

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Приближенные уравнения теории жидкостей в статистической термодинамике классических жидких систем

Г.Н. Саркисов

Обзор содержит основные положения метода интегральных уравнений теории жидкостей. Обсуждается одна из центральных проблем теории — проблема определения бридж-функционалов. Рассматриваются и обсуждаются примеры применения метода интегральных уравнений в простых жидких системах, а также проблема описания сложных многоатомных классических систем.

PACS numbers: 05.70.-a, 61.20.Gy, 61.20.Ne, 61.25.Em

Содержание

1. Введение (625).
 2. Приближенные уравнения теории жидкостей (626).
 - 2.1. Точные уравнения статистической механики жидкостей.
 - 2.2. Общая проблема выбора бридж-функционалов и термодинамическая согласованность в приближенных подходах.
 - 2.3. Локальные приближения метода интегральных уравнений.
 - 2.4. Самосогласованные приближения.
 3. Термодинамические и структурные параметры простых жидкостей (630).
 - 3.1. Система твердых сфер. 3.2. Потенциал ямы. 3.3. Потенциал Леннарда–Джонса. 3.4. Дальние корреляции в жидкостях.
 - 3.5. Определение химического потенциала в приближенных теориях жидкости.
 4. Фазовые диаграммы ЛД-системы (636).
 - 4.1. "Двухфазный" подход к проблеме фазовых равновесий.
 - 4.2. "Однофазный" подход к проблеме фазовых переходов.
 5. Приближенные уравнения для многокомпонентных многоатомных систем (638).
 - 5.1. Формулировка уравнений в атом-атомном приближении.
 - 5.2. Вода. 5.3. Сольватация молекул.
 6. Заключение (641).
- Список литературы (641).

1. Введение

С появлением в 1976 г. замечательного обзора Баркера и Гендерсона [1] могло сложиться впечатление, что, в основном, проблемы, стоящие перед теорией, по крайней мере, простых жидкостей, преодолены. Действительно, к этому времени было разработано и получено несколько приближенных интегральных уравнений для бинарной функции распределения, с помощью которых удалось как качественно, так и количественно изучить многие свойства простых жидкостей. Уравнение Перкуса – Йевики (PY) [2–4] благодаря хорошему согласию во многих случаях с численным экспериментом рассматривалось как наиболее аккуратное. Поэтому метод интегральных уравнений в его тогдашнем состоянии в совокупности с методами теории возмущений [1] и численного эксперимента [1, 5–8], казалось, обеспечивали адекватное исследование свойств классических жидкостей как в макроскопическом отношении, так и в отношении структурных особенностей.

Систематическое использование в дальнейшем известных приближенных интегральных уравнений — PY, гиперцепного (HNC) [1, 9, 10], среднесферического приближения (MSA) [1, 11] и некоторых других менее популярных приближений показало, однако, что их точность и предсказательность недостаточны для количественного, а во многих случаях даже для качественного описания жидкостей.

Более принципиально другое обстоятельство: все эти уравнения не имеют хорошего теоретического обоснования, хотя в их основе и лежат точные, но нереализуемые системы уравнений Боголюбова – Борна – Грина – Кирквуда – Ивона (ББГКИ) [6]. Поэтому и после появления обзора Баркера и Гендерсона продолжались поиски более обоснованных и точных приближений и процедур для нахождения функций распределения [12–22]. Отметим, что эта теоретическая проблема не решена в полной мере и по сей день и представляет одну из центральных

Г.Н. Саркисов. Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН,
142292 Пущино, Московская обл., ул. Институтская 3,
Российская Федерация
Тел. (095) 923-96-68
E-mail: sarkisov@venus.iteb.serpukhov.su

Статья поступила 16 июня 1998 г.,
после доработки 3 февраля 1999 г.

проблем теории жидкостей. Тем не менее последние достижения в этой области составляют хорошую основу для реальных физико-химических исследований, по крайней мере, простых жидких систем.

Кроме того, после публикации обзора Баркера и Гендерсона казалось, что все наиболее важные и интересные характеристики простых систем описаны и поняты. Большое количество расчетов, проведенных методами молекулярной динамики и Монте-Карло, усиливали это впечатление. Однако продолжающиеся и по сей день накопление результатов численного эксперимента и попытки построения различных теоретических моделей поведения классических жидкостей в конкретных ситуациях, например при фазовых переходах, критических явлениях и т.п., показывают, что и сейчас мы еще далеки от понимания многих особенностей в поведении простых жидкостей. Даже такая простая и хорошо изученная модельная жидкость, какой является система твердых сфер, остается во многих отношениях загадочной. Например, не совсем ясен вопрос о кристаллизации такой системы. Известно, что инертные газы кристаллизуются в кубическую плотноупакованную структуру, тогда как согласно расчетам, проведенным для лондон-джонсовской (ЛД) жидкости, они кристаллизуются в гексагональную структуру. Считается, что этот факт может быть связан с учетом многочастичных сил взаимодействия. А как описать кристаллизацию системы твердых сфер, если она действительно может произойти, и какой тип структуры она при этом приобретает? Как этот вопрос может быть учтен в теории естественным образом?

Неясной остается ситуация с возможностью существования метастабильных состояний в системе твердых сфер. Открыты для изучения такие проблемы, как поведение жидких систем вблизи поверхности, поведение в ограниченных объемах, структура дальних корреляций, структура жидкости в переходной области и т.д.

Совершенно новые проблемы возникают при описании свойств систем с несферическими потенциалами взаимодействия между молекулами, такими, например, как системы с диполь-дипольными взаимодействиями или системы многоатомных молекул, в том числе растворов. Здесь помимо традиционных проблем возникают новые, связанные с самим описанием взаимодействий, а также с построением и решением соответствующих систем уравнений.

2. Приближенные уравнения теории жидкостей

2.1. Точные уравнения статистической механики жидкостей

В статистической механике жидкостей точной является система зацепляющихся интегродифференциальных уравнений ББГКИ [6] для l -частичных функций распределения

$$\begin{aligned} & \Theta \nabla_1 g(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l) + g(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l) \nabla_1 U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l) + \\ & + n \int \nabla_1 \Phi_{1,l+1} g(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l+1}) d\mathbf{r}_{l+1} = 0. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь $g(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l) = g_{(l)} = g_{1,\dots,l}$ — l -частичная функция распределения, где индекс l пробегает значения от 1 до

∞ ; $n = N/V$ — плотность частиц в системе, $\Theta = kT$ — температура;

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l) = U_{(l)} = \sum_{1 \leq i \leq l} \Phi_i + \sum_{1 \leq i, j \leq l} \Phi_{ij} \quad (2)$$

— потенциальная энергия группы, состоящей из l частиц; $\Phi_i(\mathbf{r}_i)$ — энергия частицы, находящейся в точке \mathbf{r}_i , во внешнем поле, $\Phi_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ — энергия парного взаимодействия частиц i и j . В аддитивном приближении (2) термодинамические параметры системы определяются и притом полностью и при любых условиях только унарной $g_{(1)}$ и бинарной $g_{(2)}$ функциями распределения. Их нахождение и составляет одну из центральных задач статистической механики жидкостей. Легко видеть, что система (1) не может быть решена непосредственно. Одно из первых предложенных приближений связано с суперпозиционной гипотезой Кирквуда

$$g_{123} = g_{12}g_{23}g_{13}, \quad (3)$$

что приводит к интегральному уравнению Боголюбова – Борна – Грина для бинарной функции распределения. Это уравнение оказалось, однако, малоэффективным для адекватного описания жидких систем при средних и высоких плотностях [1, 6].

Как было показано Мартыновым [23, 24], цепочка уравнений ББГКИ при условиях (2) может быть преобразована к точной системе двух интегральных уравнений для унарной и бинарной функций распределения

$$\omega_1 = \omega(\mathbf{r}_1) = n \int g_2(\mathbf{r}_2) C_{12}^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 + \ln a, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} h_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C_{12}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \\ + n \int g_3(\mathbf{r}_3) C_{13}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) h_{23}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_3, \end{aligned} \quad (5)$$

где $g_i = \exp(-\Phi_i/\Theta + \omega_i)$, ω_i — унарный термический потенциал, $g_{ij} = g_i g_j (1 + h_{ij})$ — бинарная функция распределения, $h_{ij} = \exp(-\Phi_{ij}/\Theta + \omega_{ij}) - 1$ — парная корреляционная функция, ω_{ij} — бинарный термический потенциал, a — активность. Прямые корреляционные функции

$$C_{12}^{(1)} = (h_{12} - \omega_{12}) - \frac{1}{2} h_{12} [\omega_{12} + B_{12}^{(1)}], \quad (6)$$

$$C_{12}^{(2)} = h_{12} - \omega_{12} + B_{12}^{(2)} \quad (7)$$

содержат в себе бридж-функционалы

$$B_{12}^{(1)} = \frac{1}{3} B_{12}^{(2)} + \frac{1}{6} \text{ (диаграмма с 3 вершинами и 3 ребрами)} - \frac{1}{12} \text{ (диаграмма с 4 вершинами и 4 ребрами)} \dots, \quad (8)$$

$$B_{12}^{(2)} = \frac{1}{2} \text{ (диаграмма с 4 вершинами и 4 ребрами)} + \text{ (диаграмма с 5 вершинами и 5 ребрами)} + \text{ (диаграмма с 6 вершинами и 6 ребрами)} + \frac{1}{2} \text{ (диаграмма с 7 вершинами и 7 ребрами)} \dots, \quad (9)$$

представляющие собой бесконечные ряды неприводимых диаграмм, в которых каждая линия обозначает умножение подынтегрального выражения на $h(r_{ij})$, а каждая черная точка — умножение на ng_i и одновременное интегрирование по $d\mathbf{r}_i$. Открытые точки определяют зависимость диаграмм от текущих координат $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$.

Отметим, что формально для нахождения старших функций распределения теперь не требуется иных уравнений, так как они полностью определяются через унарные и бинарные функции распределения и термические потенциалы [24]. Новая форма точных уравнений для функций распределения, хотя и содержит бесконечные ряды диаграмм, тем не менее является более удобной для построения различных приближений и аппроксимаций. Отметим также, что впервые на возможность получения фундаментальной точной системы уравнений (4) и (5) указали еще в 1960 г. Морита и Хироике [25]. В менее компактном виде эта же система была получена Аринштейном и Абросимовым [26].

2.2. Общая проблема выбора бридж-функционала и термодинамическая согласованность в приближенных подходах

В случае пространственно однородных систем $\omega_i = 0$, $g_i = 1$ и все входящие в уравнения (4) и (5) функции становятся зависящими от аргумента $\mathbf{r}_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. Уравнение (5) теперь принимает форму обычного уравнения Орнштейна – Цернике (ОЦ)

$$\gamma(r_{12}) = h(r_{12}) - C(r_{12}) = n \int C^{(2)}(r_{13})h(r_{23})d\mathbf{r}_3. \quad (10)$$

Искомая радиальная корреляционная функция $g(r_{12})$ есть

$$\begin{aligned} g(r) &= h(r) + 1 = \exp \left[-\frac{\Phi(r)}{\Theta} + \omega(r) \right] = \\ &= \exp \left[-\frac{\Phi(r)}{\Theta} + \gamma(r) + B^{(2)}(r) \right]. \end{aligned} \quad (11)$$

Уравнение (4) при этом вырождается просто в определение $\ln a$ или избыточного химического потенциала:

$$\ln a = \beta\mu^* = -4\pi n \int C^{(1)}(r)r^2 dr, \quad (12)$$

где $\beta = 1/kT$. Уравнение (10) не замкнуто, так как содержит две неизвестные функции $h(r)$ и $C^{(2)}(r)$. Принимая во внимание (7) и (11), можно видеть, что уравнение (10) становится замкнутым, если определить бридж-функционал $B^{(2)}[h(r)]$. Просуммировать бесконечный ряд оказывается невозможным, поэтому поиск адекватных и физически обоснованных аппроксимаций бридж-функционала $B^{(2)}$ остается до сих пор одной из важных задач при построении приближенных теорий жидкости.

После определения функций распределения термодинамические параметры системы могут быть рассчитаны с помощью известных выражений [1, 24]. Для полной внутренней энергии имеем

$$E = \frac{3}{2}NkT + \frac{nN}{2} \int_0^\infty \Phi(r)g(r; n, \Theta)4\pi r^2 dr, \quad (13)$$

для фактора сжимаемости (уравнения состояния) в соответствии с теоремой о вириале

$$Z^{\text{vir}} = \frac{P}{nkT} = 1 - \frac{n}{6kT} \int_0^\infty r \frac{d\Phi(r)}{dr} g(r)4\pi r^2 dr, \quad (14)$$

для приведенной изотермической сжимаемости

$$\begin{aligned} \chi &= kT \left(\frac{\partial n}{\partial P} \right)_T = \frac{\kappa}{\kappa^{\text{id}}} = 1 + 4\pi n \int_0^\infty h(r)r^2 dr = \\ &= \left[1 - 4\pi n \int_0^\infty C(r)r^2 dr \right]^{-1}, \end{aligned} \quad (15)$$

где $\kappa = n^{-1}(\partial n / \partial P)_T$ — изотермическая сжимаемость; $\kappa^{\text{id}} = 1/nkT$ — то же для идеальной жидкости.

Из (15) также можно получить фактор сжимаемости

$$Z^{\text{comp}} = \frac{1}{n} \int_0^n \chi dn. \quad (16)$$

Фактор сжимаемости можно определить и другим способом. Поскольку [27]

$$E = -T^2 \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad (17)$$

где F — свободная энергия Гельмгольца, то

$$\frac{F - F_0}{T} = - \int_{1/T_0}^{1/T} E d\left(\frac{1}{T}\right). \quad (18)$$

Здесь F_0 — свободная энергия состояния, выбранного в качестве начала отсчета. Теперь численно интегрируя (18) и дифференцируя затем по плотности, можно получить фактор сжимаемости Z^E и другие термодинамические величины. Такая процедура была использована, например, в работах [28, 29] для определения вириальных коэффициентов и уравнения состояния на основе замыкания РУ. В свою очередь F_0 можно найти интегрированием вдоль изотерм фактора сжимаемости:

$$\frac{F_0}{NkT} = \int_0^n Z \frac{\partial n}{n}. \quad (19)$$

Таким образом, весь набор термодинамических параметров может быть получен исходя из любого из трех выражений (13)–(15), связывающих напрямую функции распределения с термодинамикой. В случае точных значений функций распределения все три способа эквивалентны, т.е. конкретные численные значения термодинамических параметров с точностью до погрешности округления должны быть одними и теми же. В том случае, когда корреляционные функции получены из приближенных уравнений, ситуация принципиально изменяется. Использование приближенных функций $g(r)$ в формулах (13)–(15) приводит к рассогласованию термодинамических параметров. Так, теперь уже

$$Z^{\text{vir}} \neq Z^{\text{comp}} \neq Z^E. \quad (20)$$

Степень близости термодинамических параметров друг к другу (термодинамическая согласованность) является, как правило, критерием качества теории. Другим критерием качества теории служит близость полученных в теории результатов к результатам численных экспериментов. Отметим, однако, что выполнение отдельно простых парных условий

$$Z^{\text{vir}} = Z^{\text{comp}}; \quad Z^{\text{vir}} = Z^E; \quad Z^{\text{comp}} = Z^E \quad (21)$$

еще не означает достаточной точности приближенной теории, приводящей к близости к результатам численного эксперимента $Z^{c.s.}$. Вопрос о необходимом числе независимых соотношений, образующих критерий термодинамической согласованности, обсуждался в работах [30, 31]. Было показано, что независимыми соотношениями могут быть только два. Определение изотермической сжимаемости устанавливает термодинамическую согласованность вириального давления и сжимаемости

$$\frac{1}{\kappa_{\text{comp}}}(n, T) = \left(\frac{\partial P^{\text{vir}}}{\partial n} \right)_T. \quad (22)$$

Вторым критерием служит соотношение Максвелла, устанавливающее связь между внутренней энергией и давлением:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T} \right)_V. \quad (23)$$

Окончательными критериями являются [30, 31]

$$I(n, \Theta) = \int_0^\infty \left\{ C(r) - \frac{r}{6\Theta} \frac{\partial \Phi(r)}{\partial r} \left[2g(r) + n \frac{\partial g(r)}{\partial n} \right] \right\} r^2 dr = 0, \quad (24)$$

$$J(n, \Theta) = \int_0^\infty \left\{ \Phi(r) \left[g(r) + n \frac{\partial g(r)}{\partial n} \right] + \frac{r}{3} \frac{\partial \Phi(r)}{\partial r} \left[g(r) - \Theta \frac{\partial g(r)}{\partial \Theta} \right] \right\} r^2 dr = 0. \quad (25)$$

Производные корреляционных функций $g_n = \partial g / \partial n$ и $g_\Theta = \partial g / \partial \Theta$ можно найти из соответствующих уравнений, полученных дифференцированием уравнения ОЦ. Свойства этих производных функций также будут определяться условиями замыкания уравнения ОЦ. Отметим, что возможно построить два фундаментальных критерия термодинамической согласованности и на двух других термодинамических тождествах, включающих E , P , κ . Функции g_n и g_T могут быть использованы для вычисления термодинамических параметров вещества, которые не связаны напрямую с радиальной корреляционной функцией $g(r)$. Например, для теплоемкости имеем

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_n = \frac{3}{2} kN + 2\pi n \int_0^\infty \Phi(r) g_T(r) r^2 dr \quad (26)$$

или, поскольку

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_n = \frac{g}{T} \left[\frac{\Phi}{T} + \Theta \frac{\partial \omega}{\partial \Theta} \right], \quad (27)$$

то [32]

$$\frac{C_V}{kN} - \frac{3}{2} = 2\pi n \int_0^\infty \frac{\Phi(r)}{\Theta} g(r) \left[\frac{\Phi(r)}{\Theta} + \Theta \frac{\partial \omega}{\partial \Theta} \right] r^2 dr. \quad (28)$$

Такой способ определения теплоемкости намного эффективнее и точнее численного дифференцирования $\partial E / \partial T$.

2.3. Локальные приближения метода интегральных уравнений

Согласно (8) и (9) значения бридж-функционалов в точке r_2 , отстоящей от точки r_1 на расстоянии r_{12} , не только

определяются плотностью в точке r_2 , но и зависят от распределения плотности в ее окрестности. Например, первую в (9) диаграмму можно записать в виде

$$B_1^{(2)}(r_{12}) = n^2 \int_V h_{13} h_{14} h_{23} h_{24} h_{34} dr_3 dr_4. \quad (29)$$

Очевидно, что интегрирование по координатам третьей и четвертой частиц эквивалентно учету изменения плотности в окрестности точек 1 и 2, т.е. эквивалентно учету нелокальных эффектов. Переход к приближенным уравнениям основан на замене нелокального бридж-функционала $B(r) = B[h(r)]$ локальной бридж-функцией $B(r) = B(h(r))$ [13] или локальными бридж-функциями $B(\gamma(r))$, $B(\omega(r))$. Строгого теоретического обоснования возможности эквивалентной замены бридж-функционала бридж-функциями не существует. Тем не менее другого пути реализации фундаментальной системы уравнений в настоящее время не найдено. В HNC-уравнении, наиболее часто используемом по сравнению с другими приближениями, бридж-функционал вообще равен нулю: $B(r) = 0$ [9, 10]. В этом случае

$$g = \exp\left(-\frac{\Phi}{\Theta} + \gamma\right), \quad \gamma = \omega. \quad (30)$$

Корреляционная функция g может быть разложена в бесконечный ряд диаграмм [33], в котором ряд, изображающий бридж-функционал $B[h(r)]$, составляет часть полного ряда. Диаграммы, соответствующие бридж-функционалу, являются высокосвязными и, значит, короткодействующими [34]. Поэтому отбрасывание бридж-функционала приводит к преобладанию в g дальнедействующих членов. Именно этим объясняются хорошие результаты, полученные для дальнедействующих потенциалов взаимодействия в HNC-приближении.

Широко используется также другое локальное уравнение — уравнение PY

$$B = -[\exp(\omega) - 1 - \omega] = \ln(1 + \gamma) - \gamma, \quad \gamma = \exp(\omega) - 1, \quad (31)$$

$$g = \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right)(\gamma + 1), \quad (32)$$

которое в достаточно хорошем согласии с численными экспериментами описывает свойства систем с короткодействующими потенциалами взаимодействия. В целом же термодинамическая согласованность как HNC-, так и PY-уравнений оказывается невысокой. Отметим, что уравнение PY можно получить частичным суммированием диаграмм определенного класса в разложении функции $g(r)$, при этом совершенно не удается оценить величину отбрасываемых диаграмм [35].

Из диаграммного разложения прямой корреляционной функции $C(r)$ известно, что на больших расстояниях $C(r \rightarrow \infty) \rightarrow -\Phi/\Theta$. Это послужило основанием для использования данного факта в качестве приближения и на коротких расстояниях. В результате было сформулировано среднесферическое приближение (MSA) в форме [1, 11]

$$C(r) = -\frac{\Phi}{\Theta}, \quad r \geq \sigma; \quad h(r) = -1, \quad r \leq \sigma, \quad (33)$$

где σ — диаметр твердого ядра. Это означает, что

$$B(r) = -h(r) + \omega(r) - \frac{\Phi(r)}{\Theta}. \quad (34)$$

MSA-уравнение используется в расчетах свойств систем частиц с твердым ядром. Чтобы расширить область его применения на случай частиц с мягким ядром, потенциал разбивают на чисто отталкивательную и чисто притягательную части:

$$\Phi(r) = \Phi_1(r) + \Phi_2(r). \quad (35)$$

В одном из таких разбиений, предложенном в работе [36], притягательная часть Φ_2 рассматривается как поправка при построении соответствующих приближений теории возмущений:

$$\Phi_1(r) = \begin{cases} \Phi(r) - \Phi(r_{\min}), & r \leq r_{\min}, \\ 0, & r \geq r_{\min}, \end{cases} \quad (36)$$

$$\Phi_2(r) = \begin{cases} \Phi(r_{\min}), & r \leq r_{\min}, \\ \Phi(r), & r \geq r_{\min}, \end{cases} \quad (37)$$

где r_{\min} — точка минимума потенциала. Вводя новую функцию $\Gamma(r) = \gamma(r) - \beta\Phi_2(r)$, среднесферическое приближение для мягких сфер (SMSA) можно представить как [37]

$$B(r) = \ln[1 + \Gamma(r)] - \Gamma(r). \quad (38)$$

Такая запись по форме напоминает приближение РУ, при этом

$$g(r) = \exp(-\beta\Phi_1)(1 + \Gamma). \quad (39)$$

При $r \geq r_{\min}$ получаем обычное MSA-уравнение (33).

Анализируя первую диаграмму в разложении (9), можно предположить, что основной вклад, связанный с расстоянием r_{34} , обеспечивается значениями $h(r_{34}) = -1$. Делая такое допущение, получим

$$\text{диаграмма} \approx - \text{диаграмма} = - \text{диаграмма}^2. \quad (40)$$

В то же время разложение функции $\omega(r)$ начинается с члена [23]

$$\omega_{12} = n \int h_{13}h_{23}d(3) + \dots \quad (41)$$

Эти соображения, а также исследования свойств бридж-функционалов в окрестности критической точки позволили сформулировать MS-замыкание в виде [14, 15]

$$B(r) = -\frac{1}{2}\omega^2 = (1 + 2\gamma)^{1/2} - \gamma - 1, \quad (42)$$

$$g(r) = \exp\left[-\frac{\Phi}{\Theta} + (1 + 2\gamma)^{1/2} - 1\right]. \quad (43)$$

Как будет показано ниже, это замыкание не только обеспечивает во многих случаях высокую термодинамическую согласованность, но и обладает внутренним критерием, описывающим границы существования жидкой фазы.

Введя новую переменную

$$\Omega(r) = \omega(r) - n\beta\Phi_2(r), \quad (44)$$

в [38, 39] по аналогии с (38) предложили замыкание в виде

$$B = -\frac{1}{2}\Omega^2 = [1 + 2(\gamma - n\beta\Phi_2)]^{1/2} + n\beta\Phi_2 - \gamma - 1, \quad (45)$$

$$g = \exp\left[-\frac{\Phi}{\Theta} + [1 + 2(\gamma - n\beta\Phi_2)]^{1/2} + n\beta\Phi_2 - 1\right]. \quad (46)$$

Необходимость введения в бридж-функцию потенциального члена для получения ее более адекватного определения диктуется двумя обстоятельствами. Представление бридж-функции в виде $B = B(h(r))$ ведет к неопределенности в области, где $h(r) = -1$, т.е. внутри ядра частицы, и требует дополнительных условий. В то же время согласно (11) величины Φ/Θ и ω (или γ) входят в $g(r)$ формально равноправным образом (на самом деле ω является решением уравнения ОЦ для данных Φ , n , T и поэтому неявно зависит от Φ). Численные эксперименты [40, 41] по определению бридж-функционалов также показали, что, ограничиваясь только функциями ω или γ , невозможно построить бридж-функции, адекватные бридж-функционалам. Эта идея была реализована при феноменологическом выборе бридж-функции в виде [42, 43]

$$B(\Gamma) = -\Gamma^2 \frac{1}{2} \left[1 + \left(\frac{5\Gamma + 11}{7\Gamma + 9} \right) \Gamma \right]^{-1} \quad (47)$$

при несколько ином разбиении потенциала на отталкивательную и притягательную части. Несмотря на кажущийся сложный и не очень ясный вид аппроксимации, она дает весьма точное описание ЛД-системы, включая и линии испарения – конденсации.

2.4. Самосогласованные приближения

Описанные выше локальные приближения не универсальны. Их термодинамическая согласованность варьируется в зависимости от исследуемого термодинамического состояния системы. Поэтому в ряде замыканий была использована идея введения в бридж-функцию параметров, вариация которых обеспечивала бы наилучшую термодинамическую согласованность. Эти приближения, по существу, являются подгоночными, и теоретическая ценность их невелика. Однако они могут обеспечить получение надежных численных результатов, необходимых в физико-химических расчетах. Идея самосогласования хорошо видна на примере замыкания Роджерса – Ионга (RY) [44]

$$B(r) = \ln \left\{ 1 + \frac{\exp[f(r)\gamma(r)] - 1}{f(r)} \right\} - \gamma(r). \quad (48)$$

Здесь $f(r) = 1 - \exp(-ar)$ — функция, включающая самосогласующий параметр a . При $r = 0$ имеем $f(r = 0) = 0$ и, как это видно из (48), реализуется замыкание РУ. На далеких расстояниях $f(r = \infty) = 1$ и (48) имитирует HNC-замыкание. Таким образом, замыкание (48) реализует преимущества замыкания РУ на малых расстояниях и HNC-замыкания на больших. При этом параметр a подбирается по термодинамической согласованности вириального уравнения (14) и уравнения сжимаемости

(16). Замыкание (48) оказалось весьма удачным для описания систем с чисто отталкивательным мягким потенциалом типа $1/r^m$. В других случаях оно менее удовлетворительно.

Другое интерполяционное замыкание (Зера–Хансена) связывает HNC-приближение на больших расстояниях r и SMSA-уравнение на малых r [45]. Здесь интерполяционная идея представлена в комбинации с разделением потенциала в соответствии с (35)

$$g(r) = \exp \left[-\frac{\Phi_1(r)}{\Theta} \right] \left\{ 1 + \frac{\exp[f(r)\Gamma(r)] - 1}{f(r)} \right\}, \quad (49)$$

где функция $f(r)$ имеет тот же смысл, что и в замыкании (48).

Еще одно популярное замыкание (Верле) имеет вид [46]

$$B = \frac{1}{2} \frac{\gamma^2}{1 + a\gamma}, \quad (50)$$

где a — также эмпирический параметр. Отметим, что формула (50) лежит в основе приближения (47).

Другой подход в самосогласующих процедурах основан на идее универсальности и подобия бридж-функционалов для всех потенциалов. Тогда бридж-функция, определенная для какого-нибудь потенциала, в перенормированном (согласующем) виде может быть использована и для описания систем с другими потенциалами взаимодействия. В качестве референтной системы выбирается система твердых сфер, для которой имеются надежные оценки бридж-функций, полученные как в численных экспериментах, так и с помощью интегральных уравнений. Этот подход формулируется в форме модифицированного гиперцепного уравнения (MHNC) [12]

$$B(r) = B_{h.s.}(r), \quad (51)$$

$$g(r) = \exp \left(-\frac{\Phi}{\Theta} + \gamma + B_{h.s.} \right), \quad (52)$$

где $B_{h.s.}$ бридж-функция системы твердых сфер. Аналитическое выражение для $B_{h.s.}$ дано в работе Малиевского и Лабики [47] для всех плотностей вплоть до плотности плотной упаковки твердых сфер. В ранних версиях MHNC [12] эффективный диаметр σ определялся или из критериев термодинамической согласованности, или с применением процедуры, основанной на принципе минимальности свободной энергии Гельмгольца [48]. В более поздних работах [41, 49] для выбора σ использован метод, основанный на равенстве второй производной свободной энергии для исследуемой и референтной систем.

Замыкание (42) было модифицировано [22] к виду

$$B(r) = [1 + a\gamma(r)]^{1/a} - \gamma(r) - 1. \quad (53)$$

Если $a = 1$, это замыкание сводится к HNC-случаю; если $a = 2$, получается уравнение (42).

Недавно предложена новая самосогласующая процедура [30], в которой

$$B = -a(\omega - \beta\Phi_2)^2, \\ g = \exp \left\{ -\beta\Phi_1 - \frac{1 - [1 + 2(\gamma - \beta\Phi_2)]^{1/2}}{2a} \right\}, \quad (54)$$

где a определялось из общего принципа (24), (25) с учетом согласования корреляционных функций $g(r)$ с их производными $g_n(r)$ и $g_T(r)$.

В изложенном материале рассмотрены далеко не все существующие аппроксимации и подходы, применяемые в теории жидкостей. Тем не менее можно сделать заключение, что в настоящее время теоретический базис используемых приближенных уравнений теории жидкостей разработан недостаточно. Многие из них вообще носят полуфеноменологический, а зачастую и эвристический характер. В то же время вся совокупность подходов и приближений обеспечивает весьма точное описание, по крайней мере простых, жидких систем, получение адекватных структурных и термодинамических характеристик. При переходе к более сложным системам многие из предложенных подходов оказываются трудноприменимыми. Это в первую очередь относится к самосогласующим процедурам из-за необходимости варьирования большого числа подгоночных параметров. Ограничения возникают и при использовании локальных приближений.

3. Термодинамические и структурные параметры простых жидкостей

3.1. Система твердых сфер

Система твердых сфер изучена очень тщательно. Она представляет собой хороший объект для сравнения различных теорий. Потенциал твердых сфер записывается в виде

$$\Phi(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma, \\ 0, & r \geq \sigma. \end{cases} \quad (55)$$

Согласно Карнахану–Старлингу (CS) [50] имеют место соотношения, считающиеся наиболее точными,

$$Z^{\text{CS}} = \frac{R}{nkT} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3}, \quad (56)$$

$$\beta\mu^* = \frac{8\eta - 9\eta^2 + 3\eta^3}{(1 - \eta)^3}, \quad (57)$$

$$\frac{1}{\chi} - 1 = \beta \frac{\partial P}{\partial n} - 1 = \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^4}, \quad (58)$$

где коэффициент упаковки $\eta = \pi n \sigma^3 / 6 = \pi \rho / 6$, $\rho = n \sigma^3$ — приведенная плотность. Вириальное уравнение состояния здесь принимает форму

$$Z^{\text{vir}} = 1 - \frac{n}{6} \int_0^\infty r \frac{d\Phi(r)}{dr} g(r) 4\pi r^2 dr = 1 + \frac{2}{3} \pi n g(\sigma). \quad (59)$$

Таким образом, уравнение состояния определяется значением корреляционной функции в одной-единственной точке $r = \sigma$. При этом возникает опасность того, что в приближенной теории реализуется ситуация, когда в окрестности $r = \sigma$ значения корреляционной функции окажутся близкими к реальным только лишь в этой окрестности, будучи искаженными в других областях r . Это может привести к ошибочной оценке точности теории. В то же время Z^{comp} определяется в существенной степени средними и дальними расстояниями. Поэтому критерий термодинамической согласованно-

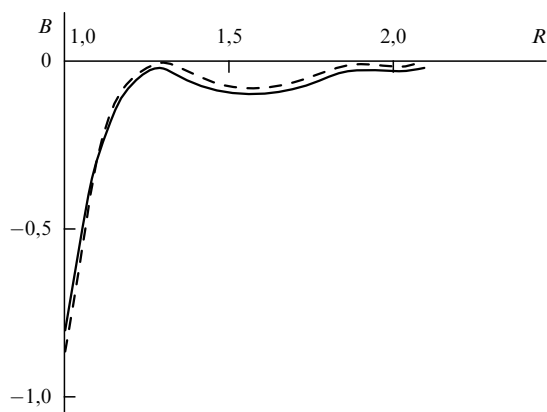


Рис. 1. Бридж-функция $B(R)$ для флюида твердых сфер ($\rho = 0,8$): — численный эксперимент, --- $B = (-1/2)\omega^2(\omega(R))$ взяты из работы [51]; здесь и на других рисунках $R = r/\sigma$.

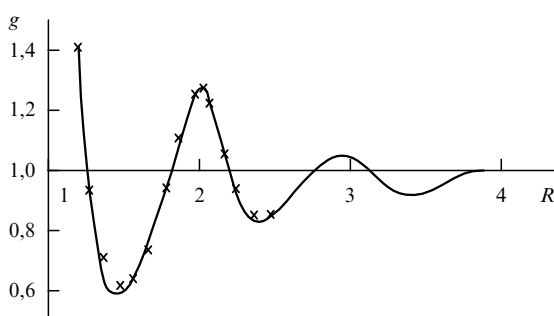


Рис. 2. Радиальная корреляционная функция $g(R)$ в системе твердых сфер ($\rho = 0,884$): — уравнение (42), x — данные молекулярной динамики [52].

сти по существу означает согласование различных частей корреляционных функций.

На рисунке 1 представлена типичная бридж-функция для системы твердых сфер, рассчитанная в MS-приближении (42), а на рис. 2 — типичная корреляционная функция. Видны небольшие различия с данными численного эксперимента. MS-уравнение считается термодинамически наиболее согласованным уравнением для флюида твердых сфер в классе локальных приближений, что видно из данных табл. 1 и 2.

3.2. Потенциал ямы

Потенциал ямы по сравнению с потенциалом твердых сфер является более реалистичным. В нем помимо отталкивательной части появляется короткодействующая притягательная часть:

$$\Phi(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma, \\ -\varepsilon, & \sigma \leq r \leq \lambda\sigma, \\ 0, & r \geq \lambda\sigma. \end{cases} \quad (60)$$

Здесь σ — диаметр твердого ядра, λ — коэффициент, определяющий протяженность сил притяжения, ε — глубина ямы. Тогда

$$Z^{\text{vir}} = 1 + \frac{2}{3}\pi\rho[x\gamma(\sigma) - (x-1)\lambda^3\gamma(\lambda\sigma)], \quad (61)$$

$$\frac{E^*}{N\varepsilon} = -2\pi\rho \int_{\sigma}^{\lambda\sigma} g(r)r^2 dr, \quad (62)$$

Таблица 1. Фактор сжимаемости в системе твердых сфер

ρ	Замыкание	Z^{vir}	Z^{comp}	Z^{CS}
0,1	HNC	1,241	1,239	1,240
	PY	1,239	1,240	
	MS	1,240	1,240	
0,2	HNC	1,565	1,545	1,553
	PY	1,550	1,555	
	MS	1,550	1,553	
0,3	HNC	2,010	1,934	1,967
	PY	1,954	1,973	
	MS	1,954	1,964	
0,4	HNC	2,63	2,43	2,518
	PY	2,48	2,54	
	MS	2,51	2,52	
0,5	HNC	3,52	3,07	3,262
	PY	3,17	3,31	
	MS	3,24	3,28	
0,6	HNC	4,79	3,89	4,283
	PY	4,09	4,38	
	MS	4,24	4,31	
0,7	HNC	6,67	4,96	5,710
	PY	5,32	5,90	
	MS	5,61	5,70	
0,8	HNC	9,52	6,39	7,750
	PY	7,00	8,12	
	MS	7,60	7,74	
0,9	HNC	13,92	8,33	10,746
	PY	9,33	11,50	
	MS	10,42	10,61	

Таблица 2. Обратная сжимаемость $\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_T$ в системе твердых сфер

ρ	CS [50]	MS (42)	HNS	PY
0,1	1,513	1,513	1,509	1,513
0,2	2,270	2,266	2,223	2,28
0,3	3,392	3,381	3,250	3,42
0,4	5,065	5,11	4,67	5,15
0,5	7,591	7,73	6,66	7,82
0,6	11,467	11,50	9,47	12,00
0,7	17,539	17,53	13,58	18,70
0,8	27,307	26,89	19,61	29,60
0,9	43,546	41,65	28,67	48,30

где E^* — избыточная (неидеальная часть) внутренняя энергия, $x = \exp(\varepsilon/kT)$, $y = \exp[\omega(r)]$. В таблице 3 для сравнения приведены результаты расчетов вириального фактора сжимаемости в закритической области. Отметим, что по данным численного эксперимента $T_{\text{cr}}^* = kT_{\text{cr}}/\varepsilon = 1,26$. Теория PY предсказывает $T_{\text{cr}}^* = 1,20$, согласно (42) $T_{\text{cr}}^* = 1,22$.

3.3. Потенциал Леннарда–Джонса

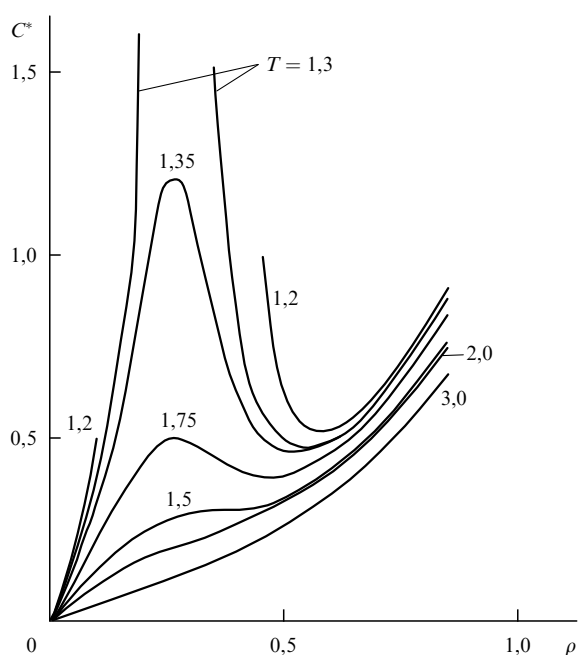
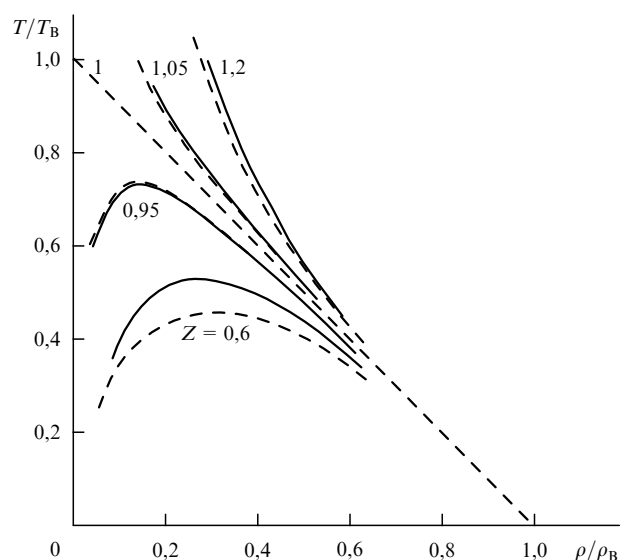
Потенциал Леннарда–Джонса

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (63)$$

Таблица 3. Вириальный фактор сжимаемости Z^{vir} для потенциала ямы

$\beta\varepsilon$	Замыкание	$\rho = 0,4$	$\rho = 0,5$	$\rho = 0,6$	$\rho = 0,7$	$\rho = 0,8$	$\rho = 0,9$
0,0	HNC [53]	2,642	3,533	4,818	6,710	9,569	14,020
	PY [54]	2,481	3,173	4,091	5,323	7,001	9,330
	MS [55]	2,527	3,277	4,303	5,723	7,722	10,590
	Численный эксперимент [53]		3,220	4,220	5,630	7,650	—
0,1	HNC	2,343	3,153	4,373	6,222	9,063	13,531
	PY	2,213	2,850	3,740	4,986	6,731	9,191
	MS	2,205	2,839	3,736	5,018	6,869	9,574
0,3	HNC	1,749	2,397	3,486	5,252	8,069	12,566
	PY	1,684	2,217	3,050	4,304	6,124	8,703
	MS	1,602	2,033	2,706	3,744	5,326	7,719
0,5	HNC	1,168	1,655	2,608	4,292	7,088	11,617
	PY	1,171	1,608	2,391	3,653	5,533	8,196
	MS	1,052	1,323	1,815	2,647	3,992	—
	Численный эксперимент		1,350	1,970	3,200	5,080	—
0,7	HNC	0,619	0,944	1,749	3,346	6,122	10,684
	PY	0,680	1,027	1,756	3,019	4,939	7,654
	MS	0,548	0,702	1,085	1,721	—	—

весьма близок к реальному потенциалу. В многочисленных работах он применялся для исследования свойств систем, состоящих из атомов благородных газов, а иногда и для более сложных молекул и по этой причине, по существу, стал центральным объектом приложения всех теорий простых жидкостей. На рисунках 3–7 представлены некоторые избыточные термодинамические функции ЛД-жидкости, полученные в MS-приближении (42). Изолинии термодинамических функций на плоскости T, ρ включают в себя линии идеальных состояний, т.е. линии, где избыточные функции равны нулю: $Z = 1$; $\chi = 1$; свободная энергия Гиббса $G^* = 0$. Идеальные

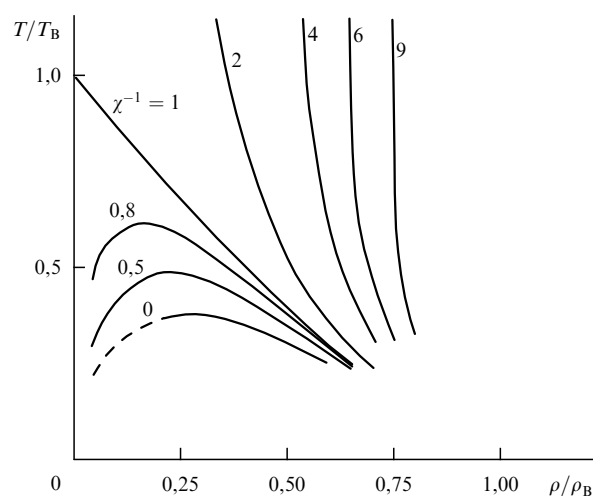
**Рис. 3.** Теплоемкость $C^* = C_V/Nk - 3/2$ для ЛД-системы.**Рис. 4.** Изолинии $T = T(\rho)_{Z=\text{const}}$ фактора сжимаемости $Z = P/nkT$ для аргона (—) и для ЛД-модели (---). Температура Бойля $T_B = 3,418$, плотность Бойля $\rho_B = 1,1$.

кривые описывают те термодинамические состояния, в которых силы отталкивания компенсируются силами притяжения. Из рисунков видно, что все идеальные кривые в той или иной степени близки к прямым линиям. Для исследования этого вопроса рассмотрим уравнение Ван-дер-Ваальса

$$P = \frac{nkT}{1 - bn} - an^2, \quad (64)$$

где b — параметр, учитывающий непроницаемость частиц, a — параметр, ответственный за притяжение. Если записать уравнение (64) в безразмерных единицах $\tau = T/T_B$; $v = n/n_B$, где $kT_B = a/b$; T_B — температура Бойля; $n_B = 1/b$ — плотность частиц Бойля, то оно примет вид

$$Z - 1 = \frac{v(\tau + v - 1)}{\tau(1 - v)}. \quad (65)$$

**Рис. 5.** Изолинии обратной сжимаемости $\chi^{-1} = 1 - \rho C(0)$ ($\chi^{-1} = 0$ соответствует критической точке).

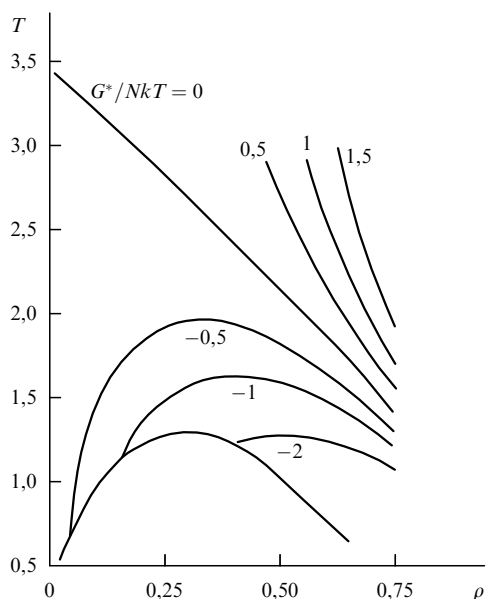


Рис. 6. Изолинии избыточной свободной энергии Гиббса $G^*/NkT = \text{const.}$

Отсюда сразу видно, что фактор сжимаемости $Z = 1$ реализуется на прямой $\tau = 1 - v$. Экспериментально линейную зависимость идеальной кривой фактора сжимаемости обнаружил Холлеран [56] для многих систем, которые можно описать потенциалом Леннарда-Джонса. Отметим, что уравнение Ван-дер-Ваальса является недостаточным для описания многих свойств жидкостей, но оно подтверждает эксперимент. Следует отметить, что ни одно из эффективных и самосогласованных приближений не предсказывает строгой линейной зависимости идеальной кривой фактора сжимаемости. Даже учет многочастичных сил и квантовых эффектов не исправляет ситуацию. В отношении линейного поведения других идеальных линий вообще не существует никаких теоретических соображений.

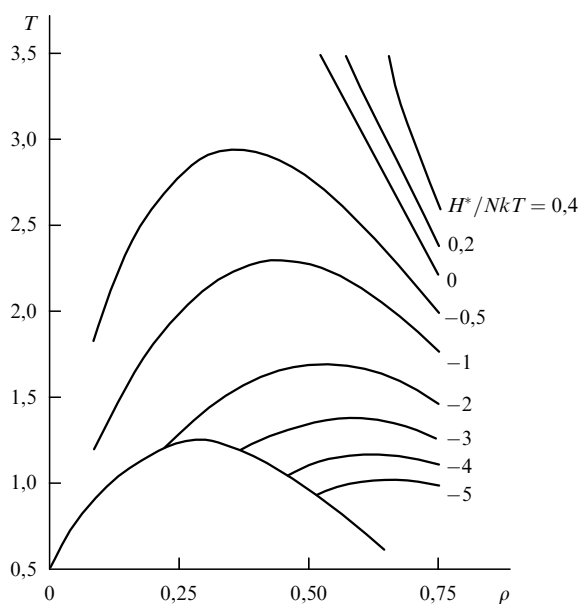


Рис. 7. Изолинии избыточной энтальпии $H^*/NkT = \text{const.}$

Таблица 4. Термодинамические параметры ЛД-жидкости при различных замыканиях [30] ($T^* = 1,35$; $\rho = 0,85$)

Замыкание	Z^{vir}	$1/\chi^{\text{vir}}$	$1/\chi^{\text{comp}}$	$-E^*/N\epsilon$
HNC (30)	4,869	30,29	10,29	5,311
PY (31)	3,620	21,24	13,09	5,589
SMSA (38)	2,328	18,21	25,39	5,751
Зера – Хансена (49)	2,823	20,78	20,58	5,676
Вомпе – Мартынова (53)	2,873	21,20	21,32	5,661
MS (42)	2,35	—	—	—
Монте-Карло [57]	2,864	—	—	5,67

В таблице 4 сгруппированы результаты расчетов термодинамических функций, выполненных с помощью нескольких наиболее часто используемых приближений, и для сравнения приведены результаты численных экспериментов. Можно видеть, что некоторые теории предсказывают результаты, весьма близкие друг к другу и к данным численных экспериментов. В таблице 5 приведены результаты, полученные с помощью локального уравнения (45) [38, 39].

Таблица 5. Термодинамические параметры ЛД-жидкости [39], полученные методом Монте-Карло [57] и с помощью уравнения (45)

ρ	$E^*/N\epsilon$		Z^{vir}		$\beta\mu^*$	
	[57]	(45)	[57]	(45)	[57]	(45)
При температуре $T^* = 3,0$						
0,6	-3,37	-3,37	1,94	2,00	1,21	1,24
0,7	-3,81	-3,80	2,63	2,67	2,09	2,11
0,8	-4,10	-4,11	3,66	3,65	3,41	3,40
0,9	-4,17	-4,25	5,14	5,02	5,28	5,26
1,0	-3,95	-4,12	7,18	6,90	7,85	7,87
1,1	-3,33	-3,66	9,91	9,39	11,30	11,50
При температуре $T^* = 2,0$						
0,6	-3,73	-3,74	1,40	1,49	0,07	0,11
0,7	-4,29	-4,29	2,11	2,19	0,89	0,92
0,8	-4,74	-4,75	3,27	3,30	2,27	2,28
0,9	-5,02	-5,06	5,04	4,97	4,41	4,43
1,0	-5,03	-5,14	7,62	7,33	7,53	7,66
1,1	-4,68	-4,91	11,18	10,57	11,89	12,36
При температуре $T^* = 1,0$						
0,6	-4,24	-4,21	-0,55	-0,33	-3,90	-3,83
0,7	-4,91	-4,87	0,00	0,24	-3,54	-3,49
0,8	-5,54	-5,50	1,25	1,53	-2,36	-2,24
0,9	-6,06	-6,03	3,57	3,79	0,12	0,37

3.4. Дальние корреляции в жидкостях

Долгое время основной задачей теории жидкостей был поиск функций распределения и исследование особенностей ближнего порядка. Единственной областью, где дальний порядок ответствен за свойства жидких систем, считалась окрестность критической точки. Однако многие другие свойства и явления в жидких системах определяются именно асимптотическими свойствами корреляционных функций. К ним относятся, например, свойства систем на границе раздела фаз, свойства систем в ограниченных объемах, сольватационные явления в коллоидных системах, явление смачивания и многие другие. Замечательная особенность асимптотик — их универсальность. Например, в бинарном растворе, состоящем из молекул типа A и типа B , ближний порядок характеризуется тремя типами корреляционных функций AA , BB и $AB = BA$. В то же время

асимптотика всех трех корреляционных функций одинакова. Этот удивительный факт имеет строгое теоретическое обоснование [24, 58].

Еще в начале века для качественного объяснения критической опалесценции Орнштейн и Цернике предложили асимптотическую форму парной корреляционной функции

$$h(r) \rightarrow \frac{A \exp(-\alpha r)}{r}, \quad r \rightarrow \infty. \quad (66)$$

При этом они исходили из предположения о том, что фурье-образ прямой корреляционной функции $C(k)$ можно разложить в ряд Тейлора при $k = 0$. Тогда, ограничиваясь первыми членами разложения

$$C(k) = C^{(0)}(0) + k^2 C^{(2)}(0) + \dots \quad (67)$$

и используя уравнение ОЦ в k -пространстве

$$1 + nh(k) = \frac{1}{1 - nC(k)}, \quad (68)$$

получим (66).

При стремлении к критической точке $\alpha \rightarrow 0$ и радиус корреляции $R_c = 1/\alpha \rightarrow \infty$, что и объясняет рост рассеяния вперед при приближении к критической точке.

Из анализа парной корреляционной функции $h(r)$ видно, что при $n \rightarrow 0$ и $r \rightarrow \infty$ $\omega(r) \rightarrow 0$. Тогда

$$h(r) \rightarrow -\beta\Phi(r), \quad r \rightarrow \infty. \quad (69)$$

В то же время показано, что для системы твердых сфер (всегда) [59] и для потенциала ямы или строго обрезанного другого потенциала (например, обрезанного потенциала Леннарда–Джонса) асимптотическое убывание корреляционных функций при больших плотностях является осциллирующим [60]. Было также обнаружено, что для короткодействующих (обрезанных) потенциалов существует линия Фишера–Уидома, названная так по имени авторов, впервые указавших на такую возможность (FW), на которой режим монотонного убывания корреляционных функций сменяется режимом осцилляционного убывания [60]. Общий подход, базирующийся на уравнении ОЦ, позволяет единым образом предсказать асимптотическое поведение корреляционных функций. Уравнение ОЦ можно записать в следующем виде:

$$rh(r)2 = rC(r) + 2\pi n \int_0^\infty C(t)t dt \int_{|r-t|}^{r+t} h(s)s ds. \quad (70)$$

Дифференцируя по внутреннему интегралу и учитывая, что $C(r) \rightarrow -\beta\Phi(r)$, $r \rightarrow \infty$, после некоторых преобразований можно получить асимптотическую форму уравнения ОЦ

$$\begin{aligned} \frac{d(h(r)r)}{dr} - 2\pi n \int_0^\infty C(t)t [(r+t)h(r+t) - (r-t)h(r-t)] dt = \\ = -\frac{d(\beta\Phi(r)r)}{dr} - 2\pi n \int_0^\infty h(t)t \{ \beta[(r+t)\Phi(r+t) - \\ - (r-t)\Phi(r-t)] \} dt. \end{aligned} \quad (71)$$

При малых плотностях ($n \rightarrow 0$) решением является корреляционная функция (69). Для короткодействующих потенциалов $r \geq R_c$, $\Phi(r) = 0$ и правая часть в (71) становится равной нулю, а само уравнение линейным и однородным. Прямая подстановка $rh(r) = B \exp(i\lambda r)$, $\lambda = \pm\beta + i\alpha$ в однородное уравнение (71) приводит к решению

$$rh(r) = \sum_{m=1}^\infty B_m \exp(i\lambda_m r), \quad (72)$$

где бесконечный набор α_m , β_m определяется системой двух трансцендентных уравнений [59]

$$\alpha = 4\pi n \int_0^\infty C(x) \text{sh}(\alpha x) \cos(\beta x) x dx, \quad (73)$$

$$\beta = 4\pi n \int_0^\infty C(x) \text{ch}(\alpha x) \sin(\beta x) x dx. \quad (74)$$

Теперь к общему решению (72) однородной системы (71) необходимо добавить частное решение линейного неоднородного уравнения. Как показано в [61], оно есть

$$h(r) = -\chi^2 \beta \Phi(r). \quad (75)$$

Это выражение — пример так называемой дальней асимптотики [24, 60]. Полное решение теперь имеет вид

$$h(r) = \frac{\sum_{m=1}^\infty B_m \exp(i\lambda_m r)}{r} - \chi^2 \beta \Phi(r). \quad (76)$$

Легко видеть, что решение уравнений (73), (74) может быть найдено только при $C(r) = 0$ в области $r \geq R_c$, как это следует из условия $C \rightarrow -\beta\Phi$. Это соответствует, однако, процедуре поиска общего решения (71), т.е. поиск решений однородного уравнения означает на самом деле поиск решений в области $r \geq R_c$. По существу это означает, что прямая корреляционная функция представима в виде

$$C(r) = \begin{cases} C(r), & r \leq R_c, \\ -\beta\Phi(r), & r \geq R_c. \end{cases} \quad (77)$$

Отметим, что прямая корреляционная функция значима в весьма коротком интервале r . Поэтому полный набор $\lambda_m = \pm\beta_m + i\alpha_m$ фактически описывает функцию $h(r)$ и на средних расстояниях. С увеличением r в конкурентной борьбе остаются лишь компоненты с малыми α_m , при этом в зависимости от термодинамического состояния может реализоваться либо чисто мнимое решение с монотонно убывающей асимптотикой $h(r)$, либо сопряженная пара комплексных решений с осциллирующим убыванием. При малых и средних плотностях преобладают монотонно убывающие компоненты, регулируемые кооперативными эффектами короткодействующего потенциала притяжения. С ростом плотности упаковочные эффекты, регулируемые твердым ядром, приводят к преобладанию осцилляций. При некоторой плотности n_{FW} на заданной изотерме декремент α_m монотонного затухания становится равным декременту α_l осцилляционного затухания, при этом происходит смена одного режима убывания другим. На плоскости n, T смена режима описывается линией Фишера —

Уидома. Включение потенциальной части асимптотики подавляет оба типа экспоненциального затухания, являя собой пример дальней асимптотики (75).

Таким образом, потенциал Леннарда–Джонса и другие потенциалы подобного типа на самом деле в отношении описания асимптотического поведения состоят из трех областей, порождающих различные типы конкурентного асимптотического поведения, что и приводит в зависимости от условий к разным асимптотикам. Отметим, что в критической точке доминируют кооперативные эффекты. Они возникают и в случае, когда $\Phi = 0$, $r \geq R_c$. Условием их существования является, по крайней мере, конечный участок ненулевых сил притяжения, например потенциал ямы. Для потенциала твердых сфер такого участка нет, поэтому в этой системе отсутствуют и критическая точка, и фазовые переходы типа испарение–конденсация. Отметим, что в системе твердых сфер существует фазовый переход типа кристаллизации, так как этот тип перехода как раз определяется упаковочными эффектами, за которые отвечает твердое ядро. И именно по этой причине на фазовой диаграмме кристаллизация–плавление не существует критической точки, а линии уходят в бесконечность.

В таблице 6 приведены корни уравнений (73), (74) с наименьшими α для системы твердых сфер [59]. Все три представленных приближения качественно одинаковы. При низких плотностях наблюдается быстрое затухание (α велико) с хаотическим дальним порядком. При приближении к точке кристаллизации затухание корреляционных функций становится медленным, а степень дальней упорядоченности увеличивается.

Таблица 6. Корни асимптотики $\lambda = \beta \pm i\alpha$ в системе твердых сфер с наименьшим α

Приближение	$\rho = 0,1$		$\rho = 0,5$		$\rho = 0,9$	
	α	β	α	β	α	β
PY	4,07	4,76	1,67	5,89	0,68	6,80
HNC	3,84	4,70	1,77	6,00	0,80	6,99
MS	3,56	4,20	1,70	5,88	0,70	6,80

3.5. Определение химического потенциала в приближенных теориях жидкостей

Строгий способ определения химического потенциала для жидких систем базируется на формуле Кирквуда [61]

$$\beta\mu^* = \rho \int_0^1 d\lambda \int_0^\infty \frac{\partial \beta\Phi(r, \lambda)}{\partial \lambda} g(r, \lambda) 4\pi r^2 dr, \quad (78)$$

где $\beta\mu^*$ — избыточный (конфигурационный) химический потенциал, соответствующий работе переноса выделенной частицы в некоторое положение в системе

$$\beta\mu = \beta\mu^* + \ln(\rho\Lambda^3). \quad (79)$$

Здесь $\Lambda = h/(2\pi mkT)^{1/2}$ — термическая длина волны. Определение химического потенциала по формуле (79) предполагает, во-первых, многократное вычисление радиальной корреляционной функции $g(r, \lambda)$ в зависимости от параметра включения взаимодействия λ , во-вторых, численное интегрирование по параметру взаимодействия. Химический потенциал может быть найден

также с помощью известных термодинамических соотношений

$$\beta\mu = \beta\mu^0 - \int_0^\rho \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \beta P}{\partial \rho} \right)_\beta d\rho, \quad (80)$$

$$\beta\mu = \beta\mu^0 - \int_0^\beta \rho \left(\frac{\partial E}{\partial \rho} \right)_\beta d\beta, \quad (81)$$

где μ^0 — идеальная часть химического потенциала.

Формулы (80) и (81) так же, как и формула (78), предполагают предварительное определение свойств последовательности состояний. Помимо этих проблем остается проблема термодинамической согласованности давления P и энергии E . Фундаментальная система уравнений (10) и (12) позволяет свести задачу к определению параметров лишь одного рассматриваемого состояния системы. Действительно, согласно (12) имеем

$$\beta\mu^* = -\rho \int_0^\infty \left\{ h - \omega - \frac{1}{2} h(\omega + B^{(1)}[(r)]) \right\} 4\pi r^2 dr. \quad (82)$$

Здесь проблема замыкания связана с нахождением бридж-функционалов $B^{(1)}$. Очевидно, что бридж-функционал $B^{(1)}$ должен однозначно определяться замыканием $B^{(2)}$. Ниже эта связь определена в явном виде.

Задача решается просто и однозначно в случае HNC-замыкания $B^{(1)} = B^{(2)} = 0$, и мы получаем согласованное с HNC-уравнением выражение для химического потенциала [62]

$$\beta\mu_{\text{HNC}}^* = \rho \int_0^\infty 4\pi r^2 dr \left(\frac{1}{2} h\gamma + \gamma - h \right). \quad (83)$$

Сравнительный анализ диаграммных разложений $B^{(1)}(\omega)$, $B^{(2)}(\omega)$ показал, что в хорошем приближении [63]

$$B^{(1)}(\omega(r)) = \frac{1}{3} B^{(2)}(\omega(r)). \quad (84)$$

Выражение, эквивалентное (82), но позволяющее точно связать выбор $B^{(1)}$ с выбором $B^{(2)}$, найдено в работах [64, 65]:

$$\begin{aligned} \beta\mu^* = \rho \int_0^\infty 4\pi r^2 dr \left[\left(\frac{1}{2} h^2 - \frac{1}{2} hC - C \right) + B^{(2)} + \right. \\ \left. + \int_0^1 d\lambda h(r, \lambda) \frac{\partial B^{(2)}(r, \lambda)}{\partial \lambda} \right]. \end{aligned} \quad (85)$$

Сравнивая (82) и (85), видим, что

$$B^{(1)}(r) = \frac{2}{h(r)} \int_0^1 d\lambda h(r, \lambda) \frac{\partial B^{(2)}(r, \lambda)}{\partial \lambda} - B^{(2)}(r). \quad (86)$$

В отличие от формулы (78) выражение (85) можно непосредственно проинтегрировать по параметру λ . Для этого необходимо сделать некоторое предположение о свойствах бридж-функционалов $B^{(2)}$ и пути интегрирования по параметру λ . Основным условием, налагаемым на бридж-функционалы, является существование зависимости в форме функции $B(r) = B(\gamma(r))$. Многие приближения, как мы видели, обладают этим свойством, например (31), (42), (48), (50), (52). В то же время бридж-функционал может быть выражен и в форме $B(r) = B(\omega(r))$. Как будет

видно, на оценку интеграла в выражении (85) влияет выбор приближенной формы, а также пути интегрирования. В линейно однородном приближении

$$h(r, \lambda) = \lambda h(r), \quad C(r, \lambda) = \lambda C(r). \quad (87)$$

Однако зависимость может быть и другой, что равносильно изменению пути интегрирования. Проблема выбора пути интегрирования существует именно для приближенных уравнений. Согласно [64, 65] при точном замыкании уравнения ОЦ проблема исчезает ввиду независимости от пути интегрирования. Однако, как уже отмечалось, точный бридж-функционал не может быть выражен просто в виде функций только от γ или от ω [40, 41]. Рассмотрим интеграл в (85):

$$\int_0^1 d\lambda h(r, \lambda) \frac{\partial B^{(2)}(r, \lambda)}{\partial \lambda} = \int_0^1 d\lambda h(r, \lambda) \frac{\partial B^{(2)}(\gamma(r, \lambda))}{\partial \gamma(r, \lambda)} \frac{\partial \gamma(r, \lambda)}{\partial \lambda}. \quad (88)$$

Из (86) следует, что $\gamma(r, \lambda) = \lambda \gamma(r)$. Тогда, учитывая (86), после несложных преобразований получим

$$\int_0^1 d\lambda h(r, \lambda) \frac{\partial B^{(2)}(r, \lambda)}{\partial \lambda} = \frac{h(r)}{\gamma(r)} \int_0^\gamma d\gamma \gamma \frac{\partial B^{(2)}(\gamma)}{\partial \gamma}. \quad (89)$$

Если использовать форму $B = B(\omega(r))$ при условии $\omega(r, \lambda) = \lambda \omega(r)$, то придем к похожему, но не эквивалентному выражению

$$\int_0^1 d\lambda h(r, \lambda) \frac{\partial B^{(2)}(r, \lambda)}{\partial \lambda} = \frac{h(r)}{\omega(r)} \int_0^\omega d\omega \omega \frac{\partial B^{(2)}(\omega)}{\partial \omega}. \quad (90)$$

Формулы (89), (90) предсказывают результаты, которые тем ближе друг к другу, чем точнее оказывается выбранное приближение, поэтому их разность также может служить мерой термодинамической согласованности. В приближении PY результаты таковы:

$$\begin{aligned} \beta \mu_{PY(\gamma)}^* &= \beta \mu_{HNC}^* + \\ &+ 4\pi \rho \int_0^\infty r^2 dr \left\{ B^{(2)} + \frac{h}{\gamma} [\gamma - \ln(1 + \gamma)] - \frac{\gamma^2}{2} \right\}, \end{aligned} \quad (91)$$

$$\begin{aligned} \beta \mu_{PY(\omega)}^* &= \beta \mu_{HNC}^* + \\ &+ 4\pi \rho \int_0^\infty r^2 dr \left\{ B^{(2)} + \frac{h}{\omega} \left(B^{(2)} \omega - \frac{\omega^2}{2} - B^{(2)} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (92)$$

В приближении MS имеем

$$\begin{aligned} \beta \mu_{MS(\gamma)}^* &= \beta \mu_{HNC}^* + \\ &+ 4\pi \rho \int_0^\infty r^2 dr \left\{ B^{(2)} - h \frac{\omega^3/3 + \omega^4/8}{\omega + \omega^2/2} \right\}, \end{aligned} \quad (93)$$

$$\beta \mu_{MS(\omega)}^* = \beta \mu_{HNC}^* + 4\pi \rho \int_0^\infty r^2 dr \left\{ B^{(2)} - h \frac{\omega^2}{3} \right\}. \quad (94)$$

Поскольку в MS-замыкании $B^{(2)} = (-1/2)\omega^2$, то сразу же получаем, что в этом приближении $B^{(1)} = (1/3)B^{(2)}$ в соответствии с анализом работы [63]. Отметим, что это соответствие строго справедливо лишь для приближения (94), в других случаях коэффициент при $B^{(2)}$ изменяется в пределах $1/2 - 1/3$ [66].

Таблица 7. Химический потенциал $\beta \mu^*$ в системе твердых сфер

ρ	[50]	HNC	PY(γ)	PY(ω)	MS(γ)	MS(ω)
0,1	0,46	0,47	0,46	0,46	0,46	0,46
0,2	1,03	1,05	1,02	1,02	1,03	1,03
0,3	1,74	1,81	1,71	1,72	1,72	1,73
0,4	2,65	2,81	2,53	2,61	2,57	2,62
0,5	3,81	4,15	3,52	3,75	3,63	3,75
0,6	5,33	6,00	4,71	5,31	4,96	5,26
0,7	7,36	8,59	6,13	7,54	6,65	7,30
0,8	10,15	12,31	7,84	10,93	8,83	10,13
0,9	14,10	17,84	9,88	16,42	11,67	14,22

Таблица 8. Химический потенциал $\beta \mu^*$ в ЛД-системе ($T^* = 3,0$)

ρ	Монте-Карло [57]	HNC	PY(γ)	PY(ω)	MS(γ)	MS(ω)
0,6	1,21	1,69	1,02	1,22	1,12	1,24
0,7	2,09	2,87	1,61	2,08	1,83	2,07
0,8	3,41	4,57	2,38	3,39	2,79	3,29
0,9	5,28	6,94	3,37	5,38	4,08	4,99
1,0	7,85	10,15	4,60	8,41	5,78	7,36
1,1	11,30	14,40	6,09	13,09	8,04	10,52

В таблицах 7, 8 приведены результаты расчета химического потенциала для флюида твердых сфер и для ЛД-жидкости [67]. Значения $\beta \mu_{MS(\omega)}^*$ для твердых сфер практически совпадают с эталонными [50], в то же время для ЛД-жидкости они менее точны, что подтверждает недостаточность представления бридж-функционалов в форме без учета потенциала притяжения. Как видно из табл. 4 и 5, учет Φ_2 позволяет хорошо предсказывать значения химического потенциала, что является принципиальным при исследовании фазовых переходов.

4. Фазовая диаграмма ЛД-системы

В термодинамике кривые фазовых переходов первого рода обычно определяются путем сравнения давления P и химических потенциалов μ двух сосуществующих фаз. Но возможно ли такое сравнение в реальности? Ведь при плотности $n \leq n_A$, где n_A — плотность на линии фазового равновесия, в недрах фазы A нет зародышей фазы B (флуктуации плотности в стабильной однофазной области не являются зародышами новой фазы, как это может иметь место в метастабильной области) и, следовательно, молекулы фазы A невозможно сравнить с молекулами фазы B . Наряду с процедурой сравнения фазовые равновесия можно описать на основе использования реалистичного механизма потери устойчивости, возникающей при приближении к точкам фазового перехода независимо от того, находится данная система в контакте с другой системой или нет. При этом возникает вопрос: а каковы признаки наступления потери устойчивости? Но, конечно, кривые фазовых равновесий, определенные из условия сосуществования фаз и из условий потери устойчивости, должны совпадать между собой — в противном случае была бы нарушена теорема единственности распределения Гиббса.

4.1. "Двухфазный" подход к проблеме фазовых равновесий

Типичная фазовая диаграмма в приведенных температуре T^* и плотности ρ изображена на рис. 8. Здесь C —

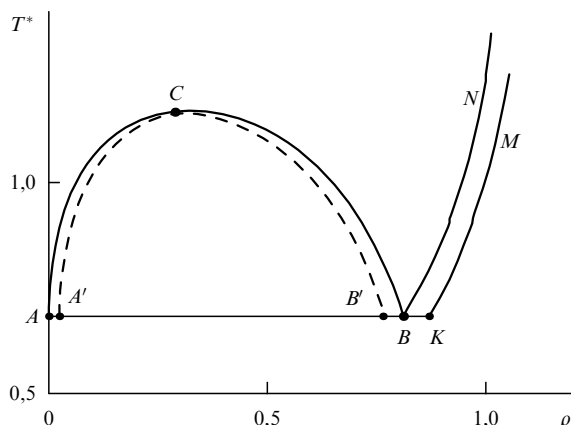


Рис. 8. Фазовая диаграмма ЛД-системы.

критическая точка, B — тройная точка, AC — линия конденсации, CB — линия испарения, BN и KM — кривые кристаллизации и плавления. Кривая ACB называется бинодалью или кривой фазового равновесия (перехода). Кривая $A'BC'$ является спинодалью, в каждой точке которой выполняется условие

$$\frac{1}{\chi} = 1 - n \int C(r) dr_3 = 0, \quad (95)$$

т.е. сжимаемости на линии спинодали и в критической точке равны ∞ . Область, заключенная между кривыми ACB и $A'CB'$, — область метастабильных однофазных состояний. Согласно теореме Ван-Хова [68] в термодинамическом пределе $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $\rho = \text{const}$ область метастабильных состояний недостижима и пределом однофазных состояний является бинодаль. Под бинодалью находится область двухфазных состояний. Для конечных систем допустимы и однофазные метастабильные состояния, область существования которых ограничена спинодалью. Отметим, что распределение Гиббса абсолютно справедливо лишь в термодинамическом пределе, поэтому фундаментальная система уравнений (4) и (5) или (10), (12) строго справедлива также только в термодинамическом пределе. В таблице 9 представлены результаты термодинамического (двухфазного) подхода в предсказании фазовых равновесий пар — жидкость, которые оказались практически тождественными для замыканий (45), (47) [39, 43]. Здесь P^* — приведенное давление: $P^* = P\sigma^3/\varepsilon$, $\bar{\mu}^*$ — приведенный химический потенциал: $\bar{\mu}^* = \mu^*T^* + T^* \ln \rho$. Отметим также практически полное согласие результатов табл. 9 с данными численных экспериментов [69, 70].

Таблица 9. Параметры фазового равновесия пар — жидкость в ЛД-системе [43]

T^*	ρ^{st}	ρ^{liq}	$\bar{\mu}^*$	P^*
0,7	0,0026	0,8379	−4,200	0,0018
0,8	0,0071	0,7940	−4,045	0,0054
0,9	0,0158	0,7467	−3,915	0,0128
1,0	0,0305	0,6945	−3,812	0,0256
1,1	0,0535	0,6333	−3,739	0,0451
1,2	0,0870	0,5508	−3,698	0,0717

4.2. "Однофазный" подход к проблеме фазовых переходов

Как уже отмечалось, однофазный подход связан с поисками признаков, свидетельствующих о потере термодинамической устойчивости однофазной системы. Некоторые из таких признаков известны, например эмпирическое правило Линдемана, в соответствии с которым кристалл плавится, когда среднеквадратичное отклонение атома от его равновесного положения превышает 15 %. Аналогично эмпирическое правило Хансена — Верле [71] утверждает, что кристаллизация простых жидкостей происходит, когда структурный фактор $S(k) = 1 + nh(k)$ достигает значения 2,85 при каком-либо k . Вопрос заключается в следующем: можно ли, базирываясь на фундаментальных уравнениях и их приближениях, построить последовательную процедуру определения линий фазового равновесия? Согласно теореме Ван-Хова строгое уравнение (10) должно иметь решение во всей области существования однородной устойчивой фазы. Двухфазная же область не может быть описана только уравнением (10). Из этого вытекает так называемая "однофазная" гипотеза [72, 73], согласно которой линии исчезновения физического решения уравнения ОЦ должны быть линиями фазовых равновесий. Однако в случае приближенных уравнений ситуация может быть иной. Действительно, приближенные уравнения ОЦ, вообще говоря, могут уже не соответствовать термодинамическому пределу, что означает возможность существования физических решений приближенных уравнений и в метастабильной области. Именно это обстоятельство, как ни странно, и позволяет реализовать двухфазный подход при условии пересечения P – μ –линий одной фазы с P – μ –линиями другой. Получение таких линий обусловлено существованием решений и в метастабильной области.

Для большинства приближенных уравнений и самосогласованных процедур [29, 74–77] не характерно исчезновение физических решений на границе фазовых равновесий. На сегодняшний день выявлено, что в области стабильных однофазных состояний решение приближенных уравнений однозначно и не зависит от используемых алгоритмов и процедур поиска решений. В случае перехода в метастабильную область решения могут зависеть от условий их поиска, а это может приводить к появлению множественных нефизических решений. Область неразберихи, однако, столь велика, что реально можно лишь качественно указать на возможность фазового перехода. Ситуация усугубляется еще и тем обстоятельством, что функции распределения, получаемые, как правило, в численном виде, не содержат в себе никаких особенностей, указывающих на различия между метастабильной и стабильной областями.

Тем не менее некоторые замыкания, а именно (42) и (45), иногда имеют физические решения, исчезающие в области, близкой к линиям фазового равновесия [38, 39, 67, 73, 78]. Например, решение уравнения ОЦ с замыканием (42) записывается в виде

$$\omega(r) = -1 + \sqrt{1 + 2\gamma(r)} \quad (96)$$

(второе решение, соответствующее знаку "минус" перед корнем, не удовлетворяет условию ослабления корреляций $\omega \rightarrow 0$, $r \rightarrow \infty$ и поэтому должно быть отброшено). Если обозначить r_{\min} точку на оси r , на которой γ

принимает минимальное значение, то очевидно, что предельными значениями являются

$$\gamma_{\min} = -\frac{1}{2}, \quad \omega_{\min} = -1. \quad (97)$$

Расчеты, проведенные с системой твердых сфер [73], показали, что в соответствии со структурным критерием (97) исчезновение физического решения происходит при плотности $\rho = 1,02$. По данным различных численных экспериментов фазовый переход в системе твердых сфер происходит при плотностях 0,95–0,98. В работе [79] показано, что при плавлении кристалла твердых сфер значение $\omega_{\min} = -1$ точно соответствует плотности 1,02.

5. Приближенные уравнения для многокомпонентных многоатомных систем

Молекулярные многоатомные системы представляют собой весьма трудные объекты для теоретического исследования. В том случае, когда взаимодействие между молекулами представимо в виде аддитивной схемы атом-атомных (центр-центр) взаимодействий

$$U_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha_i\beta_j}^{M_\alpha M_\beta} \Phi_{\alpha_i\beta_j}, \quad (98)$$

в теорию можно ввести понятие об атом-атомных корреляционных функциях. Здесь α_i — i -й атом молекулы α , β_j — j -й атом молекулы β , M_α, M_β — число атомов в каждой из молекул. Наиболее реальны в практическом отношении уравнения SSOZ (Site-Site Ornstein – Zernike) или по-другому RISM (Reference Interaction Site Model), разработанные Чандлером и Андерсеном [80]. Теоретические минусы этого метода хорошо известны. Они связаны прежде всего с тем, что в отличие от уравнения ОЦ, строгого для систем одноатомных молекул, его аналог SSOZ для многоатомных молекул сам является приближенным [81]. Существующие другие более строгие системы уравнений [82], основанные на точных вириальных разложениях, ввиду их чрезвычайной сложности требуют существенных упрощений, что делает их также приближенными.

5.1. Формулировка уравнений в атом-атомном приближении

SSOZ-уравнения удобно записать в k -пространстве, в котором уравнения имеют алгебраический вид (68). При этом

$$C(k) = \frac{4\pi}{k} \int_0^\infty C(r) \sin kr \, dr \quad (99)$$

и аналогично для $h(r)$.

Рассмотрим теперь двухкомпонентную смесь одноатомных молекул типа d и s . Уравнения ОЦ для такой системы все еще являются строгими, и в k -пространстве получим

$$h_{dd}(k) = C_{dd}(k) + n_d C_{dd}(k) h_{dd}(k) + n_s C_{ds}(k) h_{sd}(k), \quad (100)$$

$$h_{ds}(k) = C_{ds}(k) + n_d C_{dd}(k) h_{ds}(k) + n_s C_{ds}(k) h_{ss}(k), \quad (101)$$

$$h_{ss}(k) = C_{ss}(k) + n_d C_{sd}(k) h_{ds}(k) + n_s C_{ss}(k) h_{ss}(k), \quad (102)$$

где $n_d = N_d/V$, $n_s = N_s/V$ — плотности частиц сорта d и s соответственно. Заметим, что $h_{ds} = h_{sd}$, $C_{ds} = C_{sd}$. Уравнения (100)–(102) можно записать в матричном виде

$$\hat{h}(k) = \hat{C}(k) + \hat{C}(k) n \hat{h}(k), \quad (103)$$

в котором

$$\hat{h}(k) = \begin{pmatrix} h_{dd} & h_{sd} \\ h_{ds} & h_{ss} \end{pmatrix}, \quad n = \begin{pmatrix} n_d & 0 \\ 0 & n_s \end{pmatrix}. \quad (104)$$

В m -компонентной атомарной системе уравнения (103) будут содержать матрицы $C(k)$, $h(k)$, n порядка $m \times m$. Формально молекулярную систему можно определить как атомарную, в которой атомы разного сорта находятся друг от друга на фиксированных расстояниях. Такой переход осуществляется введением матриц внутримолекулярных корреляционных функций [83, 84]

$$V_{ij}^{\alpha\beta}(k) = \delta_{\alpha\beta} \frac{\sin k R_{ij}}{k R_{ij}}, \quad (105)$$

где R_{ij} — внутримолекулярное расстояние между атомами i и j . В общей форме система SSOZ-уравнений теперь записывается как

$$\hat{h}\hat{h} = \hat{n}\hat{V}\hat{C}\hat{n}\hat{V} + \hat{n}\hat{V}\hat{C}\hat{n}\hat{h}. \quad (106)$$

Если расстояния R_{ij} велики, то матрица V превращается в единичную матрицу I и система уравнений (106) переходит в систему уравнений (103). В случае бесконечного разбавления раствора система (106) распадается на три системы матричных уравнений:

$$\gamma^d(k) = n^{-1} V^d n C^d(k) V^d [I - n C^d(k) V^d]^{-1} - C^d(k), \quad (107)$$

$$\gamma^{sd}(k) = V^s C^{sd}(k) [V^d + n h^d(k)] - C^{sd}(k), \quad (108)$$

$$\gamma^s(k) = V^s [C^s(k) V^s + C^{sd}(k) n h^{ds}(k)] - C^s(k). \quad (109)$$

Индекс d относится к компонентам растворителя, индекс s — к компонентам растворенного вещества. Как и раньше, $\hat{\gamma}(k) = \hat{h}(k) - \hat{C}(k)$, V^d и V^s — структурные матрицы растворителя и растворенного вещества. Систему (107)–(109) теперь можно решить последовательно, сначала для γ^d чистого растворителя и далее для перекрестных функций. Описание численного решения интегральных уравнений, опирающееся на сочетание прямых итераций и метода Ньютона–Рафсона, дано в работах [81, 84].

5.2. Вода

Число работ, посвященных исследованию свойств воды, гидратации и гидрофобных эффектов, продолжает интенсивно расти до настоящего времени. Это определяется, с одной стороны, необходимостью объяснения хорошо известных аномальных свойств воды [85], с другой стороны, той ролью, которую играет структура воды в различных физико-химических и биологических процессах.

Аномальное поведение термодинамических функций сольватации (гидратации) выражается в кажущемся противоречии между значениями химического потен-

пиала и термодинамической энергии сольватации. Действительно, экспериментальные значения термодинамической энергии сольватации неполярных молекул отрицательны, что указывает на энергетическую выгоду процесса растворения. В то же время значения химического потенциала растворения являются существенно положительными величинами, что указывает на термодинамическую невыгодность растворения неполярных молекул. Положительность химического потенциала и отрицательность термодинамической энергии resultируются в большие отрицательные значения энтропии сольватации, и таким образом процесс растворения неполярных молекул связывается с перестройкой структуры воды, основные элементы структуры которой составляют водородные связи. Поэтому описание свойств воды стало одной из центральных задач теории непростых жидкостей. Эта, на первый взгляд, конкретная задача объединяет в себе все проблемы, стоящие перед теорией.

Большинство предложенных моделей воды, используемых в теоретических исследованиях, являются моделями жестких молекул с фиксированными зарядами Ze , т.е. не учитывающими колебания атомов в молекуле и поляризацию: SPC (Simple Point Charge) [86], TIP3P (Transferable Intermolecular Potential with 3 Points) [87], TIP4P [88], MCY (по фамилиям авторов) [89], SPC/E [90] и некоторые другие. Взаимодействие молекул описывается n -центровым атом-атомным потенциалом в форме

$$\Phi_{\alpha_i\beta_j} = \frac{Z_{\alpha_i}Z_{\beta_j}e^2}{r} + \frac{A_{\alpha_i\beta_j}}{r^{12}} - \frac{C_{\alpha_i\beta_j}}{r^6}, \quad (110)$$

где $A_{\alpha_i\beta_j}$ и $C_{\alpha_i\beta_j}$ — коэффициенты невалентных атом-атомных взаимодействий. Эти модели на самом деле основаны на сложных квантово-химических расчетах, аппроксимируемых простыми формулами типа (110). Однако именно подобные аппроксимации позволяют, с одной стороны, реализовать существующие теоретические подходы, с другой, получить разнообразную информацию о термодинамике и структуре сложных систем вообще. Научная литература, содержащая результаты многочисленных исследований на эту тему, может быть предметом специального рассмотрения.

В таблице 10 приведены параметры молекулы воды для некоторых моделей, а в табл. 11 — результаты расчетов избыточных термодинамических параметров воды при температуре 25°C и плотности 0,997 г см⁻³, полученные в HNC-приближении. Отметим, что другие замыкания для исследования свойств воды не используются ввиду того, что именно HNC-приближение хорошо предсказывает свойства систем с дальними взаимодействиями (первый член в (110) соответствует дальнедействующей кулоновской составляющей потенциала). Из данных табл. 11 видно, что для всех моделей воды химический потенциал определяется с наибольшим разбросом по сравнению с остальными термодинамическими параметрами. Это объясняется тем, что он весьма чувствителен к точности корреляционных функций на малых расстояниях, а именно в этой области HNC-приближение наиболее неточно. Здесь мы еще раз видим, что разные термодинамические функции регулируются различными участками определения корреляционных функций. Термодинамически согласованные процедуры для систем сложных многоатомных молекул

Таблица 10. Параметры молекулы воды [91] для некоторых моделей

Модель	R_{O-H} , Å	α_{H-O-H} , град	Дипольный момент, дебай
Эксперимент	0,957	104,52	1,85
SPC	1,000	109,47	2,27
SPC/E	1,000	109,47	2,35
MCY	0,957	104,50	2,19
TIP3P	0,957	104,52	2,34

Таблица 11. Термодинамические параметры воды в SSOZ–HNC-приближении [91]

Модель	Эксперимент	MCY	SPC	SPC/E	TIP3
$-E$, ккал моль ⁻¹	9,90 [7]	8,80	9,90	9,90	9,91
$-F$, ккал моль ⁻¹	5,74 [7]	3,74	5,15	4,93	5,22
$-\mu^*$, ккал моль ⁻¹	6,32 [92]	2,03	2,50	2,52	2,70

пока не разработаны.

В таблице 12 даны два близких варианта потенциала SPC-модели воды, для которых на рис. 9 представлены атом-атомные корреляционные функции h_{O-O} , h_{O-H} и h_{H-H} [93]. Аналогичные расчеты, но с другими моделями воды приведены в работах [94, 95]. Наибольшие различия в поведении корреляционных функций проявляются для O–H. При качественном сходстве пики корреляционных функций, соответствующие водородной связи, заметно различаются по амплитуде. Перестройка структуры воды при растворении молекул характеризуется, в первую очередь, именно перестройкой системы водородных связей в гидратной оболочке. Очевидно, что эффекты, связанные с корреляционной функцией для O–H, в основном определяют термодинамику и структуру сольватации. Вклады, зависящие от двух других функций для O–O и H–H, незначительны.

Таблица 12. Параметры потенциала SPC-модели воды [91]

e_H	C_{O-O} , ккал Å моль ⁻¹	A_{O-O} , ккал Å моль ⁻¹	C_{O-H} , ккал Å моль ⁻¹	A_{O-H} , ккал Å моль ⁻¹
0,41	625,731	629624	0	225,18
0,41	625,000	624000	0	900,00

Имеются попытки помимо жестких моделей воды использовать гибкие модели, в которых не делается различия между описанием внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий. Вода в данном случае представляется смесью атомов водорода и кислорода в отношении 2:1, которые взаимодействуют с соседними атомами в молекуле так же, как и с атомами других молекул [96, 97]. При этом эмпирическая форма потенциалов подобрана таким образом, что обеспечивает существование стабильных молекул. Возможные преимущества этой модели состоят в ее существенном упрощении по сравнению с другими моделями и переходе от приближения SSOZ к точным уравнениям ОЦ для смесей. Этот подход, однако, не нашел широкого распространения из-за проблем в построении адекватных потенциальных функций взаимодействия.

Отметим, что даже потенциалы для описания простых систем, например потенциал Леннарда–Джонса, являются модельными. Степень адекватности таких

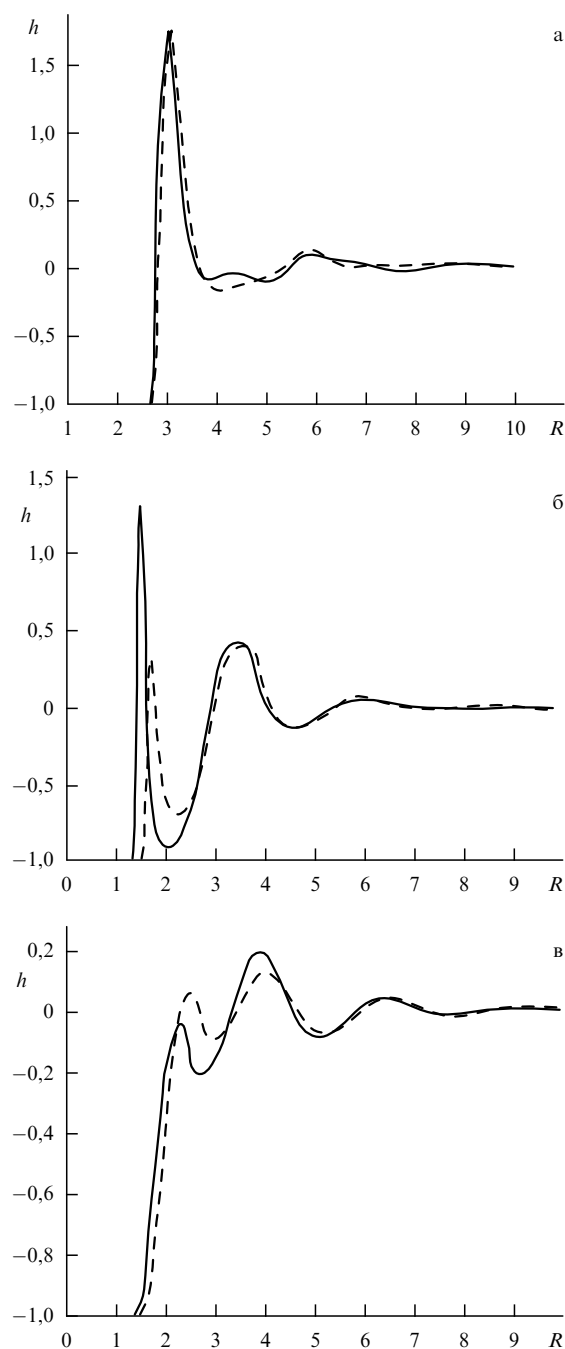


Рис. 9. Парные атом-атомные корреляционные функции h_{O-O} (а), h_{O-H} (б), h_{H-H} (в). Сплошные кривые относятся к модели воды, соответствующей первой строке табл. 12, штриховые — второй строке. Расстояние R дано в ангстремах.

моделей постоянно обсуждается в литературе. Задача же теории жидкостей в большей степени состоит в описании систем с заданными модельными системами потенциальных функций.

5.3. Сольватация молекул

Под сольватацией (гидратацией) понимают изменения в растворе, связанные с переносом изолированной молекулы из газовой (идеальной) среды в фиксированное место раствора. Очевидно, что эти изменения происходят, в основном, в ближайшей окрестности растворяемой молекулы. По характеру этих изменений можно судить и о свойствах и структуре самого растворителя.

Избыточный химический потенциал сольватации в атом-атомном представлении запишется как

$$\beta\mu_s^* = n_d \sum_{i,j}^{M^d M^s} \int d^3r \left[\frac{1}{2} (h_{ij}^{sd})^2 - \frac{1}{2} h_{ij}^{sd} - C_{ij}^{sd} + B_{ij}^{sd} \right] + n_d \sum_{i,j}^{M^d M^s} \int d^3r \frac{h_{ij}^{sd}}{\gamma_{ij}^{sd}} \int_0^{\gamma_{ij}^{sd}} d\gamma \gamma \frac{\partial B_{ij}^{sd}}{\partial \gamma}, \quad (111)$$

где суммирование ведется как по числу атомов в молекуле растворителя, так и по числу атомов в молекуле растворенного вещества. Термодинамическая энергия взаимодействия растворенной молекулы с окружающим ее растворителем дается следующим образом:

$$E_s = n_d \sum_{i,j} \int_0^\infty 4\pi r^2 dr \Phi_{ij}^{sd} (h_{ij}^{sd} + 1). \quad (112)$$

Отметим, что для простоты здесь рассмотрен случай однокомпонентного молекулярного растворителя. В случае многокомпонентного растворителя суммирование распространяется на все компоненты растворителя. Для избыточной энтропии сольватации следует различать два случая. Первый соответствует процессу растворения при постоянном объеме (плотности)

$$S_n = - \left(\frac{\partial \mu_s^*}{\partial T} \right)_n, \quad (113)$$

второй — растворению при постоянном давлении

$$S_p = - \left(\frac{\partial \mu_s^*}{\partial T} \right)_p. \quad (114)$$

Тогда энергия сольватации есть

$$E_{\text{solv}} = \frac{\partial(\mu_s^*/T)}{\partial(1/T)} = \mu_s^* + TS_n, \quad (115)$$

в то время как

Таблица 13. Термодинамические параметры сольватации углеводородов

Углеводород	Метод	H_{solv} , ккал моль ⁻¹	μ_s^* , ккал моль ⁻¹	$-E_s$, ккал моль ⁻¹
Метан	Эксперимент	-3,30	2,01	—
	Численный эксперимент	-5,02	2,3	2,89
	HNC	1,56	8,72	1,75
	MS	-2,27	1,21	2,60
	Уравнение (53)	-1,98	2,02	2,50
Этан	Эксперимент	-4,72	1,84	—
	Численный эксперимент	—	—	4,80
	HNC	1,33	12,30	3,49
	MS	-4,19	1,62	4,49
	Уравнение (53)	-4,02	1,83	4,47
Пропан	Эксперимент	-5,38	1,96	—
	Численный эксперимент	—	—	6,60
	HNC	2,20	17,50	4,46
	MS	-5,41	2,35	5,76
	Уравнение (53)	-5,61	1,98	5,79

Таблица 14. Термодинамические параметры сольватации молекул благородных газов [93]

Газ	Метод	μ_s^* , ккал моль ⁻¹	H_{solv} , ккал моль ⁻¹	$-S_p$, ккал (моль град) ⁻¹	$-S_n$, ккал (моль град) ⁻¹	E_{solv} , ккал моль ⁻¹	E_s , ккал моль ⁻¹
Неон	HNC	4,89	1,43	11,63	12,59	1,14	-0,003
		4,83	1,32	11,76	12,74	1,03	-0,03
	MS	1,54	-0,83	7,97	8,63	-1,03	-0,49
		1,73	-0,76	8,34	9,03	-0,96	-0,50
	Эксперимент [92]	2,67	-0,35	10,12	11,96	-0,89	
Аргон	HNC	7,00	1,07	19,93	21,59	0,58	-1,51
		6,90	0,88	20,18	21,85	0,38	-1,55
	MS	0,78	-2,63	11,43	12,37	-2,91	-2,24
		1,08	-2,65	12,54	13,58	-2,96	-2,25
Криптон	Эксперимент	2,00	-2,38	14,71	16,55	-2,93	
	HNC	7,57	0,65	23,23	25,16	0,08	-2,39
		7,45	0,51	23,29	25,22	-0,07	-2,44
	MS	0,17	-3,77	13,22	14,32	-4,09	-3,20
		0,52	-3,69	14,13	15,30	-4,04	-3,22
	Эксперимент	1,66	-3,20	16,30	18,14	-3,75	
Ксенон	HNC	9,69	0,42	31,11	33,69	-0,35	-3,72
		9,53	0,25	31,14	33,72	-0,52	-3,78
	MS	-0,63	-5,75	17,19	18,61	-6,18	-4,78
		-0,16	-5,48	17,84	19,32	-5,92	-4,81
	Эксперимент	1,33	-3,85	17,40	19,24	-4,40	

Примечание: две строки для HNC-уравнения и для MS-замыкания соответственно получены для двух потенциалов воды (см. табл. 12).

$$H_{\text{solv}} = \frac{\partial(\mu_s^*/T)}{\partial(1/T)} = \mu_s^* + TS_p \quad (116)$$

определяет энтальпию сольватации. Энтальпия и энергия сольватации связаны между собой соотношением [91, 98]

$$H_{\text{solv}} - E_{\text{solv}} = T(S_p - S_n) = T\alpha_p n \left(\frac{\partial \mu_s^*}{\partial n} \right)_T, \quad (117)$$

где α_p — термический коэффициент расширения чистого растворителя. Отметим, что E_s не равно E_{solv} . Это легко видеть на примере HNC-замыкания. Действительно, подставляя (111) при $B = 0$ в (115) и учитывая (113), после определенных преобразований получим [98]

$$E_{\text{solv}} = n \sum_{i,j} \int d^3r \Phi_{ij}(h_{ij} + 1) + \frac{Tn}{2\beta} \sum_{i,j} \int d^3r (C_{ij} \delta_T h_{ij} - h_{ij} \delta_T C_{ij}). \quad (118)$$

Из (118) видно, что термодинамическая энергия E_s (первый член в правой части) составляет лишь часть энергии сольватации. Второй член учитывает изменения структуры самого растворителя в процессе растворения, δ_T означает дифференцирование по T функций C и h .

В работе [91] было показано, что в расчетах сольватации неполярных молекул MS-замыкание (формула (42)) и его версия (53) предсказывают более корректные результаты по сравнению с HNC-уравнением. В таблице 13 приведены результаты расчетов сольватации простых углеводородов при обычных условиях ($T = 25^\circ\text{C}$), а в табл. 14 — термодинамические функции сольватации молекул благородных газов [93], полученные в SPC-MS-приближении. Из данных таблиц видно, что HNC-уравнение неудовлетворительно описывает эффекты ближнего порядка, к которым относится сольватация неполярных молекул, в то время как более приспособленные для этих целей замыкания MS и (53)

дают более правдоподобные результаты. Отметим, что другие приближения для этих целей не использовались. Однако в работах [98, 99] сольватация солей и полярных молекул в HNC-приближении описывается удовлетворительно.

6. Заключение

В данном обзоре показаны возможности приближений теории жидкости и трудности, возникающие при описании классических жидких систем с их помощью. В соединении с методами численных экспериментов они составляют хорошую основу для решения задач, связанных с простыми жидкостями. Вне поля зрения обзора остались многие интересные задачи простых жидкостей, такие как поведение систем во внешнем поле, поведение в ограниченных объемах и т.д. Основные же теоретические и практические задачи теории лежат уже в области изучения многоатомных сложных жидких систем. Простой перенос методов и приближений теории простых жидкостей здесь недостаточен. Ситуация осложняется еще и тем, что здесь ограничены и возможности (в вычислительном отношении) методов численного эксперимента, что делает трудным выработку критериев точности и правдоподобности приближенных подходов.

Список литературы

1. Barker J A, Henderson D *Rev. Mod. Phys.* **48** 587 (1976)
2. Percus J K, Yevick G J *Phys. Rev.* **48** 1 (1958)
3. Throop G J, Bearman R J *Physica* **32** 1298 (1966)
4. Tago Y J *J. Chem. Phys.* **60** 1528 (1974)
5. Metropolis N A et al. *J. Chem. Phys.* **21** 1087 (1953)
6. Фишер И З, в кн. *Статистическая теория жидкостей* (М.: Физматгиз, 1961) с. 280
7. Sarkisov G N, Dashevsky V G, Malenkov G G *Mol. Phys.* **27** 1949 (1974)
8. Alder B J, Wainwright T J *J. Chem. Phys.* **27** 1208 (1957)
9. Van Leeuwen J M J, Groeneveld J, De Boer J *Physica* **25** 792 (1959)
10. Morita T, Hiroike K *Prog. Theor. Phys.* **23** 1003 (1960)

11. Lebovitz J L, Percus J K *Phys. Rev.* **144** 251 (1966)
12. Rosenfeld Y, Ashcroft N W *Phys. Rev. A* **20** 1208 (1979)
13. Weyland A *Phys. Lett. A* **98** 113 (1983)
14. Мартынов Г А, Саркисов Г Н *ДАН СССР* **260** 1348 (1981)
15. Martynov G A, Sarkisov G N *Mol. Phys.* **49** 1495 (1983)
16. Haymet A D J, Rice S, Madden W G *J. Chem. Phys.* **74** 3033 (1988)
17. Attard P J *J. Chem. Phys.* **95** 4471 (1991)
18. Вомпе А Г, Саркисов Г Н, Мартынов Г А *Журн. физ. хим.* **68** 197 (1994)
19. Martynov G A, Vompe A G *Phys. Rev. E* **47** 1012 (1993)
20. Duh D-M, Haymet A D J *J. Chem. Phys.* **97** 7716 (1996)
21. Lee L L, Ghonasgi D, Lomba E J *J. Chem. Phys.* **104** 8058 (1996)
22. Ballone P et al. *Mol. Phys.* **59** 275 (1986)
23. Martynov G A *Mol. Phys.* **42** 329 (1981)
24. Martynov G A *Fundamental Theory of Liquids* (Bristol: Adam Hilger, 1992)
25. Morita T, Hiroike K *Prog. Theor. Phys.* **25** 537 (1961)
26. Ариштейн Э А, Абросимов Б Г *Журн. структ. хим.* **9** 1064 (1968)
27. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика* (М.: Наука, 1964)
28. Henderson D, Chen M *Can. J. Phys.* **48** 634 (1970)
29. Henderson D J, Barker J A, Watts R O *IBM. J. Res. Dev.* **14** 668 (1970)
30. Вомпе А Г, Мартынов Г А *Журн. физ. хим.* **68** 433 (1994)
31. Vompe A G, Martynov G A *J. Chem. Phys.* **100** 5249 (1994)
32. Саркисов Г Н, Мартынов Г А *Журн. физ. хим.* **60** 257 (1986)
33. Балеску Р *Равновесная и неравновесная статистическая механика* Т. 1 (М.: Мир, 1978)
34. Hansen J P, McDonald I R *Theory of Simple Liquids* (London: Academic, 1986)
35. Крокстон К *Физика жидкого состояния* (М.: Мир, 1978)
36. Weeks J D, Chandler D, Andersen H C *J. Chem. Phys.* **54** 5237 (1971)
37. Madden W G, Rice S A *J. Chem. Phys.* **72** 4208 (1980)
38. Вомпе А Г, Саркисов Г Н, Мартынов Г А *Журн. физ. хим.* **68** 197 (1994)
39. Вомпе А Г, Мартынов Г А, Саркисов Г Н *Докл. РАН* **358** 329 (1998)
40. Llano-Restrepo M, Chapman W G *J. Chem. Phys.* **97** 2046 (1992)
41. Llano-Restrepo M, Chapman W G *J. Chem. Phys.* **100** 5139 (1994)
42. Duh D-M, Haymet A D J *J. Chem. Phys.* **103** 2625 (1995)
43. Duh D-M, Henderson D J *J. Chem. Phys.* **104** 6742 (1996)
44. Rogers F J, Young D A *Phys. Rev. A* **30** 999 (1984)
45. Zerah G, Hansen J P *J. Chem. Phys.* **84** 2336 (1986)
46. Verlet L *Mol. Phys.* **42** 1291 (1981)
47. Malijevsky A, Labik S *Mol. Phys.* **60** 663 (1987)
48. Lado F, Foiles M, Ashcroft N W *Phys. Rev. A* **28** 2374 (1983)
49. Lee L L, Shing K S *J. Chem. Phys.* **91** 477 (1989)
50. Carnahan N F, Starling K E *J. Chem. Phys.* **51** 635 (1969)
51. Torrie G M, Patey G N *Mol. Phys.* **34** 1623 (1977)
52. Alder B J, Hecht C E *J. Chem. Phys.* **50** 2032 (1969)
53. Henderson D, Madden W G, Fitts D J *J. Chem. Phys.* **64** 5026 (1976)
54. Smith W R, Henderson D, Murphy R D *J. Chem. Phys.* **61** 2911 (1973)
55. Sarkisov G et al. *J. Chem. Phys.* **99** 2926 (1993)
56. Holleran E M *J. Chem. Phys.* **47** 5318 (1967)
57. Nicolas J J et al. *Mol. Phys.* **37** 1429 (1979)
58. Evans R et al. *J. Chem. Phys.* **100** 591 (1994)
59. Martynov G A, Sarkisov G N *J. Chem. Phys.* **93** 3445 (1990)
60. Leote de Carvalho R J F et al. *J. Phys. Condens. Matter* **6** 9275 (1994)
61. Kirkwood J G *J. Chem. Phys.* **3** 300 (1935)
62. Singer S J, Chandler D *Mol. Phys.* **55** 621 (1985)
63. Kiselyov O E, Martynov G A *J. Chem. Phys.* **93** 1942 (1990)
64. Kjellander R, Sarman S *J. Chem. Phys.* **90** 2768 (1989)
65. Lee L L *J. Chem. Phys.* **97** 8606 (1992)
66. Chen X S, Forstmann F, Kasch M *J. Chem. Phys.* **95** 2832 (1991)
67. Саркисов Г Н, Вомпе А Г, Мартынов Г А *Докл. РАН* **351** 218 (1996)
68. Уленбек Дж, Форд Дж *Лекции по статистической механике* (М.: Мир, 1965)
69. Lotfi A, Vrabec J, Fischer J *Mol. Phys.* **76** 1319 (1992)
70. Panagiotopoulos A Z *Mol. Phys.* **61** 813 (1987)
71. Hansen J P, Verlet L *Phys. Rev.* **184** 151 (1969)
72. Мартынов Г А, Саркисов Г Н *Кристаллография* **34** 541 (1989)
73. Martynov G A, Sarkisov G N *Phys. Rev. B* **42** 2504 (1990)
74. Cummings P T, Monson P A *J. Chem. Phys.* **82** 4303 (1985)
75. Lomba E *Mol. Phys.* **68** 87 (1989)
76. Schlijper A G et al. *J. Chem. Phys.* **98** 1534 (1993)
77. Watts R O *J. Chem. Phys.* **50** 1358 (1969)
78. Schmidt A B *Phys. Rev. A* **45** 7636 (1990)
79. Kincaid J M *Mol. Phys.* **34** 931 (1977)
80. Chandler D, Andersen H C *J. Chem. Phys.* **57** 1930 (1972)
81. Monson P A, Morris G P *Adv. Chem. Phys.* **77** 451 (1990)
82. Chandler D, Silbey R, Ladanyi B M *Mol. Phys.* **46** 1335 (1982)
83. Cummings P T, Stell G *Mol. Phys.* **46** 383 (1982)
84. Labik S, Malijevsky A, Vonka P *Mol. Phys.* **56** 709 (1985)
85. Eisenberg D, Kauzmann W *The Structure and Properties of Water* (London: Oxford, 1969)
86. Berendsen H J C et al., in *Intermolecular Forces* (Dordrecht: Reidel, 1981) p. 331
87. Jorgensen W L *J. Chem. Phys.* **77** 4156 (1982)
88. Jorgensen W L et al. *M L J. Chem. Phys.* **79** 926 (1983)
89. Matsuoka O, Clementy E, Yoshimine M *J. Chem. Phys.* **64** 1351 (1976)
90. Berendsen H J C, Grigera J R, Straatsma T P *J. Phys. Chem.* **91** 6269 (1987)
91. Lue L, Blankschtein D *J. Phys. Chem.* **96** 8582 (1992)
92. Ben-Naim A, Marcus Y *J. Chem. Phys.* **81** 2016 (1984)
93. Саркисов Г Н, Тихонов Д А *Журн. структ. хим.* **37** 735 (1966)
94. Pettit B, Rossky P J *J. Chem. Phys.* **77** 1451 (1992)
95. Tanaka H *J. Chem. Phys.* **88** 1512 (1987)
96. Ichiye T, Haymet A D J *J. Chem. Phys.* **89** 4315 (1988)
97. Duh D-M, Perera N, Haymet A D J *J. Chem. Phys.* **102** 3736 (1995)
98. Yu Hsiang-Ai, Roux B, Karplus M *J. Chem. Phys.* **92** 5020 (1990)
99. Perkyns J, Pettit B M *Biophys. Chem.* **51** 129 (1994)

Approximate equations of the theory of liquids in the statistical thermodynamics of classical liquid systems

G.N. Sarkisov

*Institute of Theoretical and Experimental Biophysics, Russian Academy of Sciences
ul. Institutskaya 3, 142292 Pushkino, Moscow Region, Russian Federation
Tel. (7-095) 923-96 68
E-mail: sarkisov@venus.iteb.serpukhov.su*

The basic features of the method of integral equations in the theory of liquids are discussed. One of the central problems of the theory, the definition of the bridge-functional, is analyzed. Example applications of the method to simple liquid systems are discussed. The problem of treating complex multi-atomic classical systems is considered.

PACS numbers: **05.70.-a**, **61.20.Gy**, **61.20.Ne**, **61.25.Em**

Bibliography — 99 references

Received 16 June 1998, revised 3 February 1999