

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

532.70

МЕТОД ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ЖИДКОСТЕЙ

Н. П. Коваленко, И. З. Фишер

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	209
а) Проблема теории жидкого состояния (209). б) Метод интегральных уравнений (214).	
2. Уравнение Перкуса — Йефика	214
а) Функциональное определение прямой корреляционной функции (214). б) Приближение Перкуса (216). в) Аналитическое решение уравнения Перкуса — Йефика для системы твердых шаров (220).	
3. Результаты численных расчетов по методу интегральных уравнений . . .	224
а) Расчеты РФР и термодинамических характеристик (224). б) Задача определения межчастичного потенциала (232). в) Проблема согласованности давления жидкости (234). г) Фазовые переходы в теории Перкуса — Йефика (236).	
Цитированная литература	238

1. ВВЕДЕНИЕ

а) Проблема теории жидкого состояния. Теорию жидкого состояния вещества мы традиционно считаем «недостаточно развитой» и «отстающей» по сравнению с теориями газов и твердых тел. В отношении равновесных свойств систем этот традиционный взгляд следует, по-видимому, считать устаревшим и не соответствующим действительному положению вещей. В течение послевоенного времени теория классических жидкостей интенсивно развивалась и в последние годы достигла весьма заметных успехов. Если основной задачей статистической теории вещества считать предсказание термодинамического поведения различных систем в зависимости от характера и деталей межмолекулярного взаимодействия, то современная точность решения этой задачи для простых жидкостей едва ли существенно уступает точности, с которой мы можем, например, теоретически вычислить уравнение состояния для твердого тела или умеренно плотного газа. В более важном для физики вопросе понимания молекулярного механизма, ответственного за наблюдаемые макроскопические свойства вещества, также нет существенных различий между теориями твердых тел, жидкостей и газов, по крайней мере в области их равновесных свойств.

Основная задача о вычислении статистической суммы системы многих тел в теории жидкого состояния решается косвенно, через вычисление

парной корреляционной функции частиц системы, или так называемой *радиальной функции распределения* (РФР) $g(r)$. Последняя определяется так, что выражение

$$dw(r) = g(r; T, n) (4\pi r^2 dr/V),$$

где V — объем всей системы, равно вероятности обнаружить центры двух частиц на взаимном расстоянии r с неточностью dr при заданных температуре T и плотности числа частиц n системы в целом. Здесь предусмотрена нормировка функции $g(r)$ в виде $g(r) \rightarrow 1$ при $r \rightarrow \infty$. Упомянутая парная корреляционная функция определяется как $h(r) = g(r) - 1$, так что $h(r) \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$. Функции $g(r)$ или $h(r)$ описывают внутреннюю упорядоченность в системе и ее зависимость от термодинамических условий.

Если функция $g(r; T, n)$ известна, то для одноатомных и однокомпонентных систем с парным и центральным взаимодействием между частицами термодинамические функции можно найти из хорошо известных точных выражений для давления, плотности энергии и сжимаемости ^{1,2}:

$$p(T, n) = nkT - (2\pi n^2/3) \int_0^\infty r \Phi'(r) g(r; T, n) r^2 dr, \quad (1)$$

$$\varepsilon(T, n) = (3nkT/2) + 2\pi n^2 \int_0^\infty \Phi(r) g(r; T, n) r^2 dr, \quad (2)$$

$$kT (\partial n / \partial p)_T = 1 + 4\pi n \int_0^\infty [g(r; T, n) - 1] r^2 dr, \quad (3)$$

где $\Phi(r)$ — межмолекулярный потенциал и k — постоянная Больцмана. Кроме того, фурье-образ функции $g(r)$ прямо связан с угловой зависимостью интенсивности когерентного рассеяния рентгеновских лучей или медленных нейтронов системой ^{2,3}. Таким образом, для простых жидкостей функция $g(r; T, n)$ одновременно описывает их структуру и термодинамические свойства. Поэтому главной задачей теории равновесных свойств простых жидкостей является вычисление РФР по заданному межмолекулярному потенциалу $\Phi(r)$ для всех значений T и n из области существования жидкой фазы. Вся проблема в такой же формулировке переносится и на плотные газы.

Радиальная функция распределения формально определяется в виде многократного интеграла от полной гиббсовской функции распределения в координатном пространстве всех частиц системы ^{1,2}

$$g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = (V^2/Q_N) \int_V \dots \int_V \exp[-U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/kT] d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (4)$$

$$Q_N = \int_V \dots \int_V \exp[-U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/kT] d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (5)$$

где U_N — полная энергия взаимодействия частиц системы

$$U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (6)$$

В выражениях (4) и (5) предполагается последующий предельный переход $N \rightarrow \infty$ и $V \rightarrow \infty$ при $n = N/V = \text{const}$. Аналогичное выражение для большого канонического ансамбля приведено ниже (см. уравнение 13)). Поэтому проблема определения функции $g(r; T, n)$ сводится к проблеме

вычисления или асимптотической оценки интегралов (4) и (5) или сумм (13). Для газов эта задача решается *методом групповых интегралов Майера* ^{4,5} (стр. 415), приводящим к разложению функции $g(r)$ в бесконечный ряд по целым степеням плотности n и соответственно к так называемым *вириальным рядам для термодинамических функций*. Для реалистических потенциалов $\Phi(r)$ известны только несколько первых членов таких рядов, и результаты оказываются применимыми лишь к газам низкой плотности. Исключение составляет только модельная задача о твердых шариках, для которой известны семь первых членов вириального ряда для давления ⁶. Для жидкостей и газов высокой плотности возможна прямая численная оценка интегралов типа (2) и (5) методом *Монте-Карло* (МК) с использованием быстродействующих вычислительных машин ^{7,8}. Известны интересные результаты, полученные таким способом для модельной системы твердых шариков и для системы частиц, взаимодействующих посредством потенциала Леннард-Джонса.

Необходимость оценивать сложные многократные интегралы (4) и (5) отпадает в *методе молекулярной динамики* (МД), также использующем быстродействующие вычислительные машины. Здесь реализуется «математический эксперимент» над модельной системой частиц путем вычисления траекторий и скоростей всех частиц за длительные времена и последующего нахождения различных средних равновесных и кинетических характеристик системы ^{7,9-11}. Известны хорошие результаты для системы твердых шариков и для системы частиц с леннард-джонсовским взаимодействием. Оба вычислительных метода — метод МК и метод МД — в принципе могут давать численные результаты очень высокой точности, однако в действительных расчетах возникают различного рода погрешности, связанные в основном с практической необходимостью ограничиваться малым числом частиц в основной ячейке и конечной длительностью траекторий. Тем не менее оценки статистических свойств модельных жидких или плотно-газовых систем по этим методам необходимо рассматривать в настоящее время как наиболее точные. Представление результатов в виде таблиц или графиков и отсутствие аналитических выражений для них составляет известное неудобство при анализе результатов вычислений.

б) М е т о д и н т е г р а л ь н ы х у р а в н е н и й. Особое место занимает другой метод решения основной задачи теории жидкостей — *поиски приближенных интегральных уравнений* для РФР $g(r; T, n)$ при заданном потенциале $\Phi(r)$. Из уравнений (4)–(9) видно, что при заданных параметрах T и n РФР однозначно определяется функцией $\Phi(r)$, $g(r) = G\{T, n; \Phi\}$, и поэтому представляется правдоподобным, что должно существовать замкнутое интегральное уравнение, возможно очень сложное, связывающее эти две функции. Поиски такого уравнения ведут с 1935 г., когда Кирквудом и Ивоном впервые был предложен очень упрощенный вариант интегральной связи функции $g(r)$ и $\Phi(r)$ ^{12,13}. К настоящему времени известно несколько таких приближенных уравнений, различной степени точности. Метод интегральных уравнений в теории жидкостей привлекателен в связи с двумя обстоятельствами: возможностью получить аналитически представленные результаты, касающиеся структуры и термодинамических свойств простых жидкостей, и возможностью решить обратную задачу о восстановлении вида межмолекулярного потенциала $\Phi(r)$ по известной функции $g(r)$, например из прецизионных рентгеновских измерений.

Первые серьезные успехи в методе интегральных уравнений были достигнуты, когда Кирквудом ¹⁴, Боголюбовым ¹, Борном и Грином ¹⁵

были предложены два варианта нелинейного интегрального уравнения для функции $g(r)$ при использовании известного суперпозиционного приближения Кирквуда

$$F_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|) g(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|)$$

для замыкания бесконечной цепочки интегро-дифференциальных уравнений для приведенных функций распределения $F_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s)$, $s = 1, 2, \dots$, $F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$. В форме Боголюбова это уравнение, называемое в дальнейшем ББГКИ, имеет вид

$$kT \ln g(r) + \Phi(r) + (2\pi n/r) \int_0^\infty [g(\rho) - 1] \left[\int_{|r-\rho|}^{r+\rho} \mathcal{E}(t) t dt \right] \rho d\rho = 0, \quad (7)$$

где

$$\mathcal{E}(t) = \int_{-\infty}^t \Phi'(x) g(x) dx. \quad (8)$$

Исследование решений этого уравнения и их термодинамических следствий показало его недостаточную точность в численных оценках свойств реальных простых жидкостей, но правильное их качественное описание^{2,16,17}.

Мы не будем останавливаться на других попытках получить более точные уравнения для функции $g(r)$ и перейдем сразу к наиболее существенным результатам. В 1958 г. Перкус и Йевик, пытаясь ввести коллективные координаты для описания динамики жидкости как системы многих тел, предложили новое нелинейное интегральное уравнение для РФР¹⁸. Его получение и обоснование покоились на интуитивных физических соображениях и нечетких аппроксимациях. При учете к тому же крайней простоты уравнения Перкуса — Йевики (ПЙ) казалось удивительным получать при его решении хорошие количественные результаты для модельных жидкостей после сравнения их с другими известными результатами. Было получено также вполне удовлетворительное совпадение с экспериментальными данными для реальных простых жидкостей типа жидкого аргона. В последующей работе Перкус¹⁹ предложил более серьезный вывод этого уравнения, используя методику разложения функционалов в функциональные ряды. При этом выяснилась возможность получать целое семейство приближенных нелинейных интегральных уравнений для функции $g(r)$ того же типа, что и первоначальное уравнение ПЙ, и возможность выбирать лучшие из них. В частности, таким способом, кроме самого уравнения ПЙ, оказалось возможным получить уравнение Кирквуда — Боголюбова (КБ) (7)–(8) и уже известное к тому времени уравнение сверхпереплетающихся цепочек^{20–23} (см. ниже). Кроме того, оказалось, что предложенный в работе¹⁹ метод открывает дорогу к построению высших приближений и уточнений получающихся интегральных уравнений для функции $g(r)$, чего не было в предыдущих теориях.

Чисто внешнюю сторону приближений типа ПЙ можно разъяснить и проиллюстрировать очень простым образом. Введем, следуя классической работе Орнштейна и Цернике²⁴, наряду с «полной» двухчастичной корреляционной функцией $h(r) = g(r) - 1$, еще и так называемую «прямую» корреляционную функцию $C(r)$, связанную с $h(r)$ соотношением

$$C(r) = h(r) - n \int h(|\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}|) C(\boldsymbol{\rho}) d\boldsymbol{\rho}. \quad (9)$$

Независимо от первоначально предполагавшегося смысла функции $C(r)$ будем рассматривать ее как вспомогательную функцию, для которой

выражение (9) является определением. Тогда требуемое интегральное уравнение для $g(r)$ было бы получено, если бы удалось найти еще одну связь между функциями $C(r)$ и $g(r)$. Все известные приближения низших порядков соответствуют допущениям о простой связи функций $C(r)$ и $g(r)$. Так, уравнение ПИ получается при допущении

$$C(r) \approx g(r) (1 - e^{\Phi(r)/kT}), \quad (10)$$

а уравнение сверхпереплетающихся цепей — при аппроксимации

$$C(r) \approx g(r) - 1 - \ln g(r) - (\Phi(r)/kT). \quad (11)$$

Оба приближения удовлетворяют общим требованиям относительно асимптотического поведения функций $g(r)$ и $C(r)$ при $r \rightarrow \infty$. Подставляя выражение (10) или (11) в уравнение Орнштейна — Цернике (ОЦ) (9), получим замкнутые нелинейные интегральные уравнения для функции $g(r)$ — уравнения ПИ и сверхпереплетающихся цепей соответственно. Точность использованного приближения можно проверить и установить только после решения полученного интегрального уравнения. При изложенном подходе очевидно отсутствие регулярного метода построения приближений типа (10) или (11). Эта произвольность частично устраняется в методе функциональных разложений Перкуса.

Важное значение имело появление работы Стелла²⁵, показавшего, что все приближения изложенного типа можно получить суммированием бесконечной подпоследовательности диаграмм, описывающих полный набор всех взаимодействий в системе при графическом представлении метода групповых интегралов Майера. При этом в теории жидкостей предполагается, что все замкнутые результаты, которые можно получить полным или частичным суммированием майеровских рядов, из соображений аналитического продолжения должны быть справедливы для жидкости независимо от вопроса о радиусе сходимости исходных рядов. Фактически уравнение метода сверхпереплетающихся цепей впервые и было получено диаграммным методом, еще до появления работы²⁵, и получило свое название по типу просуммированных диаграмм. При этом оно содержит сумму большего количества диаграмм, чем уравнение ПИ.

Топологический метод частичного суммирования диаграмм и аналитический метод функциональных разложений Перкуса оказались эквивалентными. При этом метод функциональных разложений обладает тем преимуществом, что допускает переход к высшим приближениям для интегральных уравнений исходного приближения, в то время как в диаграммном методе не существует надежного способа отбора диаграмм высших приближений. Кроме того, прямое суммирование подпоследовательностей диаграмм высших приближений связано с очень большими трудностями и редко осуществимо. Наконец, отметим, что функциональные разложения дают возможность получать точные верхние и нижние границы для термодинамических величин путем оценки остаточного члена разложения²⁶.

Метод приближенных интегральных уравнений для РФР получил в последнее время большое распространение, и благодаря ему были достигнуты существенные успехи в теории равновесных свойств простых жидкостей. В зарубежной литературе опубликовано и продолжает публиковаться много работ, посвященных этой теме, особенно уравнению ПИ, его решениям, уточнениям и приложениям. В нашей физической литературе эти вопросы почти совсем не отражены. В двух следующих главах обзора будут критически изложены теория и достигнутые результаты

метода интегральных уравнений в теории простых жидкостей и плотных газов. Мы будем придерживаться формализма функциональных разложений и не будем обсуждать диаграммные методы. Главное внимание будет уделено наиболее популярному и наиболее простому уравнению ПИ.

2. УРАВНЕНИЕ ПЕРКУСА — ЙЕВИКА

а) Функциональное определение прямой корреляционной функции. Прежде чем приступить к выводу и обсуждению приближенных уравнений типа ПИ, рассмотрим некоторые строгие соотношения для корреляционных функций классической системы частиц, нужные для дальнейшего. Речь пойдет о связи корреляционных функций с функциональными производными статистической суммы по внешнему полю. Для канонического ансамбля систем эти связи известны давно^{1,27}. Нам удобней будет придерживаться формализма большого канонического ансамбля, и мы будем следовать в основном работе²⁸. Нашей целью является получение функционального определения уже упоминавшейся прямой корреляционной функции $C(r)$.

Пусть $F_s(r_1, \dots, r_s)$, $s = 1, 2, \dots$, — набор приведенных («частичных») функций распределения в пространстве координат для групп из s частиц в системе многих частиц, занимающих объем V . Будем нормировать функции F_s по условию

$$V^{-s} \int \dots \int_V F_s(r_1, \dots, r_s) dr_1 \dots dr_s = 1. \quad (12)$$

Если относить функции F_s к большому каноническому ансамблю, то вместо выражений типа (4)–(5) будем иметь

$$n^s F_s(r_1, \dots, r_s) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=s}^{\infty} [z^N / (N-s)!] \int \dots \int_V \exp(-U_N/kT) dr_{s+1} \dots dr_N, \quad (13)$$

где Ξ — большая статистическая сумма:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} (z^N / N!) \int \dots \int_V \exp(-U_N/kT) dr_1 \dots dr_N, \quad (14)$$

где $n = \bar{N}/V$ — средняя плотность числа частиц и z — активность, связанная с химическим потенциалом μ соотношением

$$z = (mkT/2\pi\hbar^2)^{3/2} \exp(\mu/kT).$$

Везде в (12)–(14) предполагается последующий предельный переход $V, \bar{N} \rightarrow \infty$ при $n = \text{const}$. В отсутствие внешних сил энергия $U_N(r_1, \dots, r_N)$ определяется по уравнению (6), и для младших функций F_s в термодинамическом пределе вследствие однородности и изотропности системы будем иметь

$$F_1(r_1) = 1, \quad F_2(r_1, r_2) = g(|r_1 - r_2|) \text{ и т. д.} \quad (15)$$

В более общем случае система может находиться в заданном внешнем поле $\psi(r)$. Тогда вместо выражения (6) для энергии будем иметь

$$U_N(r_1, \dots, r_N) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|r_i - r_j|) + \sum_{1 \leq i \leq N} \psi(r_i),$$

и простые свойства (15) уже не выполняются. Функции F_s теперь оказываются функционалами от $\psi(r)$ и имеют более низкую пространственную

симметрию. Чтобы подчеркнуть это обстоятельство и иметь возможность отличить функции F_s во внешнем поле от «невозмущенных» функций F_s , будем явно указывать функциональный аргумент и писать $F_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s | \psi)$ и $F_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s | 0)$ соответственно.

Большая статистическая сумма Ξ теперь также оказывается функционалом от $\psi(\mathbf{r})$, $\Xi = \Xi\{\psi\}$. Пусть внешнее поле подвергнуто небольшому изменению на величину $\delta\psi(\mathbf{r})$. Тогда, как это следует из (14), можно найти

$$-kT\delta \ln \Xi / \delta\psi(\mathbf{r}_1) = nF_1(\mathbf{r}_1 | \psi).$$

Аналогично, варьируя это выражение еще раз по внешнему полю $\psi(\mathbf{r})$ в другой точке $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2$, с учетом явного выражения для $F_1(\mathbf{r}_1 | \psi)$ по (13) получим

$$(-kT)^2 \delta^2 \ln \Xi / \delta\psi(\mathbf{r}_1) \delta\psi(\mathbf{r}_2) = -kT\delta(nF_1(\mathbf{r}_1 | \psi)) / \delta\psi(\mathbf{r}_2) = \\ = nF_1(\mathbf{r}_1 | \psi) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + n^2[F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \psi) - F_1(\mathbf{r}_1 | \psi) F_1(\mathbf{r}_2 | \psi)]. \quad (16)$$

В правую часть этого выражения входит полная двухчастичная корреляционная функция в присутствии внешнего поля. Таким же образом дальнейшим функциональным дифференцированием по внешнему полю можно выразить любую многочастичную корреляционную функцию через функциональные производные от $\ln \Xi$ по $\psi(\mathbf{r})$ соответственно высокого порядка. Для обычных, «невозмущенных», корреляционных функций следует считать внешнее поле лишь виртуальным и после подсчета функциональных производных полагать $\psi(\mathbf{r}) = 0$, например,

$$-kT\delta \ln \Xi / \delta\psi(\mathbf{r}_1) |_{\psi=0} = nF_1(\mathbf{r}_1 | 0) \quad \text{и т. д.}$$

Если относить приведенные функции распределения F_s к каноническому ансамблю, то те же самые результаты получаются при функциональном дифференцировании по внешнему полю величины $\ln Z_N\{\psi\}$ вместо $\ln \Xi\{\psi\}$, где $Z_N\{\psi\}$ — каноническая статистическая сумма системы во внешнем поле ψ . В любом ансамбле производящим функционалом для корреляционных функций оказывается величина $-A\{\psi\}/kT$, где $A\{\psi\}$ — свободная энергия (термодинамический потенциал) соответствующего ансамбля во внешнем поле.

Выясним теперь, как можно ввести функциональное определение «прямой» корреляционной функции ОЦ $C(\mathbf{r})$. Рассмотрим для этого функциональное тождество

$$\int [\delta\psi(\mathbf{r}_1) / \delta(nF_1(\mathbf{r}_3 | \psi))] [\delta(nF_1(\mathbf{r}_3 | \psi)) / \delta\psi(\mathbf{r}_2)] d\mathbf{r}_3 = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \quad (17)$$

Если подставить сюда значение второго подынтегрального множителя из выражения (16), можно заметить, что функция $\delta\psi(\mathbf{r}_1) / \delta(nF_1(\mathbf{r}_2 | \psi))$ содержит сингулярный при $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ член. Выделим его, обозначив

$$(kT)^{-1} \delta\psi(\mathbf{r}_1) / \delta(nF_1(\mathbf{r}_2 | \psi)) = C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \psi) - [\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) / nF_1(\mathbf{r}_2 | \psi)].$$

С учетом этого (17) приводит к уравнению для $C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \psi)$

$$F_1(\mathbf{r}_1 | \psi) F_1(\mathbf{r}_2 | \psi) C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \psi) = \\ = F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \psi) - F_1(\mathbf{r}_1 | \psi) F_1(\mathbf{r}_2 | \psi) - nF_1(\mathbf{r}_1 | \psi) \times \\ \times \int C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3 | \psi) [F_2(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3 | \psi) - F_1(\mathbf{r}_2 | \psi) F_1(\mathbf{r}_3 | \psi)] d\mathbf{r}_3. \quad (18)$$

Полагая теперь $\psi = 0$ и обозначая $C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | 0) = C(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$, с учетом свойств (15) находим, что уравнение (18) при $\psi = 0$ и (9) совпадают. Поэтому функцию $C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \psi)$, определенную интегральным уравне-

нием (18), можно считать естественным обобщением корреляционной функции ОЦ $C(r)$ на случай наличия внешнего поля.

Таким образом, для «прямой» корреляционной функции $C(r)$ имеем функциональное определение

$$-(kT)^{-1} \delta \psi(\mathbf{r}_1) / \delta (nF_1(\mathbf{r}_2 | \psi)) |_{\psi=0} = n^{-1} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) - C(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|). \quad (19)$$

Это аналогично результату (16) в отсутствие поля:

$$-kT \delta (nF_1(\mathbf{r}_1 | \psi)) / \delta \psi(\mathbf{r}_2) |_{\psi=0} = n \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + n^2 [g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) - 1].$$

Отсюда видно, что функцию $C(r)$ скорее следовало бы называть не «прямой», а «обратной» корреляционной функцией.

б) **П р и б л и ж е н и е П е р к у с а.** Рассмотрим произвольную функцию двух переменных $f(u, v)$ с достаточно простыми свойствами в окрестности точки $u = 1, v = 0$ и построим с ее помощью функционал

$$\Pi\{\psi(\mathbf{r})\} = f(F_1(\mathbf{r} | \psi), \psi(\mathbf{r})). \quad (20)$$

При $\psi = 0$ имеем $F_1(\mathbf{r} | 0) = 1$ и $\Pi\{0\} = f(1, 0)$. Если считать внешнее поле слабым, можно разложить функционал $\Pi\{\psi\}$ в функциональный ряд Тейлора по степеням отклонения одночастичной функции распределения от однородного распределения:

$$\begin{aligned} \Pi\{\psi\} = \Pi\{0\} + \int [\delta \Pi\{\psi\} / \delta F_1(\mathbf{r}' | \psi)]_{\psi=0} [F_1(\mathbf{r}' | \psi) - 1] d\mathbf{r}' + \\ + (1/2) \iint [\delta^2 \Pi\{\psi\} / \delta F_1(\mathbf{r}' | \psi) \delta F_1(\mathbf{r}'' | \psi)]_{\psi=0} \times \\ \times [F_1(\mathbf{r}' | \psi) - 1] [F_1(\mathbf{r}'' | \psi) - 1] d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' + \dots \quad (21) \end{aligned}$$

Если сходимость этого ряда хорошая, что при заданном ψ зависит от выбора функции $f(u, v)$ в (20), то можно приближенно ограничиться небольшим числом членов ряда и получить тем самым приближенное линейное, квадратичное и т. д. по степеням отклонения $F_1(\mathbf{r} | \psi)$ от единицы представление функционала $\Pi\{\psi(\mathbf{r})\}$.

Ограничимся пока линейным приближением в ряду (21). Из (20) имеем

$$\begin{aligned} \delta \Pi\{\psi(\mathbf{r})\} / \delta F_1(\mathbf{r}' | \psi) |_{\psi=0} = \delta f(F_1(\mathbf{r} | \psi), \psi(\mathbf{r})) / \delta F_1(\mathbf{r}' | \psi) |_{\psi=0} = \\ = \partial f / \partial u |_{u=1, v=0} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \partial f / \partial v |_{u=1, v=0} \delta \psi(\mathbf{r}) / \delta F_1(\mathbf{r}' | \psi) |_{\psi=0}. \end{aligned}$$

Используя (19), находим

$$\begin{aligned} \delta \Pi\{\psi(\mathbf{r})\} / \delta F_1(\mathbf{r}' | \psi) |_{\psi=0} = \\ = (\partial f / \partial u - kT \partial f / \partial v)_{u=1, v=0} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + nkT \partial f / \partial v |_{u=1, v=0} C(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|), \end{aligned}$$

где $C(r)$ — «прямая» корреляционная функция, и подстановка в (21) приводит к линейному приближению в виде

$$\begin{aligned} f(F_1(\mathbf{r} | \psi), \psi(\mathbf{r})) = f(1, 0) + [\partial f / \partial u - kT \partial f / \partial v]_{u=1, v=0} [F_1(\mathbf{r} | \psi) - 1] + \\ + kT \partial f / \partial v |_{u=1, v=0} \int C(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) [F_1(\mathbf{r}' | \psi) - 1] d\mathbf{r}'. \quad (22) \end{aligned}$$

Будем называть такое приближение *приближением Перкуса*.

Основная идея метода ПИ состоит в том, что в качестве внешнего поля $\psi(\mathbf{r})$ в уравнении (22) выбирают молекулярное поле $\Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|)$ «лишней» частицы того же сорта, что и остальные частицы системы, помещенной в точке \mathbf{r}_0 *). Для канонического ансамбля это означает переход

*) Идея о потенциальном поле «лишней» частицы как внешнем возмущении для системы частиц была впервые введена и использована для изучения свойств функций F_s в работе ²⁹.

от системы N частиц в точках $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ при $\psi = 0$ к системе $N + 1$ частиц в точках $\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ при $\psi(\mathbf{r}) = \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|)$, и аналогично для каждого слагаемого большого канонического ансамбля. При этом

$$U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N | \Phi) = U_{N+1}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N),$$

и вследствие этого

$$F_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s | \Phi) = F_{s+1}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s)$$

для всех $s = 1, 2, \dots$. При $s = 1$ получаем $F_1(\mathbf{r} | \Phi) = g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|)$ и подстановка в уравнение (22) дает

$$\begin{aligned} f(g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|), \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|)) = \\ = f(1, 0) + (\partial f / \partial u - kT \partial f / \partial v) |_{u=1, v=0} [g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|) - 1] + \\ + kT \partial f / \partial v |_{u=1, v=0} \int C(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) [g(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_0|) - 1] d\mathbf{r}'. \end{aligned} \quad (23)$$

Здесь неявно предполагается, что возмущение, вызванное введением в систему «лишней» частицы, может рассматриваться как малое для корреляционных функций всех рангов. Сравнивая уравнение (23) с (9), получаем оценку для «прямой» корреляционной функции в приближении Перкуса

$$\begin{aligned} kT \partial f / \partial v |_{u=1, v=0} C(r) = \\ = \partial f / \partial u |_{u=1, v=0} [g(r) - 1] - f(g(r), \Phi(r)) + f(1, 0), \end{aligned} \quad (24)$$

где мы положили $r_0 = 0$. Фактически мы здесь получаем целый класс приближенных оценок, зависящих от выбора функций $f(u, v)$. Дальнейшая подстановка $C(r)$ из (24) в точное уравнение (9) приводит к классу приближенных замкнутых нелинейных интегральных уравнений для РФР $g(r)$ — уравнений типа ПИ.

Приближение (24) при любом выборе функции $f(u, v)$ обеспечивает правильное асимптотическое поведение функции $C(r)$ при $r \rightarrow \infty$. В этом случае мы имеем $\Phi(r) \rightarrow 0$, $g(r) \rightarrow 1$ и независимо от закона приближения к пределу $g(r) \rightarrow 1$ и от выбора функции $f(u, v)$ из (24) получаем

$$C(r) \approx -\Phi(r)/kT \quad (r \rightarrow \infty), \quad (25)$$

что является точным результатом³⁰.

Выбор функции $f(u, v)$ в уравнении (24) можно ограничить требованием хорошего описания свойств не слишком плотного газа. Известно, что первые члены точного разложения функций $g(r)$ и $C(r)$ в ряды по степеням плотности равны^{1, 2, 4}

$$g(r) = e^{-\Phi(r)/kT} [1 + n \int \chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \chi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + \dots], \quad (26)$$

$$C(r) = \chi(r) [1 + n \int \chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \chi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + \dots], \quad (27)$$

где $\chi(r)$ — функция Майера

$$\chi(r) = e^{-\Phi(r)/kT} - 1.$$

Подстановка рядов (26) и (27) в уравнение (24) в предположении, что функция $f(u, v)$ не зависит явно от n , приводит в нулевом порядке по n к условию

$$f(1 + \chi(r), \Phi(r)) - f(1, 0) = (\partial f / \partial u - kT \partial f / \partial v)_{u=1, v=0} \chi(r) \quad (28)$$

и в первом порядке по $n - k$ условию

$$\left(\frac{\partial f}{\partial u} \Big|_{u=1+\chi(r)}, v=\Phi(r) - \frac{\partial f}{\partial u} \Big|_{u=1, v=0} \right) [1 + \chi(r)] = -kT \frac{\partial f}{\partial v} \Big|_{u=1, v=0} \chi(r). \quad (29)$$

Выполнение первого условия (28) гарантирует правильное значение второго вириального коэффициента для давления газа и правильные вклады порядка n^2 для всех термодинамических функций. Аналогично выполнение условия (29) гарантирует правильный третий вириальный коэффициент для давления и правильные вклады порядка n^3 во все термодинамические функции газа. Можно было бы таким путем продлить список требований к функции $f(u, v)$ и добиваться все лучших результатов для функции $g(r)$ и термодинамических функций при их разложении по степеням плотности. Но если мы интересуемся описанием свойств жидкости, а не умеренно плотного газа, то такой подход не представляется наилучшим. Вполне возможны и допустимы аппроксимации, обеспечивающие хорошие результаты для жидкости или сильно сжатого газа, но не приводящие к точным значениям, например 4-го или 5-го вириального коэффициентов. Правдоподобная оценка полной суммы всех членов вириального ряда важнее правильного описания небольшого числа начальных членов ряда. Однако это не относится к самым первым членам ряда, которые необходимо оценить точно для возможности экстраполировать результаты теории на случай $n \rightarrow 0$. Поэтому условия (28) и (29) должны быть сохранены.

Трудно указать другие общие и априорные требования к функции $f(u, v)$ в уравнении (24), которые можно было бы выразить в терминах, связанных с самой функцией $f(u, v)$. Поэтому о степени пригодности различных допущений о функции $f(u, v)$ приходится судить по результатам расчетов функции $g(r)$ и термодинамических свойств системы. К настоящему времени хорошо изучены два сравнительно простых приближения: первоначальное приближение Перкуса, соответствующее выбору функции $f(u, v)$ в виде

$$f(u, v) = ue^{v/kT}, \quad (30)$$

и приближение сверхпереплетающихся цепей (СПЦ), соответствующее выбору

$$f(u, v) = \ln u + (v/kT). \quad (31)$$

Можно проверить, что обе функции $f(u, v)$ (30) и (31) удовлетворяют условиям (28) и (29).

Вид функций $C(r)$, следующий из уравнения (24) в приближениях (30) и (31), приводился выше, в уравнениях (10) и (11). Вместе с уравнением (9) это приводит к интегральному уравнению ПИ для $g(r)$

$$g(r) e^{\Phi(r)/kT} = 1 + n \int [g(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - 1] g(\mathbf{r}') [1 - e^{\Phi(\mathbf{r}')/kT}] d\mathbf{r}' \quad (32)$$

и уравнению сверхпереплетающихся цепей

$$\ln g(r) + [\Phi(r)/kT] = n \int [g(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - 1] \{g(\mathbf{r}') - 1 - \ln g(\mathbf{r}') - [\Phi(\mathbf{r}')/kT]\} d\mathbf{r}'. \quad (33)$$

Очевидно, первое из них оказывается особенно простым, даже проще уравнения КБ (7), (8). Интересно, что последнее также можно получить по общей схеме приближений типа Перкуса, если выбрать в выражении (24) векторный функционал $\Pi\{\psi\}$ и соответственно векторную функцию $\mathbf{f}(u, v)$,

равную ²⁸

$$\mathbf{f}(u, v) = -u \nabla v,$$

и существенно видоизменить дальнейшие выкладки.

Уравнения (32), (33) и их следствия хорошо изучены. Оказалось, что в области собственно жидкого состояния уравнение ПИ (32) не уступает по качеству результатов более точному, казалось бы, уравнению (33). Результаты соответствующих расчетов приводятся и обсуждаются в гл. 3 обзора.

Общим недостатком всех простых приближений для функции $f(u, v)$, вытекающим из их недостаточной точности, является несогласованность в результатах расчетов термодинамических характеристик системы по уравнениям (1) — (3). Общее требование согласованности уравнений (1) и (3) выражается через старшие функции распределения и потому не может быть записано как требование к функции $f(u, v)$. Качество результатов можно частично исправить, даже при очень простых функциях $f(u, v)$, если в общем разложении (24) не ограничиваться линейным приближением. Учет следующих членов разложения в уравнениях ПИ и сверхпереплетающихся цепей приводит к улучшенным результатам, однако сами уравнения становятся очень сложными. Поправочные члены в обоих уравнениях включают в себя трехчастичную функцию распределения, и интегральное уравнение для $g(r)$ в этом приближении невозможно решить без привлечения аппроксимаций для $F_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$. Здесь также не существует однозначных рецептов, и было предложено использовать метод функционального разложения также для аппроксимации $F_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$ в поправочных членах ²⁸. В так называемом уравнении ПИ-2 разлагается функционал

$$F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \psi) \exp\{(kT)^{-1} [\psi(\mathbf{r}_1) + \psi(\mathbf{r}_2)]\}. \quad (34)$$

Если по-прежнему считать $\psi(r)$ полем добавленной в систему частицы и ограничиться двумя членами разложения, можно получить выражение для трехчастичной функции распределения через РФР. При получении уравнения ПИ-II и СПЦ-II разложению подвергается функционал

$$F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \psi) / F_1(\mathbf{r}_1 | \psi) F_1(\mathbf{r}_2 | \psi).$$

Аналогично при получении уравнения СПЦ-2 в качестве разлагаемого функционала используется логарифм функции (34). Наконец, следует упомянуть о работе ³¹, автор которой также рассматривал высшие приближения, но на основе диаграммных разложений. Таким путем можно получить уравнения ПИ-II' и СЦП-II', несколько отличающиеся от уравнений ПИ-II и СЦП-II, а также следующие по плотности приближения, приводящие к уравнениям ПИ-III и СПЦ-III.

Описанный метод разложения в функциональные ряды дает возможность получить высшие приближения к уравнениям типа ПИ и может быть применен для получения уравнения для парной функции распределения систем, находящихся во внешних полях (электрическом, гравитационном и др.) ³², а также при нецентральном характере межчастичного взаимодействия ³³. При наличии внешнего поля задача интегрирования уравнений ПИ усложняется, так как при этом нарушается однородность одночастичного распределения. В этом случае необходимо еще одно, помимо уравнения ПИ, соотношение, связывающее одно- и двухчастичную функции распределения. В качестве такого уравнения можно использовать первое уравнение цепочки уравнений Боголюбова, и это последнее совместно с уравнением ПИ будет представлять замкнутую систему для определения $F_1(\mathbf{r}_1)$ и $F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$.

в) Аналитическое решение уравнения Перкуса — Йефика для системы твердых шаров. В противоположность тому, что численные расчеты по уравнению ПЙ весьма обширны и многочисленны и проведены практически для всех плотностей, начиная от разреженных газов и кончая состояниями, близкими к тройной точке, аналитические свойства этого уравнения исследованы очень мало. Только в самое последнее время удалось показать³⁴, что уравнение ПЙ при определенных условиях весьма общего характера, накладываемых на межчастичный потенциал, имеет аналитическое по плотности решение вблизи $n = 0$, которое единственно для значений плотности, не превышающих некоторого максимального значения. Утверждение об аналитичности и единственности решения остается справедливым и для уравнения СПЦ. Что же касается аналитического решения в явном виде, то оно найдено только для случая модельной системы, состоящей из твердых шаров, на основе уравнения ПЙ^{35,36} *). Система твердых шаров может служить удобной моделью для изучения поведения плотных газов и жидкостей, и в последнее время интерес к ней возрос в связи с успешным применением теории возмущений к классическим жидкостям^{38,39}. Еще в 1954 г. Цванциг⁴⁰ предложил рассматривать притягивающие силы в жидкостях как возмущение к потенциалу твердой сердцевины и развил на этой основе теорию возмущений для классических жидкостей. Однако долгое время теорию не применяли из-за отсутствия достаточно хорошего нулевого приближения. В настоящее время после работ Баркера и Гендерсона^{38, 39} становится очевидным, что система из твердых шаров является очень хорошим нулевым приближением к реальной жидкости. Поэтому аналитическое решение ПЙ для системы твердых шаров не только представляет чисто академический интерес, но и приобретает большое прикладное значение, как дающее достаточно точное нулевое приближение к реальной жидкости. Мы воспроизведем здесь решение уравнения ПЙ, найденное в работах^{35, 36}.

Обозначим

$$\tau(r) = re^{\Phi(r)/kT} g(r).$$

Подставляя в уравнение (32) в качестве $\Phi(r)$ потенциал твердых шаров и вводя биполярные координаты, после интегрирования по угловой переменной получаем

$$\tau(x) = \left(1 + 4\pi n D^3 \int_0^1 s \tau(s) ds\right) x - 2\pi n D^3 \int_0^1 \tau(s) \left[\int_{|x-s|}^{x+s} H(t-1) \tau(t) dt \right] ds, \quad (35)$$

где $x = r/D$ — безразмерная длина (D — диаметр твердого шара), $H(t)$ — функция Хевисайда. Непосредственно по (35) можно убедиться, что четвертая и более высокие производные от $\tau(x)$ терпят разрыв при $x = 1$, а вторая и более высокие производные разрывны при $x = 2$. Эти разрывы в свою очередь обуславливают разрывы старших производных при $x = 3, 4$ и т. д. Поэтому естественно искать кусочно-аналитическое решение уравнения (35) с разрывами производных при $x = 1, 2, 3, \dots$. Определим функции $\tau_n(x)$ равенствами

$$\tau_n(x) = \tau(x), \quad n < x < n+1 \quad (n = 0, 1, 2, \dots). \quad (36)$$

*) Известно еще одно точное аналитическое решение уравнения ПЙ для потенциала твердой сердцевины с прямоугольной ямой при условии, что рассматривается предел бесконечно узкой и бесконечно глубокой ямы (твердые шары с поверхностной адгезией)³⁷. Однако это решение основано в конечном счете на решении задачи о твердых шарах, и мы не будем рассматривать его здесь.

Совершая в (35) преобразование Лапласа и используя определение (36), получим

$$\sum_{n=1}^{\infty} \int_n^{n+1} \tau_n(s) e^{-\lambda s} ds = \left\{ \lambda^{-2} \left[1 + 24\eta \int_0^1 \tau_0(s) s ds \right] - \right. \\ \left. - \int_0^1 \tau_0(s) e^{-\lambda s} ds \right\} \left[1 + 24\eta \lambda^{-1} \int_0^1 \tau_0(s) \operatorname{sh}(\lambda s) ds \right]^{-1}, \quad (37)$$

где $\eta = \pi D^3 n / 6$ — безразмерная плотность. На основе (37) можно установить набор достаточных условий, налагаемых на функцию $\tau_0(x)$, таких, чтобы функция $\tau(x)$ была кусочно-аналитической. Для этого последовательным интегрированием по частям преобразуем (37) к виду

$$e^{-\lambda} \sum_{l=0}^{\infty} [\tau_1^{(l)}(1)/\lambda^{l+1}] + \sum_{n=2}^{\infty} e^{-n\lambda} \sum_{l=0}^{\infty} \lambda^{-l+1} [\tau_n^{(l)}(n) - \tau_{n-1}^{(l)}(n)] = \\ = e^{-\lambda} (\alpha + \beta e^{-\lambda}) / (\gamma e^{-2\lambda} + \delta e^{-\lambda} + \varepsilon), \quad (38)$$

где введены обозначения

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \lambda^{-2} \left[1 + 24\eta \int_0^1 s \tau_0(s) ds \right] - \sum_{l=0}^{\infty} [\tau_0^{(l)}(0)/\lambda^{l+1}], \\ \beta &= \sum_{l=0}^{\infty} [\tau_0^{(l)}(1)/\lambda^{l+1}], \quad \gamma = 12\eta \lambda^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} [\tau_0^{(l)}(1)/\lambda^{l+1}], \\ \delta &= 1 - 24\eta \lambda^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} [\tau_0^{(2l)}(0)/\lambda^{2l+1}], \\ \varepsilon &= 12\eta \lambda^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} [(-1)^l \tau_0^{(l)}(1)/\lambda^{l+1}] \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

(верхний индекс у τ_0 указывает порядок производной). Если разложить правую часть (38) в ряд по степеням $e^{-\lambda}$ и приравнять соответствующие коэффициенты в левой и правой частях (38), можно найти ограничения, налагаемые на производные от функции $\tau_0(x)$ в точках $x=0$ и $x=1$. Такой путь приводит к очень громоздким формулам, и мы не будем выписывать здесь соответствующие соотношения. Вместо этого можно воспользоваться тем, что если $\alpha + \beta e^{-\lambda}$ есть множитель $\gamma e^{-2\lambda} + \delta e^{-\lambda} + \varepsilon$, то все эти ограничения, как можно показать, автоматически выполняются. Условие деления без остатка имеет вид

$$\alpha (\delta - \alpha \gamma \beta^{-1}) = \varepsilon \beta.$$

Подставляя сюда формулы (39) и приравнявая одинаковые степени λ^{-1} , получим

$$\tau_0^{(0)}(0) = 0, \quad \tau_0^{(1)}(0) = 1 + 24\eta \int_0^1 s \tau_0(s) ds, \quad \tau_0^{(2)}(0) = -12\eta [\tau_0^{(0)}(1)]^2, \dots$$

Эти равенства однозначно определяют функцию $\tau_0(x)$ и приводят к результату

$$\tau_0(x) = ax + bx^2 + cx^4, \quad (40)$$

где

$$a = (2\eta + 1)^2 / (\eta - 1)^4, \quad b = -3\eta (2 + \eta)^2 / 2 (\eta - 1)^4, \\ c = \eta (2\eta + 1)^2 / 2 (\eta - 1)^4.$$

Знание функции $\tau_0(x)$ позволяет легко получить уравнение состояния. Подстановка (40) в (1) и (3) приводит соответственно к уравнениям

$$(p/nkT)_{\text{вир}} = (1 + 2\eta + 3\eta^2)/(1 - \eta)^2, \quad (41)$$

$$(p/nkT)_{\text{сж}} = (1 + \eta + \eta^2)/(1 - \eta)^3 \quad (42)$$

(полюс давления при $\eta = 1$ соответствует физически недостижимому состоянию, так как даже при плотнейшей упаковке $\eta < 1$).

Из полученных уравнений состояния следует, что давление, предсказываемое теорией ПИ, больше давления идеального газа (для плотной

системы при $\eta \sim 0,5$ оно больше на порядок). Однако в жидкости давление, как известно, намного меньше, чем в газе при той же температуре. Поэтому модельная система из твердых шаров плохо воспроизводит «жидкие» давления в теории ПИ. Далее можно видеть, что оба уравнения состояния совпадают с точностью до членов η^2 включительно. Различие между ними становится пренебрежимо малым по сравнению с главным членом при

$$3\eta^3 \ll \eta^2 + \eta + 1.$$

На рис. 1 приведены кривые уравнения состояния для системы твердых шаров по уравнению ПИ и для сравнения — результаты расчетов по уравнению ББГКИ (Боголюбов — Баркер — Грин — Кирквуд — Ивон), СПЦ и МД (центральная сплошная кривая) (41, стр. 85). Как можно видеть,

теория ББГКИ дает наихудший результат, в то время как наилучшее совпадение с машинным экспериментом достигается уравнением ПИ в сочетании с уравнением сжимаемости. Интересно, что кривые расчета по уравнениям (41) и (42) находятся по разные стороны от жидкой ветви, полученной в машинном эксперименте. В связи с этим некоторые авторы предпочитают использовать не вириальное уравнение (ВУ) или уравнение сжимаемости (УС) в качестве уравнения состояния твердых шаров, а некоторую их композицию. Например, неплохое совпадение с результатами МД дает простое арифметическое среднее этих уравнений ⁴². Если же уравнение состояния записать в виде ⁴³

$$p/(nkT) = (1 + \eta + \eta^2 - \eta^3)/(1 - \eta)^3$$

(от арифметического среднего оно отличается коэффициентом 1 при η^3 в числителе вместо 1,5), то это уравнение находится в лучшем согласии с машинными расчетами для твердых шаров, чем паде-аппроксимация Ри и Хувера ⁶.

По известной функции $\tau_0(x)$ легко определить прямую корреляционную функцию в приближении Перкуса. Из соотношения (10) для системы

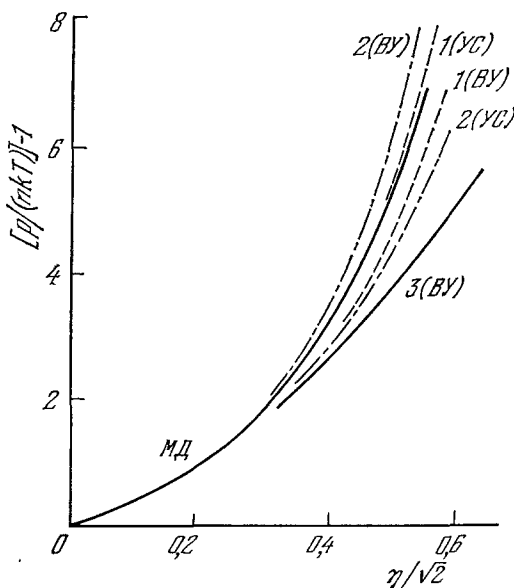


Рис. 1. Уравнения состояния для системы твердых шаров согласно теориям ПИ (1), СПЦ (2) и ББГКИ (3), полученные с использованием ВУ и УС.

твердых шаров с учетом определения функции $\tau(x)$ получаем

$$C(x) = \begin{cases} -(a + bx + cx^3), & x < 1, \\ 0, & x > 1. \end{cases} \quad (43)$$

Прямая корреляционная функция оказывается «короткодействующей», как это предполагается в любой теории, использующей $C(x)$. Хотя

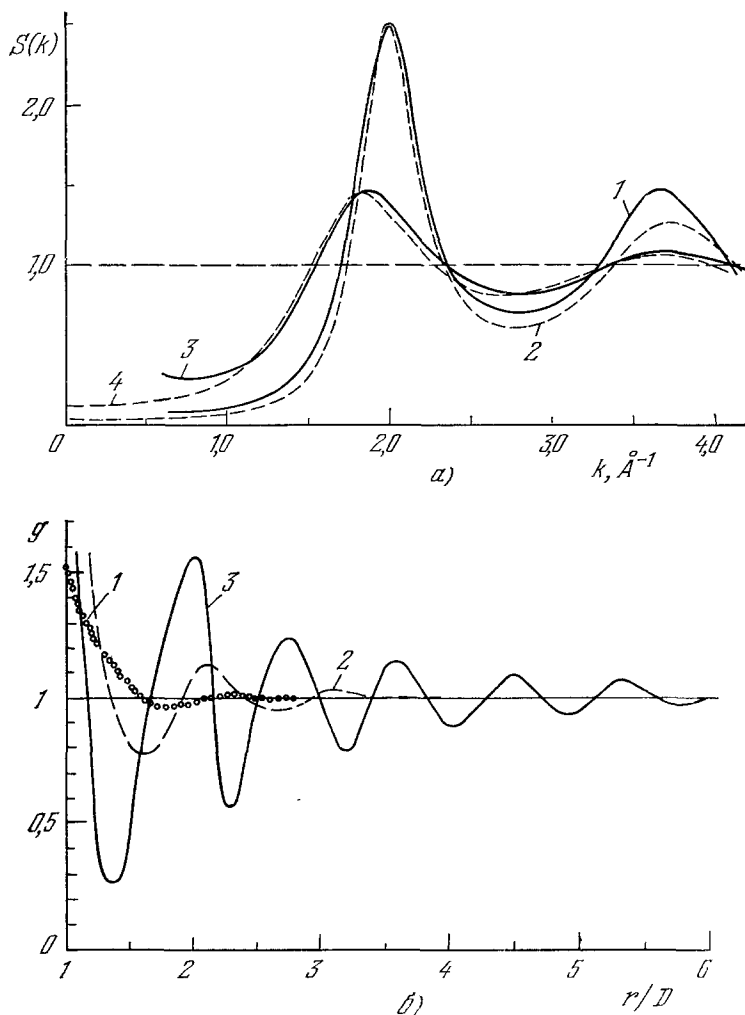


Рис. 2. а) Зависимость структурного фактора S от k для Ag (сплошные кривые — из экспериментов по дифракции рентгеновских лучей, штриховые — по уравнению ПИ) для твердых шаров с $D = 3,44 \text{ \AA}$; б) РФР для системы твердых шаров по уравнению ПИ при плотностях $nD^3 = 0,3$ (1), $0,7$ (2) и $1,1$ (3).

прямая корреляционная функция непосредственно физического смысла не имеет, знание ее позволяет определить важнейшую характеристику корреляционной структуры системы — ее структурный фактор. По определению структурный фактор $S(\mathbf{k})$ имеет вид

$$S(\mathbf{k}) = 1 + n \int [g(\mathbf{r}) - 1] e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r}.$$

Если произвести в уравнении (10) фурье-преобразование, можно выразить фурье-образ РФР через фурье-образ прямой корреляционной функции, что дает для системы твердых шаров

$$S(kD) = [1 - nC(kD)]^{-1}, \quad (44)$$

где

$$C(kD) = -4\pi D^3 \int_0^1 s^2 [\sin(skD)/skD] (a + bs + cs^3) ds. \quad (45)$$

Хотя прямая корреляционная функция для реальных жидкостей не столь резко обрывается, как в (43) (ср. с (25)), использование решения для твердых шаров в качестве аппроксимации при расчете структурного фактора приводит к удовлетворительному совпадению с экспериментальными данными. Ашкрофт⁴⁴ применил решение (44) — (45) к расчету структурного фактора благородных газов, используя в качестве параметра диаметр шаров D .

В качестве типичной кривой на рис. 2, а приведен график $S(k)$ для Ar и изображены кривые, взятые из опытов Айзенштейна и Гингрича⁴⁵, соответствующие температурам 84,4 (1—2) и 144,1 °K (3—4) и плотностям 1 407 и 0,87 г/см³ соответственно. Хорошее согласие при обеих плотностях получается при $D = 3,44$ Å. Данные Гингрича и Томсона⁴⁶, взятые вблизи тройной точки, также хорошо описываются около главного пика (при $D = 3,46$ Å).

РФР для системы твердых шаров может быть получена подстановкой $r_0(x)$ в равенство (37). Получая таким образом преобразование Лапласа функции $\tau(x)$, обратным преобразованием найдем саму функцию распределения. Последняя имеет очень сложный аналитический вид, и мы ограничимся здесь лишь графиком $g(r)$ (рис. 2, б), построенным по данным^{47, 48}, отсылая за подробностями к работам^{35, 47—49}.

Найденное по уравнению ПИ аналитическое выражение для РФР обычно используется в практических расчетах свойств системы твердых шаров в качестве точного, несмотря на приближенный характер уравнения ПИ. Если выйти за рамки приближения ПИ, то улучшенные значения РФР можно получить путем введения феноменологического поправочного члена к аналитическому решению уравнения ПИ. Обычно его выбирают так, чтобы уравнение сжимаемости и вириальное уравнение стали самосогласованными⁵⁰.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ ПО МЕТОДУ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

а) Расчеты РФР и термодинамических характеристик. Решение интегральных уравнений для РФР существенно зависит от вида потенциала межчастичного взаимодействия. Так как в настоящее время точный вид потенциала для жидкостей неизвестен, при решении интегральных уравнений приходится пользоваться модельными потенциалами. Для оценки правильности получаемых результатов необходимо знать точность соответствующих интегральных уравнений. Методы, используемые для проверки правильности интегральных уравнений для РФР, можно разбить на две группы:

1) Расчеты, основанные на простых потенциальных функциях, при которых получаемые уравнения состояния (вириальные коэффициенты) сравниваются с точными теоретическими значениями или, при более сложных потенциалах, с данными методов МК или МД.

2) Используются более реалистические потенциалы (например, типа Леннард-Джонса) и полученные результаты проверяются сравнением с подходящими экспериментальными данными.

Первая группа методов обладает тем достоинством, что уравнения могут быть строго проверены (хотя полученные результаты могут и не описывать поведения реальных жидкостей). Во второй группе методов любые заключения, касающиеся применимости обсуждаемых уравнений, становятся в известной мере неопределенными из-за неточности потенциальной функции, используемой при расчетах. Поэтому предпочтительными являются методы первой группы, тем более что в последние годы развитие вычислительной техники позволяет проводить машинные эксперименты при достаточно сложных формах межчастичного потенциала. К настоящему времени проведено много машинных расчетов для получения уравнения состояния и РФР для различных систем: одно-, двух- и трехмерных сфер, частиц, взаимодействующих по закону Леннард-Джонса, и т. п. Исключая статистические ошибки, происходящие из-за расчетов со сравнительно малым числом частиц и конечного времени расчета, машинные эксперименты дают точные результаты при заданном потенциале. При машинном счете возмущения, вносимые многочастичными силами и неточным знанием формы потенциала, имеющие место в реальных системах, отсутствуют. Поэтому данные, полученные из машинного эксперимента, могут служить критерием справедливости любой теории, по которой вычисляются термодинамические характеристики или РФР.

Рассмотрим результаты численного интегрирования при наиболее простых формах межчастичного потенциала. Верлэ²⁸ применил уравнения ПИ и СПЦ к модельным одно-, двух- и трехмерным газам из твердых стержней, квадратов и кубов. Были рассчитаны шесть вириальных коэффициентов (ВК) по уравнениям ПИ и ПИ-2 и пять коэффициентов в случае уравнений СПЦ и СПЦ-2. Эти результаты могут быть дополнены расчетами 5-го ВК по уравнению ПИ-П' и СПЦ-П' и 6-го ВК по уравнениям ПИ-П и СПЦ-П³¹. Результаты работ²⁸ и³¹ и аналогичных расчетов для системы твердых шаров⁵¹⁻⁵³ сравнены с точными результатами в табл. I (на основе уравнения ПИ) и табл. II (на основе уравнения СПЦ).

Таблица I

№ ВК	Способ расчета	Стержни	Квадраты	Кубы	Шары
4-й	Точный	1	3,667	11,333	0,2869
	ПИ	1	3,778	12,289	0,2969
	ПИ-2	1	3,667	11,333	0,2869
5-й	Точный	1	3,7222	3,1597	0,1097
	ПИ	1	4,2361	12,4303	0,121
	ПИ-2	1	3,639	1,701	0,107
	ПИ-П'	1	3,7222	3,2431	0,1098
6-й	Точный	1	3,02500	-18,8796	0,0386
	ПИ	1	4,42000	9,2067	0,0449
	ПИ-2	1	3,020	-21,203	—
	ПИ-П'	1	3,11204	-13,5939	—
	ПИ-П	1	3,02500	-18,8777	—

Как видно из приведенных таблиц, уравнение ПИ дает правильные значения 4-го, 5-го и 6-го ВК для газов из твердых стержней. Это связано с тем, что уравнение ПИ для этого случая является точным²⁵. В осталь-

ных случаях такого совпадения нет, причем расхождение с точными значениями увеличивается с ростом номера ВК. Однако уже в следующем приближении, на основе уравнений ПЙ-2 и СПЦ-2, четыре вириальных коэффициента оказываются точными. Применение уравнения СПЦ-2 несколько

Таблица II

№ ВК	Способ расчета	Стержни	Квадраты	Кубы	Шары
4-й	Точный	1	3,667	11,333	0,2869
	СПЦ	0,9167	2,944	6,630	0,2092
	СПЦ-2	1	3,667	11,333	0,2869
5-й	Точный	1	3,7222	3,1597	0,1097
	СПЦ	0,800	1,8042	-6,9394	0,049
	СПЦ-2	1,0833	4,039	5,198	0,122
	СПЦ-II	1	3,6656	2,0301	0,1065
6-й	Точный	1	3,02500	-18,8796	0,0386
	СПЦ	0,70278	0,96500	-2,2133	0,0281
	СПЦ-II	1	2,94468	-16,9473	—
	СПЦ-III	1	3,00926	-19,0401	—

улучшает совпадение рассчитанных значений 5-го ВК с точными, однако можно видеть, что уравнение ПЙ дает лучшие результаты. 6-й ВК в приближении ПЙ-2 отличается лишь в четвертом знаке от точного для системы из твердых квадратов и несколько хуже для твердых кубов. Наилучшее совпадение теории с точными значениями достигается в теории ПЙ-III: 6-й ВК и для твердых кубов, и для твердых квадратов практически совпадает с точным значением.

Таблица III

n*	Аппроксимация Падé	ПЙ-II и ВУ	ПЙ и ВУ	ПЙ и УС	СПЦ и ВУ	СПЦ и УС
0,354	2,24	2,24	2,22	2,25	2,32	2,19
0,573	3,99	4,02	3,81	4,05	4,39	3,65
0,668	5,25	5,22	4,89	5,36	5,94	4,59

Интересно сравнить другие термодинамические характеристики простейших модельных систем с рассчитанными по уравнению ПЙ. Для системы твердых шаров имеются достоверные данные из трех источников: МД⁵⁴, расчетов по методу МК⁵⁵⁻⁵⁷ и семичленного вириального разложения с аппроксимацией Падé⁶. Эти три способа в области жидкого состояния приводят к одинаковым результатам и могут считаться точными. В табл. III значения фактора сжимаемости p/nkT , полученные

Таблица IV

n*	Аппроксимация Падé	ПЙ-II и УС	ПЙ и ВУ	ПЙ и УС	СПЦ и ВУ	СПЦ и УС
0,354	4,22	4,27	4,03	4,26	4,54	3,96
0,573	10,50	10,1	9,41	10,66	12,51	8,60
0,668	16,35	15,7	13,56	16,18	18,54	12,00

с использованием ВУ (1) на основе уравнения ПИ-2, сравниваются с точными значениями, полученными из аналитического решения уравнения ПИ (41) и (42) и из уравнения СПЦ⁵⁸ с проведением численных расчетов⁵⁹⁻⁶². В табл. IV проведено⁵⁸ аналогичное сравнение для обратной сжимаемости $(kT)^{-1} (\partial p / \partial n)_T$.

Как видно из этих таблиц, уравнение ПИ-2 удовлетворительно согласуется с точными значениями, при высоких плотностях оно значительно лучше, чем уравнение ПИ и СПЦ, а уравнение ПИ лучше, чем СПЦ.

На рис. 3 приведены графики РФР для системы твердых шаров. Уравнение ПИ приводит к небольшому отличию РФР от точной, а уравнение ПИ-II дает практически совпадающую с точной кривую.

Из приведенных результатов численного интегрирования уравнения ПИ и СПЦ видно, что применение вириального уравнения (1) или уравнения сжимаемости (3) для расчета термодинамических характеристик приводит к разным значениям, иногда значительно отличающимся. В связи с этим рядом авторов были предложены «самосогласованные» теории путем введения в уравнение ПИ или СПЦ феноменологического параметра, выбираемого из условия совпадения вириальных коэффициентов, рассчитываемых по ВУ или УС⁶³⁻⁷⁰. Все эти теории так или иначе основаны на замене выражения ПИ для $C(r)$ (10) другим с неопределенным параметром. Например, Роулинсон⁶⁵ исходит из выражения

$$C(r) = g(r) (1 - e^{\Phi(r)/kT}) + \mu [g(r) - 1 - \ln(g(r) e^{\Phi(r)/kT})]. \quad (46)$$

Очевидно, что отсюда при $\mu = 0$ получится приближение П, а при $\mu = 1$ — уравнение СПЦ. Если считать μ функцией плотности и температуры, можно добиться совпадения ВК, рассчитываемых по ВУ и УС.

Диаграммный анализ, проведенный Моритой⁷⁰, показал, почему структуру самосогласованных аппроксимаций разумно выбирать в форме (46). Если проанализировать структуру диаграмм, суммируемых в приближениях ПИ и СПЦ, то окажется, что для каждой диаграммы Γ_1 , учитываемой в теории СПЦ, но пренебрегаемой в теории ПИ, можно найти несколько диаграмм Γ_2 в ряду диаграмм, отбрасываемых в приближении СПЦ, таких, что диаграммы Γ_2 частично гасят вклад диаграмм Γ_1 . Численные расчеты показывают, что лучше пренебречь обоими классами диаграмм Γ_1 и Γ_2 , чем оставить Γ_1 . Однако, так как погашение все же не является полным, диаграммы Γ_1 можно принять в расчет, но с некоторым весом. Параметр в (46) и играет роль такого весового множителя.

Перейдем теперь к расчетам с более реалистичным потенциалом — Леннард-Джонса (ЛД)

$$\Phi(r) = 4\epsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6].$$

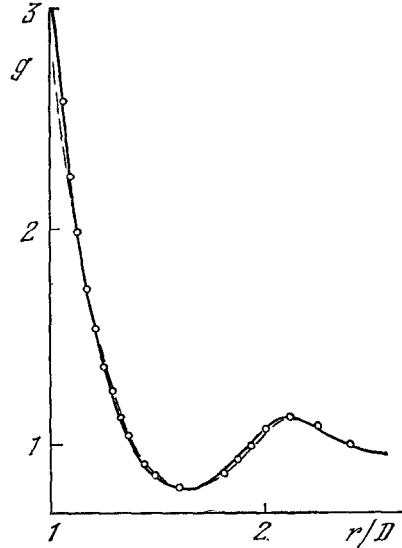


Рис. 3. РФР для системы твердых шаров при $nD^3 = 0,068$.

Штриховая кривая рассчитана по уравнению ПИ, сплошная — по ПИ-II; кружки — результат расчета по методу МК⁶².

На рис. 4 изображены изотермы $T^* = 2,74$ (температура выражается в единицах ε/k), полученные на основе различных теорий РФР и по двум

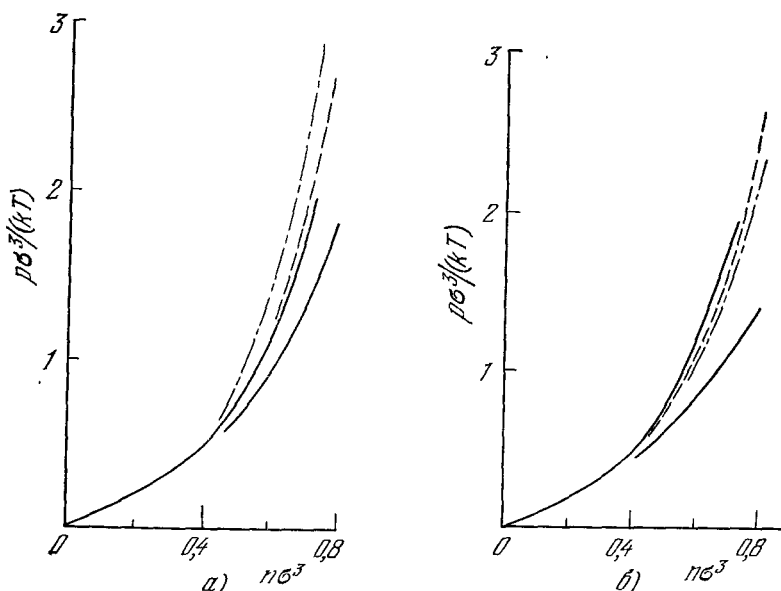


Рис. 4. Уравнение состояния по теории ПИ с потенциалом ЛД (изотерма $T^* = 2,74$) и по ВУ (а) и УС (б).

Верхние сплошные кривые рассчитаны по МД⁷¹, нижние — по теории ББГКИ, штрих-пунктирные и пунктирные кривые рассчитаны по теориям СПЦ и ПИ соответственно.

возможным уравнениям состояния (ВУ и УС). Как видно из графиков, при таких сравнительно высоких температурах уравнение ПИ дает хорошее совпадение с точными результатами.

Таблица V

Метод расчета	$T_{кр}^*$	$n_{кр}^*$	$p_{кр}^*/n_{кр}^*hT_{кр}^*$	Уравнение состояния
ББГКИ	$1,45 \pm 0,03$	$0,40 \pm 0,05$	$0,44 \pm 0,04$	ВУ
ББГКИ	$1,58 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,03$	$0,48 \pm 0,03$	УС
СПЦ	$1,25 \pm 0,02$	$0,26 \pm 0,03$	$0,35 \pm 0,03$	ВУ
СПЦ	$1,39 \pm 0,02$	$0,28 \pm 0,03$	$0,38 \pm 0,04$	УС
ПИ	$1,25 \pm 0,02$	$0,29 \sim 0,03$	$0,30 \pm 0,02$	ВУ
ПИ	$1,32 \pm 0,02$	$0,28 \pm 0,03$	$0,36 \pm 0,02$	УС
ПИ-П	$1,36 \pm 0,04$	$0,35 \pm 0,03$	$0,31 \pm 0,03$	ВУ
ПИ-П	$1,33 \pm 0,03$	$0,33 \pm 0,04$	$0,34 \pm 0,03$	УС
МД	$1,32 - 1,36$	$0,32 - 0,36$	$0,30 - 0,36$	—
Опытное для Ag	1,26	0,316	0,297	—

Рассмотрим теперь критическую область. В табл. V приведены критические константы (в безразмерных единицах), рассчитанные на основе различных интегральных уравнений с потенциалом ЛД⁷¹. Анализ этих данных показывает, что и здесь уравнение ПИ лучше, чем уравнения СПЦ или ББГКИ. В этой области температур теория ББГКИ дает очень плохие критические константы; хотя теории ПИ и СПЦ и неточны, но расхождение сравнительно невелико — порядка 10%.

Рассмотрим, наконец, область низких температур. В этой области как уравнение ПИ, так и уравнение СПЦ дают значительно худшие результаты ^{48, 72}. В табл. VI сравниваются термодинамические свойства

Таблица VI

T^*	n^*	$(p/nkT)_{\text{СЖ}}$	$(p/nkT)_{\text{МД}}$	$(p/nkT)_{\text{вир}}$	E_i / \sqrt{kT}	
					МД	ПИ
0,719	0,85	-0,60	0,36	2,82	-8,51	-8,28
0,796	0,85	-0,10	0,99	2,97	-7,70	-7,51
0,880	0,85	0,54	1,64	3,17	-6,75	-6,61
1,128	0,85	1,71	2,78	3,52	-5,05	-4,98

системы с потенциалом ЛД, рассчитанные по уравнению ПИ, с данными МД (T^* , n^* — безразмерные температура и плотность числа частиц, E_i — внутренняя энергия) ⁴⁷.

Из приведенной таблицы следует, что уравнение ПИ дает неправильные значения давления в жидкой фазе, вне зависимости от того, используется ли ВУ или УС. Оба значения давления отличаются от точных более чем на 100%. Однако интересно отметить, что точные значения по-прежнему находятся между рассчитанными по ПИ и в тех случаях, когда $p_{\text{СЖ}}$ неотрицательно, простое арифметическое среднее отличается от точного всего на 10%.

Давление очень чувствительно даже к малым ошибкам в РФР. В этом отношении внутренняя энергия является более «благополучной» функцией. Обсуждение этого факта мы отложим до п. в).

Рассмотрим результаты расчета РФР для систем с потенциалом ЛД при различных температурах. Бройлес с сотрудниками ⁷³ изучали высокотемпературную изотерму $T^* = 2.74$ при различных плотностях вплоть до $n^* = 10/9$, на основе теорий ББГКИ, ПИ и СПЦ. Лучшее из всех с РФР по методу МК согласуются значения, полученные по уравнению ПИ. Уравнение ББГКИ приводит к самым плохим результатам, особенно при высоких плотностях (рис. 5).

При низких температурах, как видно из рис. 5, 6, рассчитанная по уравнению ПИ РФР незначительно отличается от точной. Первый пик РФР по ПИ несколько шире и выше, чем по МД, а максимумы и минимумы смещены немного в сторону меньших расстояний. Однако в целом совпадение весьма удовлетворительное.

Таким образом, ниже критической точки необходимо с большой осторожностью использовать данные теории ПИ для рассчитанного по РФР давления, в то время как энергия и РФР воспроизводятся достаточно точно.

До сих пор мы рассматривали результаты численного интегрирования уравнений для РФР в сравнении с точными данными. Представляет интерес исследование применимости теорий ПИ и СПЦ к реальным системам, прежде всего к благородным газам. Детальное исследование этого вопроса было проведено Трупом и Бирманом ⁷⁴. Были рассчитаны по уравнению ПИ термодинамические функции и РФР для температур и плотностей вблизи кривой сосуществования. Сравнение производится с экспериментальными данными о Хе и Аг ⁷⁵ и с аналогичными расчетами по уравнению СПЦ ⁷⁶. Вблизи кривой сосуществования для изотермы $T^* = 1.5$ вплоть до $n^* = 0.3$ давления, рассчитанные по теории СПЦ и УС, ближе к экспериментальным значениям давления для Хе и Аг, чем по теории ПИ, но различие между обеими теориями крайне мало

(меньше 0,5%). Для больших плотностей, $n^* \gtrsim 0,3$, теория ПИ лучше. При $n^* = 0,6$ давление по ПИ на 29% выше экспериментального давления для Ar и на 49% выше по СПЦ. При расчетах по ВУ качественные

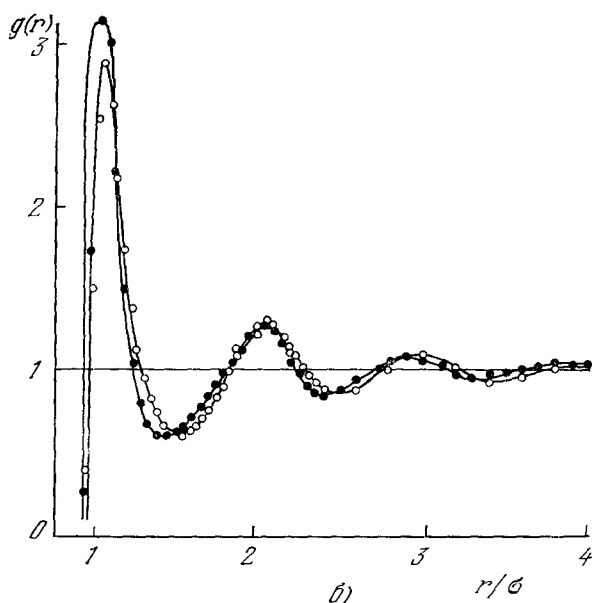
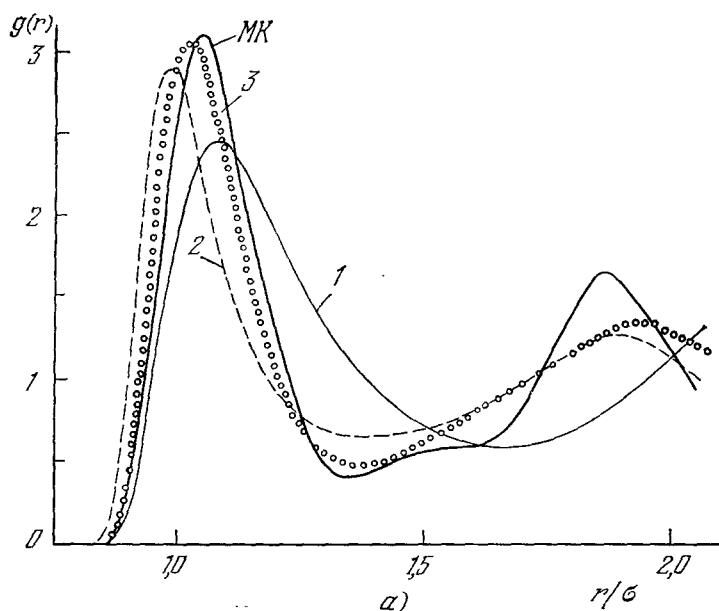


Рис. 5. РФР как функция расстояния: а) для плотности $n^* = 10/9$ и температуры $T^* = 2,74$ на основе уравнений ПИ (1), СПЦ (2) и ВБГКИ (3) с потенциалом ЛД (жирная кривая — по методу МК)⁷³, б) рассчитанная по уравнению ПИ (темные кружки; светлые кружки — расчеты по МД, $T^* = 0,88$, $n^* = 0,85$)⁴⁸.

выводы остаются прежними, однако при плотностях $n^* \gtrsim 0,3$ согласие между теоретическими и экспериментальными значениями для Хе намного менее удовлетворительно, чем для Ar: давление по СПЦ при $n^* = 0,6$

на 100%, по ПИ — на 75% выше экспериментального. С увеличением плотности как различие между результатами теорий ПИ и СПЦ, так и различие между этими теориями и экспериментом, возрастают (рис. 6, а). Как видно из рисунка, внутренняя несогласованность теории ПИ при данной температуре значительно меньше, чем в теории СПЦ, и несогласованность в обеих теориях возрастает с ростом плотности. Что касается внутренней энергии, то она почти одинакова в обеих теориях — кривые

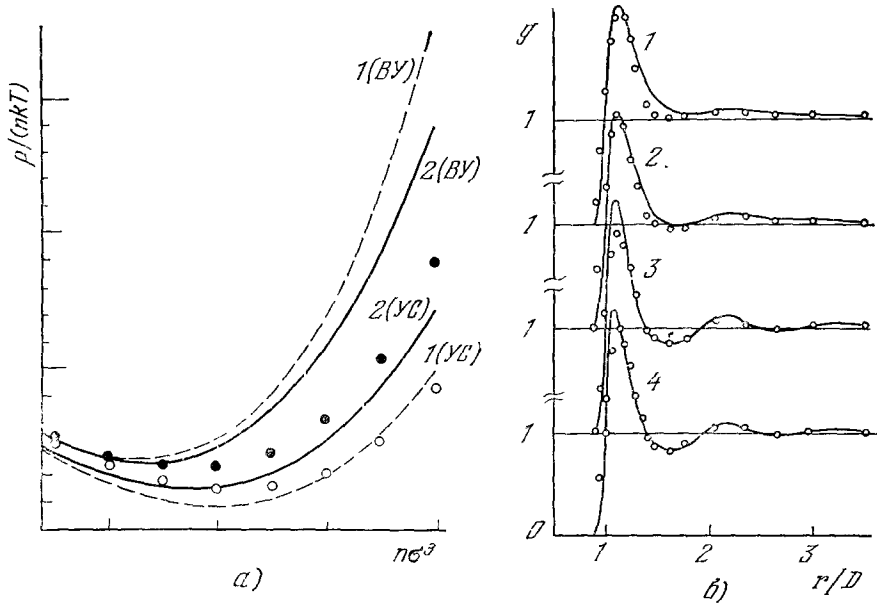


Рис. 6. а) Уравнение состояния (изотерма $T^* = 1,4$) для системы с потенциалом ЛД на основе уравнений ПИ и СПЦ (темные кружки — экспериментальные точки для Ag, светлые — для Xe; 1 — СПЦ, 2 — ПИ)⁷⁴; б) РФР, полученная по уравнению ПИ с потенциалом ЛД (сплошные кривые — по уравнению ПИ, кружки — экспериментальные результаты⁷⁷ для Ag: 1 — $T^* = 1,361$, $n^* = 0,167$; 2 — $T^* = 1,319$, $n^* = 0,319$; 3 — $T^* = 1,494$, $n^* = 0,541$ и 4 — $T^* = 1,277$, $n^* = 0,541$).

практически совпадают. Это справедливо и в отношении энтропии. Отклонение этих термодинамических величин от эксперимента возрастает с плотностью и имеет порядок долей процента.

Сравним теперь результаты расчетов при различных температурах. Оказывается, что для Ag при всех рассмотренных в⁷⁴ температурах ($T^* = 1,4$; 1,89 и 3,57) экспериментальное уравнение состояния заключено между $p_{сж}$ и $p_{вир}$, причем с повышением температуры согласованность результатов по ВУ и УС улучшается. При $n^* = 0,6$ различие между $p_{сж}$ и $p_{вир}$ составляет 48% при $T^* = 1,4$, 18% при $T^* = 1,89$ и 4% при $T^* = 3,57$. Для значительно больших температур вириальная и сжимаемостная изотермы почти совпадают, отличаясь при $n^* = 0,6$ на 0,5%.

При сравнении теоретических расчетов с экспериментальными результатами было обращено внимание на следующее обстоятельство. Согласие с экспериментом очень чувствительно к выбору параметров потенциала ЛД. Например, при $T^* = 1,3$, $n^* = 0,6$ и $\epsilon/k = 119,3$ °K, $\sigma = 3,43$ Å получается значение p/nkT , отличающееся на 11% от значения, получаемого при использовании параметров $\epsilon/k = 119,8$ °K и $\sigma = 3,405$ Å. Поэтому кажущееся удовлетворительным согласие между теорией и экспе-

риментом для Ar и менее удовлетворительное согласие с данными по Xe может быть вызвано известным произволом в выборе параметров или же неприменимостью потенциала ЛД к Xe.

Приведем еще результаты расчетов Уоттса ⁷⁷ с потенциалом ЛД. На рис. 6, б приведены графики РФР для четырех состояний, отличающихся плотностями и температурами, сравненных с экспериментальными результатами для Ar ($\epsilon/k = 119,8^\circ\text{K}$, $\sigma = 3,405 \text{ \AA}$). Анализ графиков показывает, что согласие между теорией и экспериментом удовлетворительное. Интересно, что оно лучше при высоких плотностях.

Таблица VII

n^*	$T^* = 1,3$		$T^* = 1,4$		$T^* = 1,5$		$T^* = 2,0$	
	эксперимент	теория	эксперимент	теория	эксперимент	теория	эксперимент	теория
0,10	0,070	0,071	0,075	0,075	0,078	0,079	0,089	0,09
0,20	0,097	0,098	0,113	0,114	0,125	0,127	0,167	0,169
0,30	0,106	0,105	0,136	0,137	0,161	0,164	0,250	0,254
0,40	0,115	0,118	0,164	0,170	0,207	0,215	0,362	0,369
0,50	0,153	0,172	0,233	0,249	0,303	0,317	0,546	0,552
0,60	0,311	0,326	0,431	0,437	0,535	0,532	0,881	0,865

Приведенные в табл. VII данные о p^*/kT^* показывают, что потенциал ЛД удовлетворительно воспроизводит термодинамические свойства Ar в приближении ПЙ в достаточно широком интервале температур и плотностей при использовании УС ⁷⁷.

б) Задача определения межчастичного потенциала. До сих пор мы считали потенциал заданным и путем решения интегральных уравнений для РФР и сравнения с подходящими данными судили о точности и справедливости соответствующего интегрального уравнения. Однако существует возможность постановки обратной задачи, а именно — восстановить вид межчастичного потенциала по известной РФР. Миколай и Пингс ^{78, 79} обратили внимание на то, что наряду с получением потенциала реализация такой программы дает возможность прямой экспериментальной проверки уравнения для РФР. Если разрешить уравнения ПЙ и СПЦ относительно потенциала Φ , то получим

$$\Phi_{\text{ПЙ}}(r) = kT \ln\{[g(r; T, n) - C(r; T, n)]/g(r; T, n)\},$$

$$\Phi_{\text{СПЦ}}(r) = kT [g(r; T, n) - 1 - C(r; T, n) - \ln g(r; T, n)].$$

Если уравнения ПЙ и СПЦ верны, то полученные потенциалы не должны зависеть от плотности и температуры при подстановке в правую часть точных значений $g(r)$ и $C(r)$. Однако они оказываются зависящими от термодинамического состояния системы ^{78, 79}. Миколай и Пингс изучали рассеяние рентгеновских лучей аргоном вблизи критической точки. Используя эти эксперименты, они восстановили по уравнению ПЙ межчастичный потенциал и обнаружили, что $\Phi_{\text{ПЙ}}(r)$ зависит от плотности (рис. 7, а). На рисунке изображены кривые потенциальной энергии, полученные из уравнений ПЙ при различных плотностях для изотермы -110°C жидкого аргона. Глубина потенциальной ямы найдена равной -120°C при плотности $0,280 \text{ г/см}^3$ и -90°C при плотности $0,780 \text{ г/см}^3$ (критическая плотность аргона равна $0,536 \text{ г/см}^3$).

К количественной стороне этих данных необходимо отнестись с известной осторожностью, так как хорошо известно, что точность экспериментов по рассеянию рентгеновских лучей невелика и может привести к значительным ошибкам в определении структурного фактора (а следовательно, и $\Phi(r)$)⁸⁰. Однако правильность качественной картины поведения потенциала не вызывает сомнений. Можно предположить, что изменение глубины потенциальной ямы происходит из-за неточности уравнения ПИ при исследованных плотностях. Справедливость этого

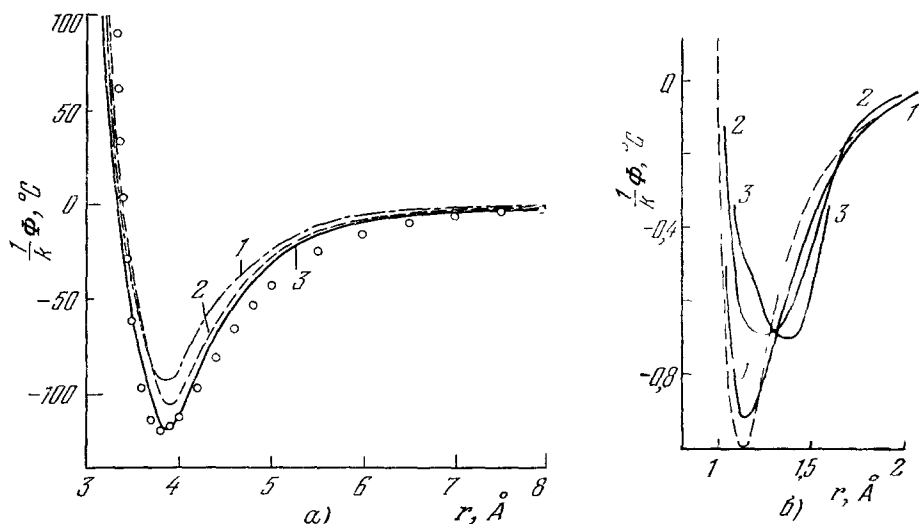


Рис. 7. Кривые потенциальной энергии для Ag, полученные из уравнения ПИ: а) для разных плотностей при $T = 110^\circ \text{C}$ (кружки — экспериментальные точки при потенциале ЛД с параметрами $\sigma = 3,405 \text{ \AA}$, $\epsilon/k = 119,8^\circ \text{K}$; $\rho = 0,780$ (1), $0,536$ (2) и $0,280 \text{ г/см}^3$ (3)⁷⁹), б) с РФР, рассчитанной по МД¹¹ (1 — $T^* = 1,328$, $n^* = 0,5426$, 2 — $T^* = 1,05$, $n^* = 0,75$ и 3 — $T^* = 1,127$, $n^* = 0,85$).

предположения легко проверить, так как в нашем распоряжении имеются точные значения РФР и структурного фактора, рассчитанных по методу МД для леннард-джонсовской жидкости. Если использовать этот структурный фактор как экспериментальный и восстановить на его основе $\Phi(r)$ по уравнению ПИ, то окажется, что потенциал, полученный таким образом, будет отличаться лишь незначительно от исходного потенциала ЛД в интересующем интервале температур. Так, для $T^* = 1,33$ и $n^* = 0,4$ глубина ямы рассчитанного потенциала лишь на 1% меньше глубины ямы потенциала ЛД в области минимума. Правда, для больших расстояний рассчитанный потенциал глубже исходного. Однако в любом случае ошибка не превышает 4%. Поэтому уменьшение глубины потенциальной ямы с ростом плотности невозможно объяснить в данном интервале плотностей неточностью уравнения ПИ. По-видимому, для интерпретации подобных экспериментов необходимо предположить, что наблюдаемая зависимость потенциала от плотности обусловлена возрастанием роли многочастичных взаимодействий при возрастании плотности жидкости. С этой точки зрения потенциал ЛД следует рассматривать как некоторый эффективный потенциал, который правильно учитывает все взаимодействия при не слишком больших плотностях и становится неудовлетворительным для больших плотностей.

В заключение этого раздела приведем графики потенциала, полученного из РФР (найденной по методу МД) по уравнению ПИ при различ-

ных температурах и плотностях (рис. 7,б). Потенциал ЛД, который должен был получиться, если бы уравнение ПЙ было точным, представлен штриховой кривой. Можно видеть, что при плотностях больше критической уравнение ПЙ не приводит к правильному определению двухчастичного взаимодействия.

в) Проблема согласованности давления жидкости. Из приведенного обзора численных решений уравнения ПЙ и родственных ему видно, что качество получаемых результатов следует признать хорошим или удовлетворительным для оценок РФР, энергии и энтропии, но неудовлетворительным для оценок давления и сжимаемости в собственно жидком состоянии. Основная причина этого — несогласованность двух выражений для давления (или сжимаемости), определяемых уравнениями (1) и (3) при использовании приближенной функции $g(r)$. Этот дефект свойствен всем известным приближенным теориям жидкого состояния, основанным на изучении РФР. Известно точное аналитическое условие согласованности давления ^{81, 82}:

$$n \int r \Phi'(r) g(r) dr + (n^2/2) \int \int [F_3(r, \rho) - g(\rho)] \rho \Phi'(\rho) dr d\rho = \\ = 3kTn \int [g(r) - 1] dr.$$

Оно явно содержит трехчастичную функцию распределения и не может быть непосредственно использовано в схеме уравнения ПЙ или СПЦ. Однако его можно в принципе использовать для построения корректных теорий в высших приближениях, аналогичных ПЙ-2 и ПЙ-II.

Значительный прогресс в вычислении уравнения состояния простой жидкости был достигнут в последнее время на другом пути. Мы уже отмечали, что вычисленная по уравнению ПЙ с потенциалом ЛД внутренняя энергия отличается от точного значения приблизительно на 2,5% при низких температурах, причем эта ошибка уменьшается с ростом температуры (см. табл. VI). Такое хорошее совпадение результатов расчета с точными значениями наталкивает на мысль использовать уравнение энергии (2) для получения уравнения состояния. Для этой цели достаточно использовать известное термодинамическое соотношение, связывающее энергию со свободной энергией F :

$$E = -T^2 \partial(F/T)/\partial T.$$

Если проинтегрировать это уравнение по температуре, можно выразить свободную энергию через РФР с помощью (2). Дифференцируя далее F по n , находим давление как функционал от $g(r)$, т. е. требуемое уравнение состояния. Практическая реализация этой программы действительно показала преимущество уравнения энергии (2) по сравнению с уравнениями (1) и (3). Так, например, вычисленные таким образом в работе ⁸³ значения 4-го и 5-го ВК при потенциале ЛД значительно лучше, чем при использовании ВУ или УС; они почти так же точны, как в теории ПЙ-II (однако последняя требует значительно больших усилий в практической реализации численного решения). Более подробно этот вопрос исследовали Баркер, Гендерсон и Уоттс ^{84, 85}. Эти авторы рассчитывали термодинамические свойства системы с потенциалом ЛД на основе уравнения энергии (2) и нашли, что в широком интервале температур и плотностей уравнение ПЙ очень хорошо предсказывает термодинамические характеристики системы — энергию, теплоемкость, уравнение состояния, энтропию, кривую сосуществования жидкость — пар. В качестве иллюстрации мы приведем уравнение состояния леннард-джонсов-

ской жидкости при двух температурах (рис. 8). Как легко заключить, расчет по уравнению (2) значительно улучшает степень согласованности теоретических и экспериментальных результатов.

Причина того, почему уравнение ПИ в сочетании с уравнением энергии (2) приводит к таким хорошим (по сравнению с ВУ или УС) результатам, становится более понятной, если обратиться к уже упоминавшейся теории возмущений Баркера — Гендерсона. Теория эта состоит в том, что межчастичный потенциал произвольной системы разбивается на сумму двух слагаемых, одно из которых в определенном смысле мало

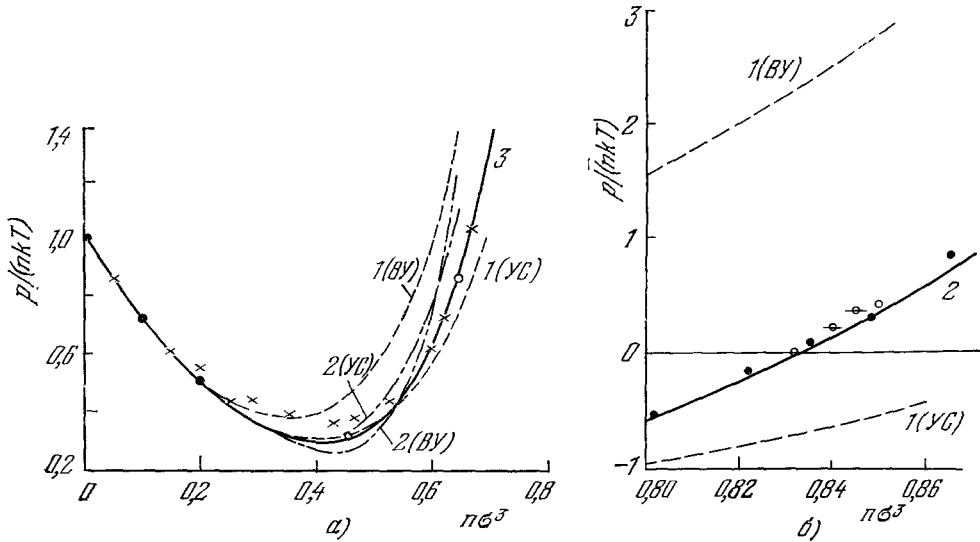


Рис. 8. Уравнение состояния леннард-джонсовской жидкости по ПИ — изотерма: а) $T^* = 1,35$ (светлые и темные кружки — результаты точных машинных расчетов, крестики — экспериментальные результаты⁸⁵; 1 — ПИ, 2 — ПИ-2 и 3 — ПИ (2)); б) $T^* = 0,72$ (темные и светлые кружки — результаты точных машинных расчетов, перечеркнутые кружки — экспериментальные точки⁸⁵; 1 — ПИ, 2 — ПИ (2)).

по сравнению с другим и считается возмущением. Свободная энергия системы (а вместе с ней и все термодинамические функции) разлагается в ряд по степеням «возмущающего» потенциала, причем в качестве невозмущенного слагаемого выбирается потенциал твердых шаров. Если провести такое разложение для РФР, то оказывается⁸³, что слагаемое n -го порядка в $g(r)$ приводит к членам n -го порядка в термодинамических свойствах, если используется ВУ или УС. Однако при использовании уравнения энергии учет члена n -го порядка в $g(r)$ приводит к тому, что термодинамические величины вычисляются более точно — с точностью до членов $(n+1)$ -го порядка включительно. Так, используя в качестве нулевого приближения к РФР ее приближенное значение, следующее из аналитического решения уравнения ПИ для твердых шаров, с помощью ВУ или УС получим термодинамические характеристики также в нулевом приближении, в то время как использование уравнения энергии приводит к вкладам в термодинамические величины с точностью до первого порядка. Различие, вытекающее отсюда для термодинамических величин, может оказаться значительным, так как члены нулевого и первого порядков в данной теории имеют один и тот же порядок величины, в то время как старшие поправки малы^{38, 39}.

г) Фазовые переходы в теории Перкуса — Йефика. Существенное значение для оценки пригодности теорий ПЙ имеет вопрос о точности описания в этой теории фазовых переходов с участием жидкой фазы. От теории требуется описание предела устойчивости жидкости по отношению к кристаллизации, предсказание существования критической точки с приемлемыми оценками критических параметров и приближенное описание фазового перехода жидкость — газ при температурах ниже критической.

В методе интегральных уравнений обсуждается только однородная фаза, газ или жидкость, что было заложено уже в исходных уравнениях при допущении условий $F_1(r) = 1$ и $F_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$. Поэтому фазовый переход жидкость — кристалл здесь невозможно обсуждать без привлечения дополнительных сведений о кристаллической фазе. Однако можно сформулировать задачу о пределе устойчивости жидкости по отношению к кристаллизации. В суперпозиционном приближении вопрос подробно изучен и изложен в книге². Для уравнений ПЙ и СПЦ и для реалистических потенциалов взаимодействия задачу не исследовали. Остановимся только на модели твердых шаров по уравнению ПЙ. Из численных расчетов по методам МК и МД известно, что в равновесной системе твердых шариков при сжатии происходит фазовый переход I рода плотный газ — кристалл вблизи $\eta_{\text{кр}} = 0,64$ ⁵⁷. Для теоретической оценки $\eta_{\text{кр}}$ следует обратиться к асимптотике функции $h(r)$ при $r \rightarrow \infty$ ². Полагая в (35) $h(r) = \varphi(r)/r$, получаем однородное уравнение для $\varphi(r)$

$$\varphi(x) + 12\eta \int_0^1 \tau_0(s) ds \int_{|x-s|}^{x+s} \varphi(t) dt = 0, \quad x \gg 1,$$

с решениями вида

$$\varphi(x) \sim e^{-\alpha x} \cos(\beta x + \gamma).$$

Пределу устойчивости однородной фазы соответствует такое значение $\eta = \eta_{\text{кр}}$, при котором наименьшее из $\alpha = \alpha(\eta)$ обращается в нуль². Численный анализ задачи, выполненный авторами на ЭВМ, приводит к достижению при $\eta \approx 0,64$ значения $(\alpha/D)_{\text{min}} \sim 10^{-3}$, но нуль не достигается ни при каком значении η . Этого, по-видимому, достаточно для фазового перехода (т. е. для того, чтобы упорядоченная фаза была более устойчивой, чем однородная), но недостаточное для появления точной границы устойчивости. Малость $(\alpha/D)_{\text{min}}$ наводит на мысль о том, что уже небольшое уточнение уравнения ПЙ, например в духе ПЙ-2 или ПЙ-II, привело бы к значению $(\alpha/D)_{\text{min}} = 0$ в той же окрестности $\eta_{\text{кр}} \approx 0,64$ в соответствии с «экспериментальным» значением из⁵⁷. Заметим, что решение такой же задачи в суперпозиционном приближении приводит к значению $\eta_{\text{кр}} = 0,5$, что заметно расходится со значением⁵⁷.

В работах^{86, 87} обсуждался вопрос о существовании решений уравнения ПЙ для твердых шариков при $\eta > \eta_{\text{кр}}$. Такие формальные решения действительно существуют, но им невозможно приписать определенный физический смысл.

Для фазового перехода жидкость — пар необходимо существование притяжения между частицами. Простейшей моделью такого рода является модель твердых шариков с поверхностным прилипанием частиц, допускающая аналитическое решение уравнения ПЙ. Анализ этой задачи действительно приводит к существованию критической точки и фазового перехода I рода жидкость — газ ниже критической температуры³⁷. Ход изотерм давления выше и ниже критической точки и линия фазового превращения оказываются при этом качественно такими же, как и у реальных систем, если в качестве уравнения состояния использовать УС.

Для более реалистических потенциалов численное интегрирование уравнения ПИ приводит к аналогичным результатам ^{77, 88, 89}. При применении потенциала ЛД, обрезанного на некотором расстоянии R , было обнаружено, что если изучать поведение прямой корреляционной функции $C(r)|_{r=0}$ как функции плотности n , то при температурах больше некоторой $T_{кр}$ уравнение ПИ имеет одно имеющее физический смысл решение. При температурах $T < T_{кр}$ существует область плотностей, для которых уравнение ПИ не имеет решений, а вне этой области решение снова существует. Если нарисовать изотермы в различных температурных областях (рис. 9), то они оказываются качественно похожими на изотермы реального вещества, причем на изотерме, соответствующей $T_{кр}$, изотермическая сжимаемость обращается в бесконечность. Этот факт естественно интерпретируется в том смысле, что термодинамические состояния, в которых ПИ уравнение не имеет решений, соответствует двухфазной области, а $T_{кр}$ имеет смысл критической температуры. Если рассчитать изотермы с помощью ВУ, то сжимаемость не принимает бесконечных значений на критической изотерме.

На рис. 9 приведены также экспериментальные точки вдоль изотермы $T^* = 1,3$ для Аг. Даже в области критической плотности экспериментальные и рассчитанные значения согласуются с точностью до 2%. Однако надо отметить, что термодинамические свойства, рассчитанные по уравнению ПИ, оказываются зависящими от значения R , при котором обрезается потенциал ЛД. При $R = 3,5\sigma$ уравнение состояния, полученное из УС, очень хорошо согласуется с данными по Аг. Если уве-

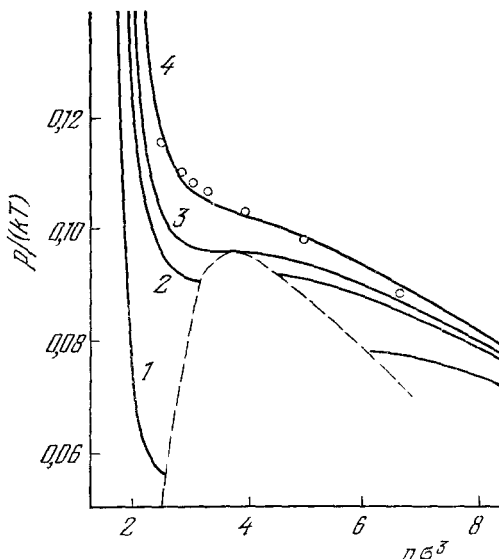


Рис. 9. Уравнение состояния леннард-джонсовской жидкости на основе уравнения ПИ в сочетании с УС.

Кружки — экспериментальные значения для Аг при $T^* = 1,3$, штриховая кривая отделяет область, где уравнение ПИ не имеет решений; $R = 3,5\sigma$, $T^* = 1,2$ (1), 1,263 (2), 1,275 (3) и 1,3 (4) ⁸⁸.

Таблица VIII

R	$3,5\sigma$	$5,0\sigma$	$6,0\sigma$
$T_{кр}^*$	1,275	1,305	1,315
$n_{кр}^*$	0,268	0,276	0,278

личить R до 5σ или 6σ , то согласие становится плохим, значение критической температуры повышается. Критическая плотность при этом не сильно меняется (см. табл. VIII, где приведены значения критических констант для систем с потенциалом ЛД, обрезанным на расстоянии R ⁸⁸).

Численное решение уравнения СПЦ с тем же обрезанным потенциалом ЛД также показывает наличие фазового перехода. Однако поведение термодинамических функций, предсказываемых теорией СПЦ, сильно расходится с соответствующими экспериментальными данными ⁸⁹. В частности, сжимаемость жидкости не обращается в бесконечность в критической точке.

Общая пригодность уравнения ПИ и родственных ему для приближенного описания фазовых переходов с участием жидкой фазы и критических явлений оказывается, таким образом, несомненной. Тем не менее в силу приближенности теории мы здесь не можем рассчитывать на точное описание свойств реальных систем. Наиболее ярко это видно на примере вычисления теплоемкости c_v с помощью уравнения ПИ (по уравнению энергии)⁸⁵. Показательной особенностью проведенных расчетов является обнаружение максимума теплоемкости в критической области. Кривые зависимости теплоемкости от плотности при фиксированной температуре, являясь монотонными вдали от критического состояния, с приближением к $T^* = 1,3$ становятся немонотонными и обладают четко выраженными максимумами. Как пишут авторы⁸⁵, можно аналитически показать, что при плотности, равной критической, теплоемкость как функция температуры обладает сингулярностью вида

$$c_v \sim (T - T_{кр})^{-1/2}.$$

(Заметим, что в модели шаров с поверхностной адгезией теплоемкость обладает такой же сингулярностью. Поэтому такой характер зависимости c_v от T вблизи критической точки, по-видимому, свойствен теории ПИ и не зависит от вида потенциала межчастичного взаимодействия.) Полученная зависимость представляется качественно вполне удовлетворительной, и обнаружение сингулярности можно расценивать как успех теории ПИ. Однако такая сильная особенность не соответствует современным экспериментальным и теоретическим данным о поведении реального вещества в близкой окрестности критической точки. Теория ПИ не может описать тонкие детали поведения термодинамических функций вблизи критической точки. Для более точного описания критических явлений в методе интегральных уравнений необходим переход к неизвестным пока уравнениям более сложного вида.

Одесский государственный университет
им. И. И. Мечникова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Боголюбов. Проблемы динамической теории в статистической физике, М.—Л., Гостехиздат, 1946.
2. И. З. Фишер, Статистическая теория жидкостей. М., Физматгиз, 1961.
3. В. Ф. Турчин, Медленные нейтроны. М., Госатомиздат, 1963.
4. Дж. Майер. М. Гепперт-Майер, Статистическая механика. М., ИЛ, 1952.
5. Дж. Майер. сборник «Термодинамика газов», М., «Машиностроение», 1970, стр. 415.
6. F. H. Ree, W. G. Hoover, J. Chem. Phys. **40**, 939 (1964).
7. W. Wood, F. Parker, *ibid.* **27**, 720 (1957).
8. И. З. Фишер, УФН **69**, 349 (1959).
9. A. Rahman, Phys. Rev. **A136**, 405 (1964).
10. L. Verlet, *ibid.* **159**, 98 (1967).
11. L. Verlet, *ibid.* **165**, 201 (1968).
12. J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys. **3**, 300 (1935).
13. J. Yvon, — Actualites Scientifique, P., Hermann et Cie. 1935.
14. J. G. Kirkwood, E. Boggs, J. Chem. Phys. **10**, 394 (1942).
15. M. Born, H. S. Green, A General Kinetik Theory of Liquids, Cambridge, Cambridge Univ. Press., 1949.
16. J. Kirkwood et al., J. Chem. Phys. **18**, 1040 (1950).
17. J. Kirkwood et al., *ibid.* **20**, 929 (1952).
18. J. K. Perkus, G. J. Yevick, Phys. Rev. **110**, 1 (1958).
19. J. K. Perkus, Phys. Rev. Lett. **8**, 462 (1962).
20. J. M. J. van Leeuwen et al., Physica **25**, 792 (1959).
21. E. Meeron, J. Math. Phys. **1**, 192 (1960).
22. T. Morita, K. Hiroike, Progr. Theor. Phys. **23**, 1003 (1960).

23. L. Verlet, *Nuovo Cimento* **18**, 77 (1960).
24. L. S. Ornstein, F. Zernike, *Phys. Zs.* **27**, 762 (1926).
25. G. Stell, *Physica* **29**, 517 (1963).
26. J. L. Lebowitz, J. K. Perkus, *J. Math. Phys.* **4**, 1495 (1963).
27. М. А. Леонтович, *ЖЭТФ* **5**, 244 (1935).
28. L. Verlet, *Physica* **30**, 95 (1964).
29. И. З. Фншер, *ЖЭТФ* **21**, 1109 (1951).
30. Ф. М. Рунн, *ДАН СССР* **179**, 129 (1968).
31. M. S. Wertheim, *J. Math. Phys.* **8**, 927 (1967).
32. Н. П. Коваленко, Ю. П. Красный, *ТМФ* **7**, 46 (1971).
33. A. Ben-Neim, *J. Chem. Phys.* **52**, 5531 (1970).
34. J. Groeneveld, *ibid.* **53**, 3193 (1970).
35. M. S. Wertheim, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 321 (1963).
36. E. Thiele, *J. Chem. Phys.* **39**, 475 (1963).
37. R. J. Baxter, *ibid.* **49**, 2770 (1968).
38. J. A. Barker, D. Henderson, *ibid.* **47**, 2856 (1967).
39. J. A. Barker, D. Henderson, *ibid.* **47**, 4714 (1967).
40. R. Zwanzig, *ibid.* **22**, 1420 (1954).
41. P. A. Egelstaff, *Introduction to the Liquid State*, L.—N.Y., Acad. Press, 1967.
42. G. A. Mansoori et al., *J. Chem. Phys.* **51**, 5295 (1969).
43. N. F. Carnahan, K. E. Starling, *ibid.* **51**, 635 (1969).
44. N. W. Ashcroft, *Physica* **35**, 148 (1967).
45. A. Aisenstein, N. S. Gingrich, *Phys. Rev.* **62**, 261 (1942).
46. N. S. Gingrich, C. W. Thompson, *J. Chem. Phys.* **36**, 2398 (1962).
47. G. J. Throop, R. J. Bearman, *ibid.* **42**, 2408 (1965).
48. F. Mandel et al., *ibid.* **52**, 3315 (1970).
49. W. R. Smith, D. Henderson, *Mol. Phys.* **19**, 411 (1970).
50. R. O. Watts, D. Henderson, *ibid.* **16**, 217 (1969).
51. P. Hutchinson, *Physica* **29**, 675 (1963).
52. G. S. Rushbrooke, *J. Chem. Phys.* **38**, 1262 (1963).
53. G. H. A. Cole, *An Introduction to the Statistical Theory of Classical Simple Dense Fluids*, Oxford, Pergamon Press, 1967.
54. B. J. Alder, T. E. Wainright, *J. Chem. Phys.* **33**, 1439 (1960).
55. M. Rosenbluth, A. Rosenbluth, *ibid.* **22**, 881 (1954).
56. W. Wood, J. Jakobson, *ibid.* **27**, 1207 (1957).
57. W. Wood et al., *Nuovo Cimento Suppl.* **9**, n° 1, 133 (1958).
58. L. Verlet, D. Levesque, *Physica* **36**, 254 (1967).
59. R. J. Mun, B. J. Alder, *J. Chem. Phys.* **43**, 3998 (1965).
60. E. A. Guggenheim, M. C. Glishan, *Proc. Roy. Soc.* **A255**, 1265 (1960).
61. J. A. Barker, P. S. Leonard, *Phys. Lett.* **13**, 127 (1964).
62. J. A. Barker et al., *Phys. Fluids* **7**, 429 (1964).
63. C. Hurst, *Proc. Phys. Soc. (L.)* **86**, 493 (1965).
64. C. Hurst, *ibid.* **88**, 533 (1966).
65. J. S. Rowlinson, *Mol. Phys.* **9**, 217 (1965).
66. D. Henderson, *Proc. Phys. Soc. (L.)* **87**, 592 (1966).
67. F. Lado, *J. Chem. Phys.* **49**, 3092 (1968).
68. F. Lado, *ibid.* **47**, 4828 (1967).
69. D. Henderson, R. O. Watts, *Mol. Phys.* **18**, 429 (1970).
70. T. Morita, *Progr. Theor. Phys.* **41**, 339 (1969).
71. D. Levesque, *Physica* **32**, 1985 (1966).
72. R. O. Watts, *Canad. J. Phys.* **47**, 2709 (1969).
73. A. A. Broyles, *J. Chem. Phys.* **34**, 359 (1968); **35**, 493 (1961); **37**, 2462 (1962).
74. J. G. Throop, R. J. Bearman, *Physica* **32**, 1298 (1966).
75. J. M. M. Levelt, *ibid.* **26**, 361 (1960).
76. J. de Boer, J. M. J. van Leeuwen, *ibid.* **30**, 2265 (1964).
77. R. O. Watts, *J. Chem. Phys.* **50**, 984 (1969).
78. P. G. Mikolaj, C. J. Pings, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 849 (1965).
79. P. G. Mikolaj, C. J. Pings, *J. Chem. Phys.* **46**, 1401, 1412 (1967).
80. D. Levesque, L. Verlet, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 905 (1968).
81. P. Schofield, *Proc. Phys. Soc. (L.)* **88**, 149 (1966).
82. G. S. Rushbrooke, H. I. Scoins, *Proc. Roy. Soc.* **A215**, 203 (1953).
83. D. Henderson, M. Chen, *Canad. J. Phys.* **48**, 634 (1970).
84. J. A. Barker et al., *Phys. Lett.* **A31**, 48 (1970).
85. D. J. Henderson et al., *IMB J. Res. Develop.* **14**, 668 (1970).
86. H. N. N. Temperley, *Proc. Phys. Soc.* **84**, 339 (1964).
87. P. Hutchinson, *Mol. Phys.* **13**, 495 (1967).
88. R. O. Watts, *J. Chem. Phys.* **48**, 50 (1968).
89. R. O. Watts, *ibid.* **50**, 1358 (1969).