Если для заданного потенциала $W(r)$ подобрать SW потенциал (варьируя его глубину и ширину) так, чтобы первый и второй порядок теории возмущений для свободной энергии SW жидкости совпадал с выражениями (20), то из [1] можно определить третий порядок теории возмущений и оценить четвертый.

4. Возможность расчета высших порядков теории возмущений делает менее критичным выбор эффективного диаметра твердых сфер для потенциалов типа Леннард-Джонса. В этом случае второй и третий порядок теории возмущений компенсирует неточности в определении этой величины.

5. Подобная процедура не только уточнит результаты, но, что более важно, позволит оценить сходимость ряда теории возмущений. Надо отметить, что величина поправки первого порядка теории возмущений в данном случае не является критерием для оценки корректности использования теории возмущений. Дело в том, что, как правило, первый порядок теории возмущений оказывается существенно больше второго (обычно в 10—30 раз). Этим объясняется, почему стандартная WCA теория простых жидкостей дает хорошие результаты [5]. Поэтому обычное условие применимости термодинамической теории возмущений как ″…требование малости отнесенной к одной частице энергии возмущений по сравнению с T…″ [13, стр. 114] является для простых жидкостей существенно завышенным. В этом случае условие применимости теории возмущений – это скорость уменьшения высших порядков (2-го, 3-го и т.д.).

Данный результат можно просто понять, если теорию возмущений записать в форме дискретного представления Баркера и Хендерсона [2—5] (см. [1], формулы (10), (11) и (28), (29)). Точная статистическая сумма для жидкости с SW потенциалом межчастичного взаимодействия равна

$$Q_{\mathrm{SW}} = Q_{\mathrm{HS}} \left\langle \exp\left(-\varepsilon M_\lambda\right)\right\rangle_{\mathrm{HS}} = Q_{\mathrm{HS}} \exp\left(-\left\langle \varepsilon M_\lambda \right\rangle_{\mathrm{HS}}\right)\left\langle \exp\left(-\varepsilon \Delta M_\lambda\right)\right\rangle_{\mathrm{HS}};\ \Delta M_\lambda - \left\langle M_\lambda \right\rangle_{\mathrm{HS}}. \quad (24)$$

Тогда точное выражение для свободной энергии такой жидкости примет вид

$$\beta F_{\mathrm{SW}} = \beta F_{\mathrm{HS}} + \left\langle \varepsilon M_\lambda \right\rangle_{\mathrm{HS}} - \ln\left[\left\langle \exp\left(-\varepsilon \Delta M_\lambda\right)\right\rangle_{\mathrm{HS}}\right]. \quad (25)$$

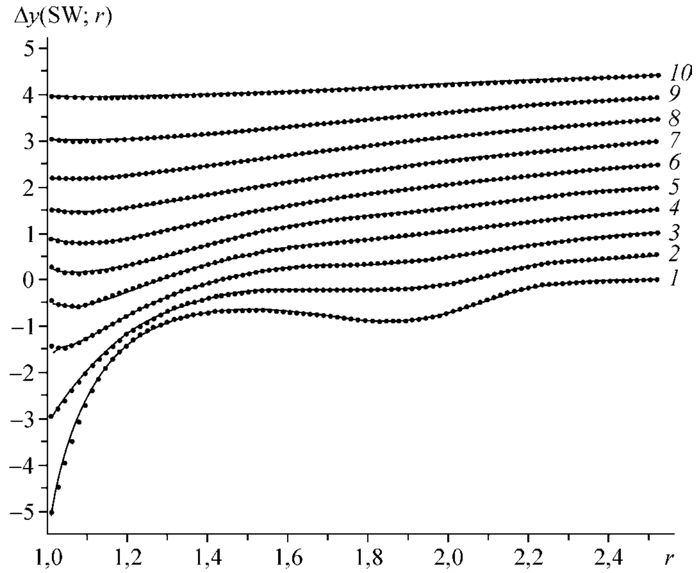

Рис. 3. Поправка к ФРР (15) в зависимости коэффициента заполнения η = 0,50, 0,45, …, 0,05 (номера — *1*, *2*, …, *10*) и λ = 2,0.

Точки — данные моделирования, непрерывная кривая — результат аппроксимации согласно (16). Кривые *1*, *2*, …, *10* смещены вверх на 0, 0,5, 1.0, …, 4,5 единиц соответственно

Отсюда видно, что собственно ряд теории возмущений получается при разложении последнего члена по малой величине ε, а первый член этого разложения является членом второго порядка малости. Как нетрудно видеть, это справедливо для любого потенциала. Таким образом, первый порядок по малой величине ε (второй член в правой части (25)) к теории возмущений не имеет никакого отношения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Павлюхин Ю.Т.* // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, Прилож. – С. S177 – S194.
2. *Barker J.A., Henderson D.* // Rev. Mod. Phys. – 1976. – **48**, N 4. – P. 587 – 673.
3. *Barker J.A., Henderson D.* // J. Chem. Phys. – 1967. – **47**, N 8. – P. 2856 – 2861.
4. *Smith W.R., Henderson D., Barker J.A.* // Ibid. – 1971. – **55**, N 8. – P. 4027 – 4033.
5. *Alder B.J., Young D.A., Mark M.A.* // Ibid. – 1971. – **56**, N 6. – P. 3013 – 3029.
6. *Weeks J.D., Chandler D., Andersen H.C.* // Ibid. – **30**, N 12. – P. 5237 – 5247.
7. *Andersen H.C., Weeks J.D., Chandler D.* // Phys. Rev. A. – 1971. – **4**, N 4. – P. 1597 – 1607.
8. *Verlet L., Weis J.-J.* // Ibid. – 1972. – **5**, N 2. – P. 939 – 952.
9. *Kang H.S., Lee S.C., Ree T.* // J. Chem. Phys. – 1985. – **82**, N 1. – P. 415 – 423.
10. *Справочник* по элементарным функциям // Под ред. М. Абрамовица, И.М. Стигана – М.: Наука, 1979.
11. *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т. 1 – М.: Мир, 1978.
12. *Павлюхин Ю.Т.* // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 5. – С. 988 – 1004.
13. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Часть 1. – М.: Наука, 1976.
14. *Zwanzig R.W.* // J. Chem. Phys. – 1954. – **22**, N 8. – P. 1420 – 1426.