

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Иркутский государственный университет»
(ФГБОУ ВО «ИГУ»)

На правах рукописи



Халаимов Даниил Вячеславович

**ЛОКАЛЬНАЯ ПЛОТНОСТЬ И БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК В
КЛАССИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ**

Специальность 1.3.8. – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

Доктор физико-математических наук, профессор

Аграфонов Юрий Васильевич

Иркутск – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. СТРУКТУРНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖИДКОСТЕЙ И СТЕКОЛ.....	17
1.1 Современные представления статистической физики жидкостей и стекол.....	17
1.2 Метод интегральных уравнений. Цепочка уравнений Боголюбова- Борна-Грина-Кирквуда-Ивона для частичных функций распределения	23
1.3 Уравнение Орнштейна-Цернике для корреляционных функций. Неприводимые диаграммы.....	27
1.4 Пространственно-однородные системы. Аппроксимации для частичных функций распределения	32
1.5 Численные эксперименты.....	37
1.5.1 Численное решение приближенных интегральных уравнений.	38
1.5.2 Методы молекулярной динамики и Монте-Карло	40
1.5.3 Применение нейросетей для решения интегральных уравнений и ускорения моделирования	42
1.6 Выводы к главе 1	43
ГЛАВА 2. ПРОСТРАНСТВЕННО-НЕОДНОРОДНЫЕ СИСТЕМЫ. ГРАНИЧНЫЕ СЛОИ ЖИДКОСТЕЙ.....	45
2.1 Молекулярная система твердых сфер	45
2.2 Синглетное приближение в уравнении для одночастичной функции распределения для граничных слоев жидкости	47
2.3 Обобщенная аппроксимация Перкуса-Йевики для уравнения для одночастичной функции распределения.....	51
2.4 Выводы к главе 2	55

ГЛАВА 3. ОДНОЧАСТИЧНАЯ КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ФУНКЦИЯ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ ЖИДКОСТИ	57
3.1 Аналитическое решение уравнения для одночастичной корреляционной функции в приближении Перкуса-Йефика	57
3.2 Вычисление и сравнение термодинамических величин с результатами численного эксперимента.....	64
3.3 Выводы к главе 3	66
ГЛАВА 4. АППРОКСИМАЦИЯ СУММЫ НЕПРИВОДИМЫХ ДИАГРАММ В ПРЯМОЙ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ФУНКЦИИ.....	68
4.1 Линейное интегральное уравнение Вольтерра первого рода	68
4.2 Решение уравнения для функции S методом Фурье.....	72
4.3 Вычисление термодинамических величин с помощью химического потенциала.....	78
4.4 Выводы к главе 4	84
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	86
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	88

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Метод интегральных уравнений в сочетании с численным экспериментом в основном обеспечивает исследование свойств классических жидкостей как в макроскопическом отношении, так и в отношении структурных особенностей на молекулярном уровне. Однако продолжающиеся по сей день попытки построения теоретических моделей поведения классических жидкостей в конкретных ситуациях, например при фазовых переходах, критических явлениях, структурировании молекулярных систем в ограниченных объёмах, самоорганизации жидкостей в открытых системах и т.п. до сих пор не привели к созданию универсальных, справедливых для широкого спектра систем, теоретических моделей и подходов для описания вышеперечисленных состояний. Исследования сосредоточены на конкретных методах для описания отдельных систем и состояний [1].

Например, за последние 30 лет в описании стеклования переохлажденных жидкостей на основе теории реплик стекольного состояния был достигнут существенный прогресс, в частности, следует отметить исследования международной коллаборации под руководством нобелевского лауреата по физике 2021 года Джорджио Паризи [2, 3]. Тем не менее, данная теория, хотя и применяет математический аппарат интегральных уравнений для частичных функций распределения, базируется на упрощенных интегральных уравнениях, задаваемых феноменологически и не учитывающих в явном виде влияние нелокальных эффектов: парные функции распределения вычисляются на основе приближённых уравнений физики жидкостей, что не позволяет учитывать нелокальные межмолекулярные взаимодействия. Более того, внешнее силовое поле, которое фиксирует атомы в стёклах в определённых точках пространства, отсутствует в исходных

уравнениях и задаётся феноменологически. Параметры потенциала внешнего поля подбираются так, чтобы размер области взаимодействия был меньше, чем среднее расстояние между соседними атомами в переохлаждённой жидкости.

В то же время, внешнее поле естественным образом входит в уравнения Орнштейна-Цернике (ОЦ) для частичных функций распределения. Поэтому можно реализовать альтернативный подход к описанию перехода из переохлаждённой жидкости в стекло именно на основе полной системы уравнений ОЦ, содержащей бесконечный ряд неприводимых диаграмм.

Проблемы, стоящие на этом пути, заключаются в том, что заменить бесконечный ряд неприводимых диаграмм простыми аналитическими функциями, можно только оставаясь в рамках локальных взаимодействий, а вычисление даже первой неприводимой диаграммы, учитывающей нелокальные взаимодействия, вызывает вычислительные сложности [4]. Соответственно остается **актуальной задачей** разработка способа аппроксимации всего ряда неприводимых диаграмм, что позволит провести частичный учёт нелокальных взаимодействий в физике жидкостей и стекол.

В качестве внешнего поля, определяющего ближний порядок и локальную плотность молекулярной системы, в данной работе рассматривается поле с бесконечно высоким потенциалом отталкивания, что соответствует жидкости, граничащей с твердой поверхностью. Предлагается метод решения полной системы уравнений Орнштейна-Цернике, основанный на аппроксимации всего ряда неприводимых диаграмм, в отличие от существующих подходов, в которых рассматриваются лишь диаграммы определенного порядка. Достоинством такого подхода является возможность его обобщения для вычисления структурных характеристик стекол, получаемых при быстром охлаждении расплава. Такое обобщение позволит расширить область применимости репличной теории стеклообразного

состояния, первоначально сформулированной для описания перехода переохлаждённой жидкости в идеальное стекло.

Объект и предмет исследования

Объектом исследования в диссертации являются классические жидкости. Предметом исследования – структурные характеристики граничных слоев жидкости.

Цель работы

Целью данной работы является разработка метода вычисления структурных и термодинамических характеристик жидкостей и их граничных слоев с учетом нелокальных взаимодействий. Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Вычисление первой неприводимой диаграммы в уравнении Орнштейна-Цернике для пространственно-однородной жидкости.
2. Определение суммы бесконечного ряда неприводимых диаграмм в уравнении для одночастичной функции распределения в виде функции-поправки.
3. Решение уравнения для одночастичной функции распределения граничных слоев жидкости.
4. Расчет термодинамических характеристик граничных слоев жидкостей с учетом вклада неприводимых диаграмм.

Методы исследования

Исследования, выполненные в диссертации, основаны на теории частичных функций распределения классической статистической физики жидкостей. Основным инструментом выступает метод интегральных уравнений, в первую очередь – система уравнений Орнштейна-Цернике для одночастичной и двухчастичной функций распределения. В работе

применялись как аналитические, так и численные методы решения уравнений. В частности, уравнение для одночастичной функции распределения в граничных слоях жидкости преобразуется в линейное интегральное уравнение Фредгольма второго рода, для которого получено аналитическое решение. В свою очередь, для вычисления суммы бесконечного ряда неприводимых диаграмм, которая в явном виде учитывает нелокальные межмолекулярные взаимодействия, применяются преобразования Фурье для численного решения линейного интегрального уравнения Вольтерра первого рода.

Достоверность полученных результатов и адекватность предложенных подходов проверялась путем сравнения вычисленных термодинамических характеристик с известными данными численного моделирования (методы молекулярной динамики) и результатами других аппроксимаций.

Научная новизна

Учёт нелокальных взаимодействий в приближённых интегральных уравнениях физики жидкостей требует последовательного прямого вычисления неприводимых диаграмм, каждая из которых не сводится к интегралам типа свёртки. Такой подход является практически нереализуемым.

Нами предложена обобщённая аппроксимация Перкуса-Йевики для граничных слоёв жидкостей. Тем самым, вычисление вклада неприводимых диаграмм и одночастичной функции распределения сводится к последовательному решению линейных интегральных уравнений Фредгольма второго рода и Вольтерра первого рода.

Такая аппроксимация является принципиально новой в статистической физике жидкостей так как в явном виде учитывает влияние нелокальных эффектов в граничных слоях жидкостей, в отличие от существующих аппроксимаций, созданных для пространственно-однородных жидкостей.

Научная и практическая значимость

Результаты данной диссертации могут быть положены в основу для разработки микроскопической теории структурных характеристик жидкостей, их граничных слоёв и стёкол на основе полной системы интегральных уравнений для частичных функций распределения.

В настоящее время в классической статистической физике при вычислении структурных характеристик вещества сформировались два подхода: строгий подход к решению приближённой задачи и приближённый подход к решению строго сформулированной задачи.

Для описания структурных характеристик объёмных жидкостей (вдали от ограничивающей поверхности и в отсутствие внешних полей) мы используем приближённый подход к решению строго сформулированной задачи – интегральное уравнение Орнштейна-Цернике с бесконечным рядом неприводимых диаграмм, формально учитывающих все нелокальные взаимодействия. Приближение заключается в том, что мы рассматриваем только первую неприводимую диаграмму, тем самым только частично учитывая нелокальные взаимодействия.

Для описания структурных характеристик граничных слоёв жидкостей мы используем строгий подход к решению приближённой задачи на основе приближённого модифицированного синглетного уравнения. В качестве внешнего силового поля рассматривается бесконечно высокая потенциальная стенка, что соответствует жидкости в контакте с твёрдой идеально гладкой поверхностью. Тем не менее, такая идеализированная модель позволяет впервые получить принципиально новый результат – вычислить вклад всех неприводимых диаграмм в одночастичную функцию распределения.

Одночастичная функция распределения позволяет вычислить химический потенциал молекулярной системы и как следствие другие термодинамические параметры. Обычно эти параметры вычисляются либо по уравнению состояния, либо по сжимаемости через приближенные решения

для прямой и парной корреляционных функций, что приводит к термодинамической несогласованности. Кроме того, для определения термодинамических параметров недостаточно лишь решения уравнения Орнштейна-Цернике для пространственно-неоднородной жидкости. Требуется совместное решение двух уравнений для двухчастичной и одночастичной функций распределения. В данной работе предложено представление прямой корреляционной функции как суммы прямой корреляционной функции, получаемой из аналитического решения в приближении Перкуса-Йевики в модели твердых сфер и функции-поправки, учитывающей вклад неприводимых диаграмм в уравнении ОЦ. Функция-поправка при этом также компенсирует неполноту вклада неприводимых диаграмм в уравнении для двухчастичной функции распределения. Таким образом, в нашем подходе химический потенциал вычисляется напрямую с помощью вышеописанной прямой корреляционной функции и в результате устраняется проблема термодинамического согласования, которая переносится в плоскость точности вычисления химического потенциала.

На этом значении рассматриваемого в работе случая модельной твёрдой идеально гладкой поверхности не ограничивается. В качестве дальнейшего шага, по аналогии можно задать более реалистичный потенциал внешнего силового поля в системе уравнений ОЦ для одночастичной функции распределения и парной корреляционной функции, описывающих уже локальную микроструктуру стекла.

В качестве практического значения работы, отметим, что поверхностные слои диэлектриков, получаемые стеклованием переохлаждённых жидкостей, широко используются для передачи информации в оптических контактах в интегральных микросхемах. Поэтому предложенный в работе альтернативный подход к описанию перехода из переохлаждённой жидкости в стекло на основе полной системы уравнений Орнштейна-Цернике может быть применен для изучения структурных

характеристик поверхностных слоев диэлектриков. В свою очередь, задача изучения структурных характеристик поверхностных слоев диэлектриков связана с задачей перехода от объемных оптических волн к поверхностным волнам в тонких пленках диэлектриков, которая в свою очередь, продиктована необходимостью поиска новых материалов, обладающих меньшими омическими потерями чем металлы.

Положения, выносимые на защиту

1. Новый теоретический подход к вычислению структурных и термодинамических характеристик граничных слоев жидкости, основанный на обобщенной аппроксимации Перкуса-Йевики для граничных слоев жидкости и позволяющий в явном виде учесть вклад нелокальных межмолекулярных взаимодействий.

2. Метод вычисления суммы бесконечного ряда неприводимых диаграмм, которая аппроксимирована функцией-поправкой $S_{12}(r)$ к прямой корреляционной функции $D_{12}(r_{12})$. Задача сведена к решению линейного интегрального уравнения Вольтерра первого рода, для которого найдено численное решение методом преобразования Фурье.

3. Аналитическое решение линейного интегрального уравнения Фредгольма второго рода для одночастичной корреляционной функции граничного слоя жидкости в обобщенном приближении Перкуса-Йевики для системы твердых сфер.

4. Вычисление термодинамических параметров напрямую через химический потенциал, что переносит проблему термодинамического согласования, присущую всем известным приближениям, в проблему точности вычисления химического потенциала.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов, полученных в ходе работы, обусловлена адекватным использованием математического аппарата интегральных уравнений для частичных функций распределения и совпадением полученных значений термодинамических величин с известными из литературы результатами численного моделирования и аппроксимаций.

Личный вклад автора

Основные результаты получены лично самим автором, либо при его непосредственном участии. Автор принимал участие в выводе аналитических выражений для одночастичной функции распределения и прямой корреляционной функции. Численные решения получены автором самостоятельно. Автору принадлежит разработка программного кода для численного решения уравнения Вольтерра первого рода. Анализ и интерпретация результатов осуществлялись совместно с научным руководителем.

Апробация работы

Основные результаты и выводы, приведенные в диссертационной работе, докладывались на следующих научных мероприятиях:

VIII Международная конференция “Лазерные, плазменные исследования и технологии” ЛаПлаз-2022. 22 марта – 25 марта 2022 г., г. Москва;

IX Международная конференция “Лазерные, плазменные исследования и технологии” ЛаПлаз-2023. 28 марта – 31 марта 2023 г., г. Москва;

XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023». 10 апреля – 21 апреля 2023 г., г. Москва;

XIX Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике (LLPh-2023). 03 июля – 08 июля 2023 г., г. Иркутск;

X Международная конференция “Лазерные, плазменные исследования и технологии” ЛаПлаз-2024. 26 марта – 29 марта 2024 г., г. Москва;

Объединенный семинар Лаборатории физики монокристаллов ИГХ СО РАН, кафедры общей и экспериментальной физики ИГУ и ИФ ИЛФ СО РАН. 21 ноября 2024 г., г. Иркутск;

XI Международная конференция “Лазерные, плазменные исследования и технологии” ЛаПлаз-2025. 27 января – 31 января 2025 г., г. Москва;

IV международная конференция “Стекло: наука и практика” GlasSP2025. 13 – 17 октября 2025 г., г. Санкт-Петербург;

Семинар кафедры статистической физики физического факультета СПбГУ. 16 октября 2025 г., г. Санкт-Петербург;

XII Международная конференция “Лазерные, плазменные исследования и технологии” ЛаПлаз-2026. 02 – 06 февраля 2026 г., г. Москва;

Общеинститутский семинар Института физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина Российской академии наук (ИФВД РАН). 17 марта 2026 г., г. Москва;

Семинар Теоретического отдела им. Л.М. Бибермана Объединенного института высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН). 19 марта 2026 г., г. Москва.

Публикации

Основные результаты по теме диссертации опубликованы в 10 работах, 4 из которых в научных изданиях, включенных в международные реферативные базы данных Scopus и Web of Science, 6 – в сборниках трудов конференций.

Статьи в журналах, индексируемых Web of science или Scopus:

1. Agrafonov Y. V. Percus–Yevick Approximation for the Direct Correlation Function of the Boundary Layers of Liquids / Y. V. Agrafonov, I. S. Petrushin, D. V Khalaimov et al. // *Physics of Atomic Nuclei*. – 2025. – Т. 88, №. 9. – С. 1658-1664.
2. Agrafonov Y. V. Nonlocal Effects of Intermolecular Interaction in Boundary Layers of Liquids / Y. V. Agrafonov, I. S. Petrushin, D. V Khalaimov et al. // *Physics of Atomic Nuclei*. – 2024. – Т. 87, №. 10. – С. 1444-1448.
3. Agrafonov Y. V. Singlet Equations for the One-Particle Distribution Function of Surface Layers in Liquids / Y. V. Agrafonov, I. S. Petrushin, D. V Khalaimov et al. // *Physics of Atomic Nuclei*. – 2023. – Т. 86, №. 9. – С. 2064-2067.
4. Agrafonov Y. V. Long-Range Correlations in the Surface Layers of Liquids / Y. V. Agrafonov, I. S. Petrushin, D. V Khalaimov // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2022. – Т. 86, №. 7. – С. 820-822.

Иные публикации, в том числе в сборниках трудов конференций:

5. Аграфонов Ю. В. Интегральное уравнение Фредгольма второго рода для одночастичной функции распределения физики поверхностных явлений / Ю. В. Аграфонов, И. С. Петрушин, Д. В. Халаимов // *Лазерные, плазменные исследования и технологии. Лаплаз-2022: Сборник научных трудов VII Международной конференции, Москва, 22–25 марта 2022 года.* – Москва: Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ". – 2022. – С. 192
6. Аграфонов Ю. В. Модификация синглетного уравнения для одночастичной функции распределения жидкости в контакте с твердой поверхностью / Ю. В. Аграфонов, И. С. Петрушин, Д. В. Халаимов и др. // *Лазерные, плазменные исследования и технологии*

- ЛаПлаз-2023: Сборник научных трудов IX Международной конференции, Москва, 28–31 марта 2023 года. – Москва: Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ". – 2023. – С. 190.
7. Аграфонов Ю. В. Структура тонких граничных слоев жидкости вблизи твердой поверхности / Ю. В. Аграфонов, И. С. Петрушин, Д. В. Халаимов и др. // Материалы XIX Международной молодежной конференции по люминесценции и лазерной физике, Иркутск, 03–07 июля 2023 года. – Иркутск: Иркутский государственный университет. – 2023. – С. 16
 8. Аграфонов Ю. В. Синглетное уравнение физики жидкостей. Учёт неприводимых диаграмм / Ю. В. Аграфонов, И. С. Петрушин, Д. В. Халаимов и др. // Лазерные, плазменные исследования и технологии ЛаПлаз-2024: Сборник научных трудов X Международной конференции, Москва, 26–29 марта 2024 года. – Москва: Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ". – 2024. – С. 228.
 9. Аграфонов Ю. В. Аппроксимация Перкуса-Йефика прямой корреляционной функции граничных слоёв жидкостей / Ю. В. Аграфонов, И. С. Петрушин, Д. В. Халаимов и др. // Лазерные, плазменные исследования и технологии - ЛаПлаз-2025 : Сборник научных трудов XI Международной конференции, Москва, 29–31 января 2025 года. – Москва: Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ". – 2025. – С. 167.
 10. Аграфонов Ю. В. Переход расплав-стекло в различных версиях статистической физики жидкостей / Ю. В. Аграфонов, И. С. Петрушин, Д. В. Халаимов и др. // Лазерные, плазменные исследования и технологии - ЛаПлаз-2026 : Сборник научных трудов XII Международной конференции, Москва, 02–06 февраля 2026 года.

– Москва: Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ". – 2026. – С. 232.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы. Общий объем диссертации составляет 92 страницы, включая 10 рисунков, 2 таблицы. Список цитируемой литературы состоит из 45 наименований.

Краткое содержание диссертации

Во введении обоснована актуальность темы исследования, связанная с недостатками существующих теоретических моделей в физике жидкостей, которые не учитывают нелокальные межмолекулярные взаимодействия. Сформулирована цель работы — разработка способа вычисления структурных и термодинамических характеристик жидкостей и их граничных слоев с учетом вклада неприводимых диаграмм.

В первой главе дан обзор современных представлений статистической физики жидкостей и стекол. Рассмотрены основы метода интегральных уравнений, в частности цепочка уравнений БГКИ и уравнение Орнштейна-Цернике. Проанализированы распространенные аппроксимации (Перкуса-Йевики, гиперцепное, Мартынова-Саркисова) и методы численного эксперимента. Сформулирована ключевая проблема, связанная с невозможностью прямого вычисления бесконечного ряда неприводимых диаграмм (бридж-функционалов) в существующих подходах.

Во второй главе в качестве примера пространственно-неоднородных систем рассматривается модельная система твердых сфер. Предложен новый подход к описанию граничных слоев жидкости, основанный на обобщении синглетного приближения и аппроксимации Перкуса-Йевики в уравнении для одночастичной функции распределения. Показано, что при таком подходе

задача вычисления суммы бесконечного ряда неприводимых диаграмм сводится к последовательному решению двух линейных интегральных уравнений: Фредгольма второго рода и Вольтерра первого рода.

В третьей главе приводится аналитическое решение линейного интегрального уравнения Фредгольма второго рода, описывающего одночастичную корреляционную функцию граничного слоя. На основе полученного решения вычислены термодинамические характеристики — адсорбция и локальная плотность. Проведено сравнение результатов с данными численных экспериментов (методом молекулярной динамики), которое показало хорошее согласование и подтвердило, что учет нелокальных взаимодействий повышает точность расчетов.

В четвертой главе изложен метод вычисления поправки к прямой корреляционной функции, представляющей собой аппроксимацию неприводимых диаграмм. Задача сведена к решению линейного интегрального уравнения Вольтерра первого рода, для которого найдено решение методом Фурье. Разработанный подход позволяет вычислять термодинамические величины через химический потенциал, что устраняет проблему термодинамической несогласованности, присущую другим приближенным методам.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

ГЛАВА 1. СТРУКТУРНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖИДКОСТЕЙ И СТЕКОЛ

1.1 Современные представления статистической физики жидкостей и стекол

Фундаментом статистической физики равновесных систем служит концепция представления макроскопического тела в виде ансамбля, состоящего из бесконечного множества тождественных подсистем, микроскопическая однородность которых обеспечивается идентичностью межмолекулярных взаимодействий. Закономерности распределения таких подсистем по их возможным состояниям описываются распределением Гиббса, которое, в свою очередь, является прямым следствием эргодической гипотезы, постулирующей эквивалентность усреднения по времени и усреднения по ансамблю. Распределение Гиббса позволяет вычислять средние значения физических величин либо посредством статистического интеграла, либо через аппарат частичных функций распределения, которые определяют вероятность одновременного обнаружения частиц в определенных пространственных координатах [5]. Реализация этого распределения для изучения свойств газообразных и жидких систем достигнута благодаря развитию двух подходов: методу интегральных уравнений и методов численного эксперимента (молекулярной динамики и Монте-Карло). Оба метода сводят задачу к управляемому числу переменных: интегральные уравнения связывают свойства системы и функции распределения более низкого порядка (прежде всего, одно- и двухчастичной), а численные эксперименты моделируют систему конечного размера (число частиц $\sim 100-1000$) с граничными условиями, аппроксимируя термодинамический предел. Методы Монте-Карло рассматривают в фазовом пространстве микросостояния системы и позволяют проводить усреднение динамических

величин, зависящих от координат фазового пространства, в соответствии с каноническим распределением. Методы молекулярной динамики в свою очередь позволяют проводить необходимое усреднение вдоль траектории движения молекул в соответствии с уравнениями классической механики. В совокупности это позволяет исследовать неравновесные состояния, в частности аморфные состояния.

Эволюцию методов интегральных уравнений статистической физики классических жидкостей условно можно разделить на несколько этапов. Первый этап приходится на 30-50-е годы прошлого века, когда были сформулированы системы точных интегро-дифференциальных уравнений для частичных функций распределения. Этот этап связан с именами Боголюбова, Ивона, Кирквуда, Грина [6-9]. На втором этапе (60-80-е годы) были получены различные приближённые интегральные уравнения для парной функции распределения, в которых нелокальные взаимодействия не учитывались [10]. Формально эти уравнения содержат нелокальные взаимодействия в виде бесконечного ряда неприводимых диаграмм. Однако фактическая реализация всё равно сводится к решению приближённых интегральных уравнений. Третий этап ознаменован смещением интереса от разработки методов решения уравнений для частичных функций распределения применительно к собственно физике жидкостей, к описанию стеклообразного состояния макроскопических тел. В этих исследованиях интенсивное развитие получили два направления. Первое направление трактует стеклование как множество квазиравновесных фазовых переходов первого рода из жидкого состояния в различные случайные аморфные состояния [11]. Второе направление – репличная теория стекольного состояния – фокусируется не на кинетике перехода, а на описании неэргодического стекольного состояния как такового [12-16]. Нужно отметить, что как описание перехода из жидкого состояния в стеклообразное, так и репличная теория стекольного состояния основываются

на основе существующих решений приближённых интегральных уравнений, не учитывающих нелокальные взаимодействия.

Несмотря на значительный прогресс, достигнутый к концу прошлого века в реализации вышеописанных методов и кажущуюся полноту, и достаточность этих методов для адекватного исследования свойств жидкостей, остается целый ряд нерешенных вопросов при рассмотрении классических жидкостей в конкретных ситуациях, например при фазовых переходах, критических явлениях и т.п. Например, даже для простейшей модельной системы — жидкости в приближении твёрдых сфер — остаются открытыми вопросы о механизмах её кристаллизации, формируемой при этом структуре, а также о существовании метастабильных состояний [17]. Ключевая проблема заключается в ограниченности и недостаточной теоретической обоснованности приближенных интегральных уравнений, таких как Перкуса-Йевики (ПЙ, PY), гиперцепного (ГПЦ, HNC), Мартынова-Саркисова (МС, MS), широко применяемых для расчета структурных и термодинамических свойств [18]. Ограниченность и связанная с этим недостаточная точность и предсказательная сила для количественного, а во многих случаях и качественного описания жидкостей, особенно за пределами области умеренных плотностей и температур, связана с тем фактом, что эти приближенные уравнения, имея корни в точной, но нереализуемой цепочке уравнений Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона (ББГКИ) не учитывают ряд неприводимых диаграмм, в явном виде входящих в уравнения Орнштейна-Цернике (ОЦ) для частичных функций распределения [19]. Ядра уравнения ОЦ являются бесконечными рядами нелокальных бридж-функционалов от парной функции распределения, что обусловлено изменением плотности в окрестности произвольным образом выделенных двух частиц, т.е. эквивалентно учёту нелокальных взаимодействий. Прямое решение таких уравнений практически неосуществимо, так как каждый из нелокальных бридж-функционалов не сводится к выражениям типа свёртка [20].

Традиционно эту проблему обходят заменой нелокального бридж-функционала каким-либо простым аналитическим выражением для локальной бридж-функции, связывающей между собой прямую и парную корреляционную функцию. В результате чего получаются приближённые интегральные уравнения. Тем не менее ни в одном из приближённых уравнений не производится учёт нелокальных взаимодействий. Более того, в настоящее время отсутствуют ясные теоретические представления о возможности явного суммирования всего бесконечного ряда неприводимых диаграмм без замены бридж-функционалов на бридж-функции. Таким образом, в литературе отсутствуют сведения о решении уравнений ОЦ с непосредственным вычислением неприводимых диаграмм [1].

Особую сложность представляет описание метастабильных состояний, для которых эргодическая гипотеза не выполняется. Хаотическое расположение частиц приводит к локальной микроскопической неоднородности, характерной, например для аморфного (стеклообразного) состояния. Одним из наиболее перспективных теоретических подходов к описанию процессов стеклования, предложенных в работах [21], является теория хаотического фазового перехода первого рода (Random First Order Transition – RFOT). Эта теория, заимствуя концепции и математический аппарат из физики спиновых стекол, предлагает термодинамическую основу для рассмотрения резкого замедления динамики в переохлажденных жидкостях.

Центральная идея теории RFOT заключается в специфическом рассмотрении ландшафта свободной энергии переохлажденной жидкости. Предполагается, что при понижении температуры ниже некоторого порогового значения, этот ландшафт характеризуется появлением экспоненциально большого числа локальных минимумов [22]. Эти минимумы, называемые метастабильными состояниями, соответствуют различным аморфным, но механически устойчивым упаковкам частиц. Система, попав в

один из таких минимумов, может оставаться в нем в течение длительного времени, совершая лишь малые колебания около положения равновесия. Количество доступных метастабильных состояний N при заданной температуре является ключевой характеристикой системы. В термодинамическом пределе ($N \rightarrow \infty$) оно растет экспоненциально с размером системы $N \sim e^{N \Sigma T}$. Величина ΣT , имеющая размерность энтропии на одну частицу, называется конфигурационной энтропией и количественно описывает степень вырожденности аморфных состояний. При дальнейшем охлаждении жидкости конфигурационная энтропия монотонно уменьшается, что отражает сокращение числа доступных метастабильных состояний. В теории RFOT постулируется существование критической температуры Каузмана [23] при которой конфигурационная энтропия обращается в ноль. При температуре меньше температуры Каузмана система оказывается “запертой” в одном из нескольких аморфных состояний. Этот переход при температуре Каузмана и рассматривается теорией как идеальный фазовый переход жидкость-стекло.

Математический аппарат для описания системы с огромным числом метастабильных состояний был заимствован из теории спиновых стекол и основан на методе реплик [24]. В этом подходе рассматривается не одна, а m идентичных копий (реплик) исходной системы. Между частицами разных реплик вводится слабое взаимодействие, параметры которого подбираются так, чтобы заставить все реплики “сконденсировать” в одно и то же метастабильное состояние. Затем проводится аналитическое продолжение к нецелым значениям m и вычисляется предел $m \rightarrow 1$ для получения свойств исходной системы. Параметром для стекольного перехода служит “перекрытие” (overlap) между конфигурациями разных реплик. Он количественно характеризует степень их схожести [25]. В жидкой фазе, где реплики не скоррелированы, среднее значение перекрытия равно нулю. В стеклообразной фазе, когда все реплики “заморожены” в одном и том же

состоянии, перекрытие становится ненулевым, что и рассматривается как нарушение эргодичности и появление аморфного состояния.

Теория RFOT, являясь, по своей природе, модельной, рассматривает большое количество метастабильных состояний и является строго справедливой только в пределе $N \rightarrow \infty$ и поэтому требует проверки в реалистичных системах. Для этого используются как численные эксперименты, так и аналитические методы, включая метод интегральных уравнений. Численное моделирование (МД и МК) подтверждает предсказания RFOT, однако требует изощренных методик и введения кинетических ограничений, которые не являются центральным элементом теории [15]. Метод интегральных уравнений в свою очередь, во-первых, может применяться лишь для систем, состоящих из небольшого числа реплик, во-вторых, что самое важное, основан на приближенных интегральных уравнениях, использующих аппроксимации, либо их комбинации, исходя из условий термодинамического согласования [26]. Тем не менее, ни одна из аппроксимаций не учитывает нелокальные взаимодействия.

Отдельно отметим, что в вышеописанной теории стекольного состояния необходимо дополнительно рассматривать некоторое внешнее поле, которое фиксирует атомы в определённых точках пространства. Параметры этого внешнего поля подбираются так, чтобы размер области взаимодействия был меньше, чем среднее расстояние между соседними атомами в переохлаждённой жидкости. Однако внешнее поле естественным образом входит в уравнения Орнштейна-Цернике для частичных функций распределения. Поэтому можно реализовать альтернативный подход к описанию перехода из переохлаждённой жидкости в стекло именно на основе уравнений ОЦ. Таким образом, метод учета нелокальных взаимодействий, разработанный и опробованный на модельных задачах, может быть адаптирован для реалистичных потенциалов и обобщен для применения в том числе, в рамках теории стеклования.

1.2 Метод интегральных уравнений. Цепочка уравнений Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона для частичных функций распределения

Для описания неидеальных газов в области предельно малых плотностей вычисление средних значений физических величин может быть выполнено посредством разложения конфигурационной статистической суммы в ряд по степеням плотности, что позволяет определить термодинамические функции системы [1]. Однако при переходе к более высоким плотностям сходимости рядов разложения достичь невозможно. Данная проблема устраняется с помощью использования аппарата частичных функций распределения, которые играют главную роль в равновесной теории жидкостей. Вместо вычисления N -частичного конфигурационного интеграла в методе частичных функций распределения рассматривается вероятность группировок двух, трех и более частиц. Такой подход не только предоставляет информацию о термодинамических свойствах системы, эквивалентную той, что можно было бы извлечь из статистического интеграла, но и, что более важно, открывает прямой путь к исследованию ее микроскопической молекулярной структуры.

Исторически, основа для введения одночастичной и двухчастичной функций распределения, обозначаемых как $g_1(r_1)$ и $g_2(r_2)$, была заложена в теории рассеяния света и рентгеновских лучей в жидкостях. В рамках этих теорий радиальная функция распределения (РФР) $g(r)$, являющаяся частным случаем двухчастичной функции распределения для изотропных систем, возникает естественным образом. Это связано с тем, что экспериментально измеряемая интенсивность рассеянного излучения напрямую связана с Фурье-образом РФР, поскольку причиной самого рассеяния служат флуктуации локальной плотности в жидкости [27]. Поэтому РФР становится экспериментально измеримой величиной. Аналогично частичные функции

распределения появляются в подавляющем большинстве термодинамических выражений, описывающих жидкую фазу вещества [10].

С физической точки зрения функции распределения определяются как вероятность обнаружения частицы 1 в момент времени t в некоем фазовом объеме 1, частицы 2 – в фазовом объеме 2 и т.д. [5]. Формально одночастичная функция распределения определяется в виде многократного интеграла от полной функции распределения Гиббса в координатном пространстве всех частиц системы, кроме первой частицы, двухчастичная – кроме первых двух частиц и т.д.:

$$g_1(r_1) = N \int F(r_1, r_2 \dots r_N) dr_2 \dots dr_N \quad (1.1)$$

где $F(r_1, r_2 \dots r_N)$ – распределение Гиббса:

$$\begin{aligned} F(r_1, r_2, r_3, \dots, r_i, \dots, r_{N-1}, r_N) = \\ = \frac{1}{Q_N} \exp\left\{ -\frac{1}{kT} \left[\sum_{i=1}^N \Phi_i(r_i) + \sum_{i,j} \Phi_{i,j}(|r_i - r_j|) \right] \right\} \end{aligned} \quad (1.2)$$

где Q_N – конфигурационный интеграл, k – коэффициент Больцмана, T – температура, $\Phi_i(r_i)$ – потенциальная энергия частицы в внешнем поле, $\Phi_{i,j}(|r_i - r_j|)$ – энергия межмолекулярного взаимодействия.

Функции распределения различных порядков связаны через фундаментальное рекуррентное соотношение, которое образует бесконечную иерархию уравнений:

$$g_h(r^h) = \frac{\rho}{N-h} \int g_{(h+1)}(r^{h+1}) d(r^{h+1}) \quad (1.3)$$

где ρ – плотность числа частиц в системе, N – число всех частиц в системе, g_h безразмерна и представляет собой вероятность найти подсистему из h частиц в конфигурации $(r_1, r_2, \dots r_h)$ [5]. Из соотношения (1.3) видно, что при попытке определить одну из функций распределения низшего порядка, необходимо оборвать цепочку этого соотношения, т.е. ввести замыкание. В связи с этим существуют два принципиальных подхода к такому замыканию –

суперпозиционная гипотеза Кирквуда [8] и соотношение Орнштейна-Цернике [28]. О методе интегральных уравнений ОЦ, будет сказано ниже, его цель – выразить прямую корреляцию между частицами через парный потенциал взаимодействия. Что касается суперпозиционной гипотезы Кирквуда, её суть заключается в выражении трехчастичной функции распределения через двухчастичную в виде замкнутого выражения:

$$g_3(r_1, r_2, r_3) = g_2(r_{12})g_2(r_{13})g_2(r_{23}) \quad (1.4)$$

т.е. трехчастичная функция распределения равна произведению двухчастичных. Для этого делается предположение о том, что в тройке частиц 1, 2 и 3 корреляция частиц 1 и 2 не зависит от частицы 3. Очевидно, что такое предположение справедливо только когда частицы равноудалены на достаточное расстояние друг от друга, как например в разреженном газе, либо когда одна частица значительно удалена от двух других. Суперпозиционное приближение заключается в том, что парные корреляции считаются независимыми от присутствия третьей частицы даже в сильновзаимодействующих системах, таких как плотные газы и жидкости. Такой подход приводит к интегро-дифференциальным уравнениям на двухчастичную функцию распределения, однако решение таких уравнений является, во-первых, сложной задачей, а во-вторых, эти уравнения оказались малоэффективными для адекватного описания жидких систем даже при малых плотностях [5].

Поэтому адекватным подходом является идея выразить связь между частичными функциями распределения и потенциалом парного взаимодействия, которую можно задать исходя из следующих соображений: Полная энергия группы h частиц равна следующему:

$$u(r_1, \dots, r_h) = \sum_{1 \leq i \leq h} \Phi(r_i) + \sum_{1 \leq i < j \leq h} \Phi(|r_i - r_j|) \quad (1.5)$$

где заданными параметрами являются потенциальная энергия частицы в внешнем поле $\Phi(r_i)$ и энергия межмолекулярного взаимодействия $\Phi(|r_i - r_j|)$. Тогда одночастичная функция распределения определяется как:

$$G_1 \equiv G_1(r_1) = \exp\left(\frac{-\Phi_1}{kT} + \omega_1\right) \quad (1.6)$$

где k – коэффициент Больцмана, T – температура, ω_1 – перенормированный потенциал, являющийся добавкой, учитывающей не только взаимодействие частиц между собой, но и взаимодействие через окружающую среду [29].

Двухчастичная функция распределения имеет вид:

$$G_2 \equiv G_{12}(r_1, r_2) = \exp\left(\frac{-\Phi_{12}}{kT} + \omega_{12}\right) \quad (1.7)$$

В таком рассмотрении в конце 40-х годов прошлого века была сформулирована цепочка уравнений Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона (ББГКИ) для частичных функций распределения:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial r_1} G_h(r_1, \dots, r_h) + \frac{1}{kT} \frac{\partial u(r_1, \dots, r_h)}{\partial r_1} G_h(r_1, \dots, r_h) \\ & + \frac{n}{kT} \int \frac{\partial \Phi(|r_1 - r_{h+1}|)}{\partial r_1} G_{h+1}(r_1, \dots, r_h, r_{h+1}) dr_{h+1} = 0 \end{aligned} \quad (1.8)$$

где $u(r_1, \dots, r_h)$ определяется соответственно (1.5), $n = \frac{N}{V} \sigma^3$ – численная (безразмерная) плотность, где N – число частиц, V – объем, занимаемый частицами, σ – характерный размер частицы.

Такая цепочка уравнений не может быть решена непосредственно из-за своей незамкнутости, однако, как было показано [30], цепочка ББГКИ может быть преобразована к точной системе интегральных уравнений для одночастичной и двухчастичной функций распределения – соотношению Орнштейна-Цернике.

1.3 Уравнение Орнштейна-Цернике для корреляционных функций. Неприводимые диаграммы

Процедура последовательного исключения функций распределения высших порядков из бесконечной иерархии уравнений БГКИ позволяет строго преобразовать её в замкнутую систему из двух интегральных уравнений Орнштейна-Цернике (ОЦ) [28]. Эта система вводит в рассмотрение прямые корреляционные функции $C_{ij}(r_i, r_j)$, $D_{ij}(r_i, r_j)$ и парную корреляционную функцию $h_{ij}(r_i, r_j)$ и таким образом разделяет корреляции между частицами на прямые и косвенные:

$$\begin{aligned}\omega_1 &= n \int G_2 D_{12} d(2) + \mu \\ h_{12} &= C_{12} + n \int G_3 C_{13} h_{23} d(3)\end{aligned}\tag{1.9}$$

где ω_1 – перенормированный потенциал, который учитывает не только взаимодействие частиц между собой, но и взаимодействие через окружающую среду; n – численная (безразмерная) плотность, которая изменяется в пределах $0 \leq n \leq 1$, что соответствует изменению концентрации от идеального газа до плотной жидкости, G_i – одночастичная функция распределения частицы i , μ – химический потенциал, показывающий изменение свободной энергии при изменении числа частиц в системе на единицу и который определяется граничным условием перехода к пространственно-однородной жидкости в отсутствие внешних полей [1]. Парная корреляционная функция h_{12} определяется как:

$$\begin{aligned}h_{12}(r_1, r_2) &= \exp\left[-\frac{\Phi_{12}(|r_1 - r_2|)}{kT} + \omega_{12}(r_1, r_2)\right] - 1 = \\ &= G_{12}(r_1, r_2) - 1\end{aligned}\tag{1.10}$$

В свою очередь, прямые корреляционные функции D_{ij} и C_{ij} содержат бесконечные функциональные ряды, состоящие из так называемых неприводимых диаграмм, или бридж-функционалов $A_{ij}(r_{ij})$, $B_{ij}(r_{ij})$:

$$\begin{aligned} D_{ij} &= h_{ij} - \omega_{ij} - \frac{1}{2}h_{ij}(\omega_{ij} + A_{ij}) \\ C_{ij} &= h_{ij} - \omega_{ij} + B_{ij} \end{aligned} \quad (1.11)$$

где $A_{ij}(r_{ij})$ связана с $B_{ij}(r_{ij})$ следующим образом:

$$\begin{aligned} A_{ij}(r_{ij}) &= \frac{1}{3}B_{ij}(r_{ij}) + \frac{1}{6} \text{diag}_1 - \frac{1}{12} \text{diag}_2 \\ B_{ij}(r_{ij}) &= \frac{1}{2} \text{diag}_3 + \frac{1}{2} \text{diag}_4 + \frac{1}{2} \text{diag}_5 + \frac{1}{2} \text{diag}_6 + \frac{1}{2} \text{diag}_7 + \dots \end{aligned} \quad (1.12)$$

Бридж-функционалы в методе интегральных уравнений статистической физики по существу являются аналогом диаграмм Майера в теории неидеальных газов. Отличие в том, что разложение происходит по степеням парной корреляционной функции h . Весовые коэффициенты в (1.12) являются числовыми коэффициентами разложения степенного ряда. Диаграммы называются неприводимыми так как их не представляется возможным свести к выражению типа свёртка, то есть прямое и обратное Фурье-преобразование не применимо. Каждая такая диаграмма является многомерным интегралом, линии обозначают умножение подынтегрального выражения на $h_{ij}(r_{ij})$, черные точки – умножение на nG_i с одновременным интегрированием по соответствующей координате $d\vec{r}_i$. Порядок диаграммы определяется следующим образом – количество линий минус количество черных точек. Белые точки определяют зависимость диаграмм от текущих координат r_{ij} [4].

Таким образом, величина каждого бридж-функционала определяется не только расстоянием между двумя частицами r_{ij} , но и полной конфигурацией частиц в их окрестности. Интегрирование по внутренним координатам $d\vec{r}_i$ физически означает учёт влияния флуктуаций локальной плотности вокруг пары частиц 1 и 2, что является проявлением нелокальных эффектов.

В практических расчетах для решения конкретных задач точные выражения для бридж-функционалов аппроксимируют, заменяя их более простыми локальными бридж-функциями. Это равносильно тому, что в бесконечных рядах диаграмм сохраняются лишь те группы слагаемых, которые поддаются аналитическому суммированию, в то время как вклад остальных либо полностью игнорируется, либо учитывается лишь частично, например, через рассмотрение нескольких первых диаграмм. Несмотря на отсутствие строгого логического обоснования для такой замены, данный подход широко применяется в статистической физике и лежит в основе большинства приближенных интегральных уравнений для парной корреляционной функции $h(r)$ [31].

Для примера проведем оценку первой и простейшей из неприводимых диаграмм в $B_{ij}(r_{ij})$ (1.12):

$$\begin{aligned}
 \begin{array}{c} \circ \\ \diagup \quad \diagdown \\ \bullet \\ \diagdown \quad \diagup \\ \circ \end{array} &= I(r_{12}) = \\
 &= n^2 \int \int d\vec{r}_{13} d\vec{r}_{14} h(r_{13})h(r_{23})h(r_{14})h(r_{24})h(r_{34})
 \end{aligned} \tag{1.13}$$

Хотя интегральное выражение (1.13) не является сверткой в математическом смысле, его можно вычислить, представив в виде ряда, каждый член которого поддается расчету в квадратурах. Для этого необходимо выполнить ряд последовательных математических преобразований. Первый шаг заключается в представлении парной корреляционной функции $h(r_{34})$ через её Фурье-компоненту h_χ с использованием обратного преобразования Фурье. После подстановки этого представления в исходное выражение (1.13) оно принимает вид:

$$\begin{aligned}
 I(r_{12}) &= \\
 &= n^2 \int \int d\vec{r}_{13} d\vec{r}_{14} h(r_{13})h(r_{23})h(r_{14})h(r_{24}) 4\pi \int_0^\infty \frac{\chi^2 d\chi}{(2\pi)^3} h_\chi \frac{\sin \chi r_{34}}{(\chi r_{34})}
 \end{aligned} \tag{1.14}$$

Для вычисления внутреннего интеграла по переменной χ используется теорема сложения для цилиндрических функций. Если направить ось z

декартовой системы координат вдоль вектора \vec{r}_{12} , соединяющего центры частиц 1 и 2, то выражение $\frac{\sin \chi r_{34}}{\chi r_{34}}$ можно разложить в ряд по полиномам

Лежандра:

$$\frac{\sin \chi r_{34}}{\chi r_{34}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) j_{\ell}(\chi r_{13}) j_{\ell}(\chi r_{14}) P_{\ell}(\cos \gamma) \quad (1.15)$$

$$P_{\ell}(\cos \gamma) = P_{\ell}(\cos \theta_{13}) P_{\ell}(\cos \theta_{14}) + 2 \sum_{m=1}^{\ell} \frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!} P_{\ell}^m(\cos \theta_{13}) P_{\ell}^m(\cos \theta_{14}) \cos m(\varphi_{13} - \varphi_{14}) \quad (1.16)$$

где θ_{13} , θ_{14} и φ_{13} , φ_{14} – полярные и азимутальные углы, задающие ориентацию векторов \vec{r}_{13} и \vec{r}_{14} соответственно; $P_{\ell}(\cos \gamma)$ – полиномы Лежандра, $P_{\ell}^m(\cos \theta_{ij})$ – присоединенные полиномы Лежандра.

Ключевым моментом является то, что при последующем интегрировании по азимутальным углам φ_{13} и φ_{14} , слагаемые, содержащие присоединенные полиномы Лежандра (т.е. слагаемые с $m \geq 1$), обращаются в ноль. Это значительно упрощает выражение для $I(r_{12})$:

$$I(r_{12}) = 4\pi n^2 \int_0^{\infty} \frac{\chi^2 d\chi}{(2\pi)^3} h_{\chi} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) [I_{\ell}(r_{12}, \chi)]^2 \quad (1.17)$$

$$I_{\ell}(r_{12}, \chi) = \int d\vec{r}_{13} h(r_{13}) h(r_{23}) j_{\ell}(\chi r_{13}) P_{\ell}(\cos \theta_{13}) \quad (1.18)$$

Для вычисления интеграла (1.18) применяется аналогичный подход: парная корреляционная функция $h(r_{23})$ также выражается через свой Фурье-образ:

$$I_{\ell}(r_{12}, \chi) = 4\pi \int_0^{\infty} \frac{k^2 dk}{(2\pi)^3} \int d\vec{r}_{13} h(r_{13}) \frac{\sin kr_{23}}{kr_{23}} j_{\ell}(\chi r_{13}) P_{\ell}(\cos \theta_{13}) \quad (1.19)$$

Повторное применение теоремы сложения для цилиндрических функций и выполнение интегрирования по угловым переменным приводят к следующему результату:

$$I_{\ell}(r_{12}, \chi) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} k^2 dk h_k j_{\ell}(kr_{12}) \int_0^{\infty} r_{13}^2 h(r_{13}) j_{\ell}(\chi r_{13}) j_{\ell}(kr_{13}) \quad (1.20)$$

Далее, изменив порядок интегрирования и выразив Фурье-образ h_χ через парную корреляционную функцию с помощью прямого преобразования, можно привести выражение (1.20) к более удобной форме:

$$I_\ell(r_{12}, \chi) = 2\pi \int_0^\infty r_{13}^2 dr_{13} h(r_{13}) j_\ell(\chi r_{13}) K_\ell(r_{12}, r_{13}) \quad (1.21)$$

$$K_\ell(r_{12}, r_{13}) = \frac{1}{r_{12} r_{13}} \int_{|r_{12}-r_{13}|}^{r_{12}+r_{13}} r dr h(r) P_\ell\left(\frac{r_{12}^2 + r_{13}^2 - r^2}{2r_{12}r_{13}}\right) \quad (1.22)$$

Таким образом, получаем окончательное выражение для первой неприводимой диаграммы:

$$I(r_{12}) = \pi^2 n^2 \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) \int_0^\infty r_{13}^2 dr_{13} h(r_{13}) K_\ell(r_{12}, r_{13}) * \int_0^\infty R^2 dR h(R) K_\ell(r_{12}, R) K_\ell(r_{13}, R) \quad (1.23)$$

где $K_\ell(r_{12}, R)$:

$$K_\ell(r, R) = \frac{1}{rR} \int_{|r-R|}^{r+R} \tau d\tau h(\tau) P_\ell\left(\frac{r^2 + R^2 - \tau^2}{2rR}\right) \quad (1.24)$$

И в итоге прямая корреляционная функция определяется как:

$$C(r_{12}) = h(r_{12}) - \omega(r_{12}) + \frac{1}{2} I(r_{12}) \quad (1.25)$$

Детально рассмотренный математический аппарат для вычисления первой неприводимой диаграммы иллюстрирует общую идеологию, лежащую в основе различных аппроксимаций. Поскольку точное суммирование всего бесконечного ряда диаграмм невозможно, выдвигаются гипотезы о наиболее значимом вкладе различных типов диаграмм. Например, предполагается, что некоторые диаграммы могут взаимно компенсировать друг друга, или что одна конкретная диаграмма (или их класс) вносит доминирующий вклад. Эти физические предположения и приводят к различным видам замыканий для уравнения Орнштейна-Цернике для различных видов потенциалов. В том числе существуют специальные замыкания, сконструированные для

конкретных потенциалов, вид бридж-функций в которых, однако, задается эмпирически.

1.4 Пространственно-однородные системы. Аппроксимации для частичных функций распределения

Особый интерес в статистической физике жидкостей представляют пространственно-однородные и изотропные системы, такие как объемные жидкости, находящиеся вдали от каких-либо поверхностей и в отсутствие внешних полей, так как для таких систем уравнения ОЦ (1.9) значительно упрощаются: уравнение для одночастичной функции распределения сводится к выражению для избыточного химического потенциала μ :

$$\mu = -n \int_V D_{12}(r_{12}) d\vec{r}_{12} \quad (1.26)$$

Такой переход отражает смену симметрии системы с аксиальной, характерной для приповерхностных слоев, на сферическую, присущую объёмной жидкости. В свою очередь, уравнение для парной корреляционной функции, которая в таких условиях зависит исключительно от межчастичного расстояния, принимает следующую форму:

$$h(r_{12}) = C_{12}(r_{12}) + n \int_V C_{12}(r_{13}) h(r_{23}) d\vec{r}_{13} \quad (1.27)$$

С помощью этого уравнения можно определить не только термодинамические, но и структурные характеристики жидкости. Как можно заметить, это одно уравнение с двумя неизвестными функциями – h и C . Помимо этого, поскольку в прямую корреляционную функцию C входят бридж-функционалы, то, как уже говорилось ранее, в рядах неприводимых диаграмм в существующих подходах оставляют только те слагаемые, которые поддаются суммированию – вводится аппроксимация, т.е. бридж-функционал заменяется локальной бридж-функцией. В результате получается связь между прямой C и парной h корреляционными функциями, т.е. замыкание, которое сводит уравнение

Орнштейна-Цернике к приближенным нелинейным интегральным уравнениям, которые решаются численно. Оценка погрешности численного решения таких уравнений обычно проводится путем сравнения с данными численного эксперимента (Монте-Карло или молекулярная динамика). Наиболее известными из приближенных уравнений (часто называемых просто аппроксимациями) являются гиперцепное (ГПЦ, HNC), Перкуса-Йевики (ПЙ, PJ), Мартынова-Саркисова (МС, MS) и Роджерса-Янга (РЯ, RJ) [32-35].

После определения из приближенного интегрального уравнения функций распределения, как уже говорилось ранее, с их помощью могут быть рассчитаны термодинамические величины, рассмотрим выражения [4] для получения некоторых из них:

Полная внутренняя энергия системы может быть записана в виде:

$$E = \frac{3}{2}NkT + \frac{nN}{2} \int_0^{\infty} \Phi(r)g_2(r, n)4\pi r^2 dr \quad (1.28)$$

где $\Phi(r)$ – энергия частицы, находящейся в точке r , во внешнем поле, $g_2(r, n)$ – двухчастичная функция распределения.

Уравнение состояния, в соответствии с теоремой о вириале может быть записано как:

$$Z^{vir} = 1 - \frac{n}{6kT} \int_0^{\infty} r g(r) \frac{d\Phi(r)}{dr} 4\pi r^2 dr \quad (1.29)$$

А изотермическая сжимаемость χ как:

$$\begin{aligned} \chi = kT \left(\frac{\partial n}{\partial P} \right)_T &= \frac{k}{k^{id}} = 1 + 4\pi n \int_0^{\infty} h(r)r^2 dr \\ &= (1 - 4\pi n \int_0^{\infty} C(r)r^2 dr)^{-1} \end{aligned} \quad (1.30)$$

где $k^{id} = \frac{1}{nkT}$ – изотермическая сжимаемость для идеальной жидкости.

Теплоемкость при постоянном объеме:

$$\frac{C_V}{kN} - \frac{3}{2} = 2\pi n \int_0^{\infty} \frac{\Phi(r)}{\theta} g(r) \left(\frac{\Phi(r)}{\theta} + \theta \frac{\partial \omega}{\partial \theta} \right) r^2 dr \quad (1.31)$$

где $\theta = kT$. Соответственно, например давление, может быть получено двумя разными способами – через уравнение состояния, т.е. через теорему о вириале, или же через уравнение для сжимаемости, путем интегрирования по плотности. Проблема применения аппроксимаций заключается в том, что термодинамические величины, вычисленные разными способами в таких приближениях – через уравнение состояния, через сжимаемость или через внутреннюю энергию, не совпадают, что требует введения дополнительного термодинамического согласования, которое может не иметь строгого теоретического обоснования.

Рассмотрим более подробно аппроксимации, а именно, вводимые в них локальные бридж-функции. В гиперцепном уравнении [32], достаточно часто используемом по сравнению с другими приближениями, бридж-функционал приравнивается к нулю: $B(r) = 0$. В таком случае в ряде неприводимых диаграмм преобладают дальнедействующие члены, чем и объясняются хорошие результаты, полученные для дальнедействующих потенциалов в гиперцепном приближении.

Аппроксимация Мартынова-Саркисова основана на рассмотрении первой неприводимой диаграммы (1.13) в разложении (1.12). Делается предположение [17] о том, что в (1.13) наибольший вклад в диаграмму вносит значение $h(r_{34}) = -1$, в результате чего уравнение (1.23) принимает вид:

$$\begin{aligned}
 I^{(0)}(r_{12}) &= -4\pi^2 n^2 \int_0^\infty r_{13}^2 dr_{13} h(r_{13}) K_0(r_{12}, r_{13}) * \\
 &\quad * \int_0^\infty R^2 dR h(R) K_0(r_{12}, R) = \\
 &= -[2\pi n \int_0^\infty r_{13}^2 dr_{13} h(r_{13}) K_0(r_{12}, r_{13})]^2 = \\
 &= -[n \int_V d\vec{r}_{13} h(r_{13}) h(r_{23})]^2
 \end{aligned} \tag{1.32}$$

В свою очередь из уравнения для парной корреляционной функции (1.27) и уравнения для прямой корреляционной функции (1.25) следует:

$$n \int_V d\vec{r}_{13} h(r_{13})h(r_{23}) = \omega(r_{12}) + \left(-\frac{1}{2}I(r_{12}) + n \int_V [\omega(r_{13}) - \frac{1}{2}I(r_{13})]h(r_{23})d(\vec{r}_{13})) \approx \omega_{12} \quad (1.33)$$

где учтено, что выражение в скобках имеет более высокий порядок малости по сравнению с первым слагаемым. Таким образом, получается аппроксимация Мартынова-Саркисова:

$$\frac{1}{2}I^{(0)}(r_{12}) = -\frac{1}{2}[2\pi n \int_0^\infty r_{13}^2 dr_{13} h(r_{13})h(r_{23})]^2 = -\frac{1}{2}\omega^2(r_{12}) \quad (1.34)$$

Также широко используется приближение Перкуса-Йевики [33], в котором локальная бридж-функция определяется как:

$$B(r) = -\sum_{k=2}^{\infty} \frac{1}{k!} \omega^k = -(e^\omega - 1 - \omega) \quad (1.35)$$

Аппроксимация ПЙ является обобщением аппроксимации МС с учетом следующих членов ряда в разложении экспоненты по степеням ω . При применении замыкания ПЙ в модельной системе твердых сфер, характерная для других приближений экспоненциальная нелинейность уступает место более слабой, кубической нелинейности. Таким образом возникает возможность получить аналитическое решение для прямой корреляционной функции, что является большим достоинством и подробным образом будет рассмотрено в следующих главах. Для других замыканий аналитического решения нелинейных интегральных уравнений не существует.

Помимо прочих, широкое распространение получило приближение Роджерса-Янга [34], которое строится на основе линейной комбинации гиперцепного замыкания и ПЙ. Весовые коэффициенты этой комбинации подбираются таким образом, чтобы обеспечить выполнение условия термодинамического согласования, то есть тождественности значений, полученных по уравнению состояния (1.29) и по сжимаемости (1.30):

$$B(r) = \ln \left[1 + \frac{\exp(l(r)\omega)}{l(r)} \right] - \omega \quad (1.36)$$

где $l(r) = 1 - \exp(-\alpha r)$ – функция, содержащая самосогласующийся параметр α . Поэтому приближения, основанные на таком принципе, называются самосогласованными. Как можно заметить, при предельном переходе к близким расстояниям $r = 0$, замыкание превращается в замыкание Перкуса-Йефика (1.35). При переходе к дальним расстояниям $r = \infty$, замыкание переходит в гиперцепное. Поэтому замыкание Роджерса-Янга обладает преимуществами замыкания ПЙ на малых расстояниях и преимуществами ГПЦ при больших расстояниях. Альтернативный вариант развития самосогласованных приближений базируется на гипотезе об универсальности формы бридж-функционалов для различных межмолекулярных потенциалов. Эта концепция предполагает, что бридж-функция, с высокой точностью определённая для одного эталонного потенциала, может быть с соответствующим масштабированием использована для описания систем с другими видами взаимодействий. В качестве исходной системы выбирается модельная система твердых сфер, хорошо изученная как в методах численных экспериментов, так и в интегральных уравнениях. Исходя из этого было сформулировано модифицированное гиперцепное приближение (МННС, МГПЦ) [35], где при $\alpha = 1$ замыкание сводится к гиперцепному, а при $\alpha = 2$ замыкание приводится к замыканию Мартынова-Саркисова (1.34) [36].

Накопленный опыт численных расчетов показывает, что ни одно из упомянутых замыканий не является универсально точным. Выбор наиболее адекватного приближения диктуется конкретными физическими условиями: видом потенциала межмолекулярного взаимодействия, а также температурой и плотностью системы. Так, для потенциалов, характеризующихся сильным отталкиванием на малых расстояниях, как, например, в модели твердых сфер, приближение Перкуса-Йефика обеспечивает более точное согласие с данными численных экспериментов, чем гиперцепное приближение. Однако существенным недостатком решения Перкуса-Йефика для системы твердых

сфер является то, что оно формально допускает существование физически нереализуемых состояний с плотностями, превосходящими плотность гексагональной плотной упаковки. Приближение Мартынова-Саркисова, в свою очередь, лишено этого недостатка и для отталкивательных потенциалов дает решения, которые остаются физически осмысленными во всей области существования жидкой фазы, вплоть до линии кристаллизации [37]. В области низких температур и умеренных плотностей, при рассмотрении более реалистичных потенциалов, включающих притягивающую часть, аппроксимации Мартынова-Саркисова и гиперцепное демонстрируют сопоставимую точность, превосходящую результаты, получаемые с помощью уравнения Перкуса-Йефика. При этом подходы, основанные на принципе самосогласования, сталкиваются с трудностями применительно к системам сложнее простых жидкостей, поскольку требуют тщательного подбора и варьирования значительного числа параметров.

Таким образом, отсутствуют строгие и однозначные физические критерии для априорного выбора наилучшего приближения. Фундаментальным ограничением всех перечисленных аппроксимаций является замена нелокальных по своей природе бридж-функционалов на локальные бридж-функции, что приводит к потере информации о сложных многочастичных корреляциях и делает невозможным точное описание систем, где нелокальные эффекты играют определяющую роль, в частности, метастабильных состояний и фазовых переходов.

1.5 Численные эксперименты

Теоретические подходы, основанные на аппроксимациях локальных бридж-функций для интегральных уравнений, сталкиваются с принципиальными трудностями при описании систем с существенными нелокальными эффектами, метастабильных состояний (например,

переохлажденных жидкостей) и динамики стеклования. Численные эксперименты представляют собой инструмент для:

1. Проверки применимости приближенных интегральных уравнений различных физических системах;
2. Для прямого моделирования процессов, в которых аналитические подходы недостаточно развиты (неравновесные процессы, стеклование);
3. Проверки и развития принципиально новых концепций, таких как RFOT;
4. Для разработки принципиально новых вычислительных методов на основе нейросетевых подходов.

Необходимо отметить, что основной поток публикаций сосредоточен на конкретных результатах для конкретных систем и разработке конкретных решений [1], а не концептуальных исследованиях.

1.5.1 Численное решение приближенных интегральных уравнений

Численное решение приближенных интегральных уравнений, вытекающих из уравнения Орнштейна-Цернике, представляет собой сложную вычислительную задачу, обусловленную нелинейностью, интегральной природой уравнений и необходимостью самосогласованного определения корреляционных функций. Основным объектом расчета является парная корреляционная функция, связанная с прямой корреляционной функцией через выбранное замыкание и само уравнение ОЦ.

Для пространственно-однородных изотропных систем уравнение ОЦ наиболее эффективно решается с помощью преобразования Фурье в виде свертки:

$$\hat{h}(k) = \hat{c}(k) + \rho \hat{h}(k) \hat{c}(k) \quad (1.37)$$

где $\hat{h}(k)$ и $\hat{c}(k)$ – Фурье-образы парной и прямой корреляционных функций. Ключевой особенностью, затрудняющей вычисление, является то, что замыкающее соотношение

$$c(r) = F(h(r), \rho, u(r)) \quad (1.38)$$

где $u(r)$ – потенциал парного взаимодействия, задано в координатном пространстве и является нелинейным функционалом от $h(r)$. Стандартный итерационный метод решения (метод последовательных приближений) состоит в следующем:

1. Задается начальное приближение для прямой или парной корреляционной функции.
2. Вычисляется Фурье-образ текущего приближения.
3. По уравнению ОЦ в k -пространстве находится новое приближение для Фурье-образа парной корреляционной функции.
4. Обратным Фурье-преобразованием получается следующее итерационное значение $h^{(n+1)}(r)$.
5. Используя замыкающее соотношение и найденное $h^{(n+1)}(r)$, вычисляется новое приближение для прямой корреляционной функции $c^{(n+1)}(r)$.
6. Процесс повторяется до достижения сходимости, контролируемой по норме разности на дискретной сетке по r .

Сходимость итерационного процесса сильно зависит от выбора начального приближения и термодинамических параметров системы (плотности ρ , температуры T). Вблизи фазовых переходов, при высоких плотностях или для потенциалов с глубокой притягивающей ямой сходимость может ухудшаться или пропадать, требуя более сложных методов (метод Ньютона, методы продолжения по параметру). Дискретизация координатного пространства требует тщательного выбора для минимизации ошибок дискретизации и усечения. Полученные таким образом прямые и парные корреляционные функции используются для расчета термодинамических свойств либо через уравнение состояния (1.29), через сжимаемость (1.30), либо с помощью избыточной свободной энергии. Полученные разным способом величины, сравниваются между собой, на основе этого сравнения и делается

вывод о точности и применимости конкретной аппроксимации для исследуемых плотности и температуры [18].

1.5.2 Методы молекулярной динамики и Монте-Карло

Методы численного эксперимента молекулярной динамики (МД) и Монте-Карло (МК) предоставляют данные для проверки точности приближенных интегральных уравнений, а также используются для изучения систем, в которых применимость аналитических подходов ограничена (неравновесные процессы, метастабильные состояния, стеклование) [38]. В основе молекулярной динамики лежит численное интегрирование уравнений движения Ньютона (или Ланжевена) для ансамбля N частиц, взаимодействующих через заданный парный потенциал $u(r_{ij})$:

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = - \sum_{j \neq i} \nabla_i u(r_{ij}) \quad (1.39)$$

Интегрирование осуществляется такими алгоритмами как алгоритм Верле [39], с малым шагом по времени, обеспечивающим сохранение полной энергии или позволяющим контролировать температуру или давление. После достижения равновесия производится усреднение вдоль траектории. Радиальная функция распределения $g(r)$ вычисляется как:

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{(\delta |r_{ij}| - r)}{4\pi r^2} \right\rangle \quad (1.40)$$

Нужно отметить, что в наших вычислениях используется двухчастичная функция распределения (в случае объемной жидкости), которая связана с приведенный выше радиальной функцией распределения соотношением $G_{12}(r) = r^2 g(r)$.

Метод Монте-Карло, в отличие от МД, оперирует не с динамикой, а с конфигурациями системы в фазовом пространстве. Последовательность конфигураций генерируется по правилам, обеспечивающим сходимость к

равновесному распределению (каноническому, большому каноническому и др.). Основная операция – пробное перемещение (сдвиг) случайно выбранной частицы на малый вектор δr – алгоритм Метрополиса [40]. Изменение энергии системы ΔU вследствие перемещения вычисляется только по взаимодействиям перемещаемой частицы с остальными. Для расчета радиальной функции распределения усреднение ведется по конфигурациям, сохраненным после достижения равновесия. Основным преимуществом метода Монте-Карло является возможность работы в ансамблях с переменным числом частиц и часто более эффективное достижение равновесия в плотных системах.

Оба метода сталкиваются с ограничениями в виде конечного размера системы (N) и наличия статистических ошибок, которые могут быть уменьшены увеличением времени усреднения, либо увеличением числа конфигураций, и то, и другое ведет к увеличению вычислительных затрат. Для процесса стеклования прямое моделирование методами Монте-Карло или молекулярной динамики крайне затруднено из-за экспоненциального роста времени релаксации при глубоком переохлаждении жидкости.

Термодинамические величины (энергия, давление) вычисляются непосредственно как средние по ансамблю. Внутренняя энергия:

$$U = \left\langle \sum_{i < j} u(r_{ij}) \right\rangle + \frac{3}{2} NkT \quad (1.41)$$

Давление:

$$P = \rho kT + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i < j} r_{ij} F_{ij} \right\rangle \quad (1.42)$$

Сравнением полученных значений радиальной функции распределения и термодинамических величин с результатами решения приближенных интегральных уравнений также производится оценка применимости аппроксимаций для тех или иных систем.

1.5.3 Применение нейросетей для решения интегральных уравнений и ускорения моделирования

Попытки использования нейронных сетей в контексте интегральных уравнений статистической физики жидкостей и стекол находятся на начальной стадии развития, но демонстрируют значительный потенциал, особенно в преодолении вычислительных барьеров, связанных с нелокальными бридж-функционалами и моделированием стекол. В настоящее время развиваются следующие основные направления применения нейросетей [41]:

Формулировка замыкания для уравнения ОЦ – традиционные аппроксимации (ПЙ, ГПЦ, МС) заменяются глубокой нейронной сетью, обученной предсказывать прямую корреляционную функцию $C(r)$ на основе парной корреляционной функции $h(r)$, плотности ρ , температуры T и вида потенциала $u(r)$. Нейросеть обучается на обширных наборах данных, полученных методами молекулярной динамики и Монте-Карло для различных наборов потенциалов и термодинамических состояний. После этого, обученная нейросеть может использоваться внутри стандартной итерационной схемы решения интегральных уравнений на шаге вычисления нового значения прямой корреляционной функции через парную. Главная цель применения – более точно учесть вклад неприводимых диаграмм в нелокальных бридж-функционалах, особенно для метастабильных состояний и для стекол.

Параметризация бридж-функционала – нейросеть обучается предсказывать значение локальной бридж-функции на основе локального окружения или глобального состояния системы. В дальнейшем это может быть интегрировано в схему решения обобщенных интегральных уравнений.

Предсказание свойств стекол: нейросети, обученные на наборах структур аморфных материалов, используются для предсказания их

термодинамических (энергия, энтропия) и механических (упругость, вязкость) свойств, минуя явное моделирование динамики.

При потенциальных преимуществах применения нейросетей в виде универсальности (одна нейросеть для разных потенциалов) и потенциально высокой точности вычисления, существуют и сложности, такие как: необходимость больших обучающих наборов, проблема гарантии физической осмысленности предсказаний и их интерпретируемость, а также огромная вычислительная стоимость – обучение больших моделей требует огромных вычислительных ресурсов.

Нейросети могут использоваться в рамках теории реплик и хаотического фазового перехода первого рода для идентификации метастабильных состояний в конфигурационном пространстве переохлажденной жидкости по данным экспериментов молекулярной динамики или Монте-Карло, помогая оценивать конфигурационную энтропию и внутренние параметры теории RFOT. Несмотря на перспективность, применение нейросетевых технологий в этой области пока является экспериментальным и требует тщательной проверки в сравнении с традиционными методами и оценки физических ограничений.

1.6 Выводы к главе 1

Развитие классических методов интегральных уравнений статистической физики жидкостей – уравнений ББГКИ и уравнений Орнштейна-Цернике, а также численных подходов – методов молекулярной динамики и Монте-Карло, обеспечивает фундамент для описания локальной структуры равновесных жидкостей. Однако для неравновесных систем, а особенно для описания метастабильных состояний и фазовых переходов, существующие аппроксимации сталкиваются с принципиальными

ограничениями из-за замены нелокальных бридж-функционалов локальными функциями, в которых не учитывается нелокальные взаимодействия.

В свою очередь феноменологические модели стеклования, в том числе RFOT предлагают качественно понимание перехода жидкость-стекло, но не дают явной связи с микроскопическими параметрами, не описывают кинетику релаксационных процессов, не позволяют, что важно, описывать локальную плотность на границе стеклования и опираются на феноменологически сконструированные упрощенные интегральные уравнения, также не учитывающие нелокальные взаимодействия.

Соответственно, существует потребность в новом теоретическом подходе, учитывающем нелокальные взаимодействия и сочетающем в себе аналитический и численный подходы, в котором напрямую будет рассматриваться ряд неприводимых диаграмм в уравнении Орнштейна-Цернике.

ГЛАВА 2. ПРОСТРАНСТВЕННО-НЕОДНОРОДНЫЕ СИСТЕМЫ. ГРАНИЧНЫЕ СЛОИ ЖИДКОСТЕЙ

2.1 Молекулярная система твердых сфер

Анализ пространственно-неоднородных систем сопряжен со значительными математическими трудностями, обусловленными более сложной зависимостью корреляционных функций от координат частиц. Поэтому целесообразно ввести в рассмотрение упрощенное, но фундаментально важное модельное приближение для потенциала межмолекулярного взаимодействия в виде системы твердых сфер (hard sphere, HS). Эта модель описывает систему частиц, которые взаимодействуют посредством бесконечного отталкивания при контакте и не взаимодействуют на больших расстояниях. Потенциал твердых сфер является хорошей модельной системой, так как модель представляет собой предельное состояние жидкости при высокой плотности и при этом сохраняет свойства симметрии и структуры, характерные для реальной жидкости [5]. Кроме того, выбор потенциала твердых сфер в данной работе обусловлен в том числе тем, что отталкивательное короткодействующее взаимодействие на близких расстояниях определяет геометрическую упаковку при высокой плотности, а именно этот физический эффект модель твердых сфер позволяет явно выделить [10]. Также для этого вида потенциала существует большое количество данных численных экспериментов. С другой стороны, модельные задачи с потенциалом твердых сфер позволяют оценить погрешность теории и получить ряд новых результатов, которые можно применить в том числе для более реалистичных потенциалов.

Потенциал твердых сфер записывается в виде:

$$\Phi(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r \geq \sigma \end{cases} \quad (2.1)$$

где σ – характерный размер молекулы. Такой потенциал обладает следующими особенностями: зависимость полной внутренней энергии системы от температуры определяется исключительно кинетической энергией, в свою очередь термодинамические и структурные характеристики (и соответственно функции распределения) зависят только от одной переменной – коэффициента упаковки η (или же, безразмерная плотность), который выражается как:

$$\eta = \frac{\pi N}{6 V} \sigma^3 = \pi \frac{n}{6} \quad (2.2)$$

Диапазон η варьируется от 0 (идеальный газ) до 0.7405 (плотнейшая упаковка кристалла) [27]. При низких плотностях ($\eta < 0.494$) система существует в жидком состоянии, в этой области, применительно к случаю объемной системы (вдали от ограничивающей поверхности) частицы находятся в неупорядоченном состоянии, а система обладает жидкостной структурой с короткодействующим порядком. Также имеют место следующие соотношения Карнахана-Стерлинга (КС) [4, 42], полученные эмпирическим путем:

$$Z = \frac{P}{nkT} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (2.3)$$

$$\frac{\mu}{kT} = \frac{8\eta - 9\eta^2 + 3\eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (2.4)$$

$$\frac{1}{\chi} - 1 = \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^4} \quad (2.5)$$

где Z – уравнение состояния, μ – избыточный химический потенциал, χ – изотермическая сжимаемость. Эти соотношения точно определяют вышеперечисленные параметры на всех значениях плотности η вплоть до $\eta \sim 0.494$, что соответствует переходу жидкость – твердое тело.

При плотности $\eta \approx 0.494$ происходит фазовый переход первого рода из жидкости в твердое тело, который характеризуется плотностью кристаллизации $\eta \approx 0.494$, плотностью плавления $\eta \approx 0.545$ и областью

сосуществования $0.494 < \eta < 0.545$ [10]. В области сосуществования жидкая и кристаллическая фаза сосуществуют в равновесии. Кристаллическая фаза представляет собой гранецентрированную кубическую решетку, которая является наиболее плотноупакованной структурой для твердых сфер. При плотности $\eta > 0.545$ система полностью кристаллизуется, максимальная плотность упаковки для гранецентрированной кубической решетки составляет $\eta \approx 0.7405$, при приближении к которой давление системы резко возрастает. Также нужно отметить, что при быстром сжатии система может избежать кристаллизации и перейти в метастабильное стеклообразное состояние при плотности $\eta \approx 0.58 - 0.6$. В модели твердых сфер отсутствует газо-жидкостный фазовый переход и отсутствует как тройная точка, так и критическая точка [27].

Относительная простота модели – частицы взаимодействуют только через бесконечно жесткое отталкивание при контакте, функции распределения не зависят от температуры, позволяет проводить строгие аналитические расчеты в рамках того или иного приближения. В частности, в рамках модели твердых сфер существует точное аналитическое решение в приближении Перкуса-Йефика [5] для прямой корреляционной функции $C(r)$:

$$C(r) = \frac{-(1 + 2\eta)^2 + \left(1 + \frac{1}{2}\eta\right)^2 r - \frac{1}{2}\eta(1 + 2\eta)^2 r^3}{(1 - \eta)^4} \quad (2.6)$$

где η – безразмерная плотность (2.2), r – расстояние между центрами частиц. Для пространственно-неоднородных систем, в частности, граничных слоев жидкостей аналогичные приближения отсутствуют.

2.2 Синглетное приближение в уравнении для одночастичной функции распределения для граничных слоев жидкости

В качестве конкретного примера пространственно-неоднородной системы в работе рассматривается жидкость, находящаяся в контакте с

идеальной твердой и непроницаемой поверхностью. В такой системе симметрия пространства нарушается, что приводит к формированию граничных слоев с особой микроструктурой. Для теоретического описания этой структуры и последующего расчета термодинамических характеристик вещества достаточно знать одночастичную функцию распределения G_1 и парную корреляционную функцию $h_{12}(r_{12})$. На рисунке 1 показан переход от аксиальной симметрии вблизи поверхности к сферической симметрии вдали от поверхности и пояснения к функциям распределения: одночастичная функция распределения в такой системе зависит только от одной переменной – удаления частицы от поверхности z . Начало отсчета выбрано в центре частицы. Расстояние между центром частицы и упругой непроницаемой поверхностью в единицах характерного размера молекул σ равно $\frac{1}{2}$.

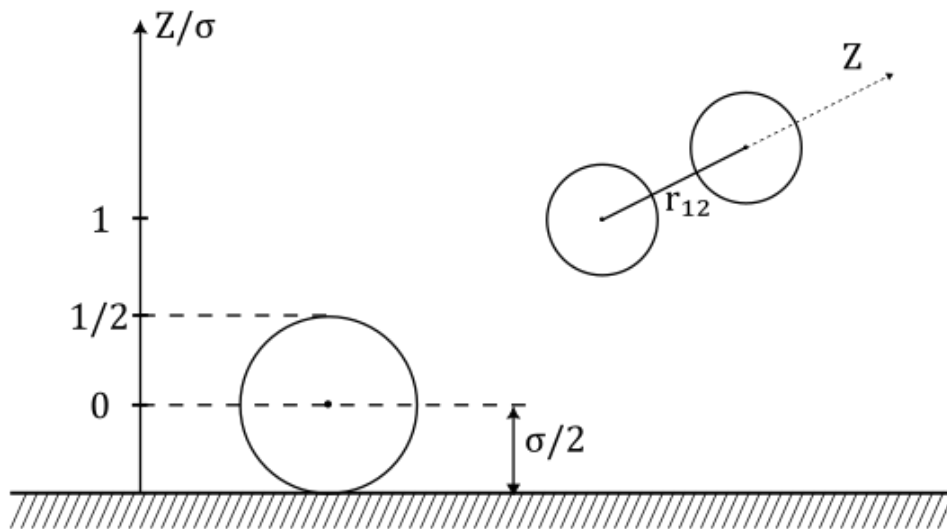


Рисунок 1 – Переход от аксиальной симметрии вблизи поверхности к сферической симметрии вдали от поверхности

В случае же двухчастичной функции распределения $G_{12}(r_1, r_2) = G_{12}(r_{12}, z_1, z_2)$, входящей в уравнение для $h_{12}(r_{12})$, в данной системе она зависит от трех переменных: расстояния между центрами частиц r_{12} и удаления каждой из них от поверхности z_1, z_2 . С точки зрения взаимодействия между частицами это означает, что выделенные две частицы взаимодействуют

не только через частицы окружающей среды, но и через те частицы, которые примыкают к этим двум выделенным частицам, то есть через окружение. В таком случае решение уравнения для такой функции является сложной вычислительной задачей.

Традиционный метод решения системы сложных интегральных соотношений предполагает замену – синглетное приближение, функций многих переменных $h_{12}(r_{12}, z_1, z_2)$, $C_{12}(r_{12}, z_1, z_2)$ функциями одной переменной r_{12} – граничными значениями вдали от поверхности $h_{12}^{(0)}(r_{12})$, $C_{12}^{(0)}(r_{12})$ [10]. Такая замена по своему физическому смыслу предполагает, что вблизи твердой поверхности изменяется лишь локальная плотность жидкости, но не её ближний порядок. Таким образом, парная корреляционная функция рассматривается для пространственно-однородной жидкости и определяется:

$$h_{12}^{(0)} = C_{12}^{(0)} + n \int C_{13}^{(0)} h_{23}^{(0)} d(3) \quad (2.7)$$

Поскольку для объемной жидкости, удаленной от границы, пространство является однородным и изотропным, обе корреляционные функции, прямая $C_{12}^{(0)}$ и парная $h_{12}^{(0)}$ обладают в таком случае сферической симметрией и зависят исключительно от расстояния r_{12} между центрами частиц. Выражение (2.7), проинтегрировав в сферической системе координат (ось z проходит в направлении вектора \vec{r}_{12}), можно записать в виде:

$$h_{12}^{(0)}(r_{12}) = C_{12}^{(0)}(r_{12}) + \frac{2\pi}{n} \int_0^\infty r_{13} dr_{13} C_{12}^{(0)}(r_{13}) \int_{|r_{12}-r_{13}|}^{r_{12}+r_{13}} r_{23} dr_{23} h_{12}^{(0)}(r_{23}) \quad (2.8)$$

Далее определим химический потенциал согласно выражению (1.26). Следует учесть, что прямая корреляционная функция $D_{12}(r_{12})$, фигурирующая в уравнении (1.26), описывает изменение локальной плотности в системе с аксиальной симметрией, то есть вблизи твердой ограничивающей поверхности. В то же время, в синглетном приближении рассматривается предельный переход к объемной жидкости вдали от твердой поверхности, т.е.

к пространству с сферической симметрией. Для корректного предельного перехода от одного пространству к другому в выражении (1.26) необходимо провести интегрирование по всему бесконечному пространству. Это удобно выполнить в цилиндрической системе координат, положив $r_{12}^2 = \rho_{12}^2 + z_{12}^2$:

$$\begin{aligned}
 \mu &= -2\pi n \int_{-\infty}^{+\infty} dz_2 \int_0^{+\infty} \rho_{12} d\rho_{12} D_{12}^{(0)}(r_{12}) = \\
 &= -2\pi n \int_{-\infty}^{+\infty} dz_2 \int_{|z_{12}|}^{+\infty} r_{12} dr_{12} D_{12}^{(0)}(r_{12}) = \\
 &= -2\pi n \left(\int_{z_1}^{\infty} dz \int_z^{+\infty} r_{12} dr_{12} D_{12}^{(0)}(r_{12}) \right. \\
 &\quad \left. + \int_0^{\infty} dz_2 \int_{|z_{12}|}^{+\infty} r_{12} dr_{12} D_{12}^{(0)}(r_{12}) \right)
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

Поскольку все существующие аппроксимации (1.34, 1.35) применяются для пространственно-однородных систем, как правило, в литературе не проводится различие между прямыми корреляционными функциями $C_{12}^{(0)}(r_{12})$ и $D_{12}^{(0)}(r_{12})$, которые в общем случае не тождественны. Такое допущение, хотя и является распространенной практикой, вносит в расчеты неконтролируемую методическую погрешность. Тем не менее, в уравнении (2.9) осуществляется замена $D_{12}^{(0)}(r_{12}) \rightarrow C_{12}^{(0)}(r_{12})$, в результате чего из первого уравнения в соотношении ОЦ (1.9) получается нелинейное интегральное уравнение для одночастичной функции распределения $G_1(z_1)$:

$$\begin{aligned}
 \omega_1(z_1) &= 2\pi n \int_0^{\infty} dz_2 (G_1(z_2) - 1) \int_{|z_{12}|}^{+\infty} r_{12} dr_{12} C_{12}^{(0)}(r_{12}) \\
 &\quad - 2\pi n \int_{z_1}^{\infty} dz \int_z^{+\infty} r_{12} dr_{12} C_{12}^{(0)}(r_{12})
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

В это уравнение входит прямая корреляционная функция, которая вычисляется на основе уравнения (2.7) и соответствующих замыканий (1.34, 1.35). В зависимости от вида замыкания между прямой и парной корреляционными функциями получаются различные прямые

корреляционные функции $C_{12}^{(0)}(r_{12})$ и соответственно различные по своему виду интегральные уравнения для одночастичной функции распределения.

2.3 Обобщенная аппроксимация Перкуса-Йефика для уравнения для одночастичной функции распределения

Как уже говорилось выше, традиционный метод решения системы сложных интегральных соотношений при рассмотрении пространственно-неоднородных систем предполагает замену (синглетное приближение) функций многих переменных $h_{12}(r_{12}, z_1, z_2)$, $C_{12}(r_{12}, z_1, z_2)$ функциями одной переменной r_{12} – граничными значениями вдали от поверхности $h_{12}^{(0)}(r_{12})$, $C_{12}^{(0)}(r_{12})$. Как правило, используются простые соотношения между ними, т.е. замыкания, например ПЙ. Далее в соотношении для одночастичной функции распределения $G_1(z_1)$ производят замену неизвестной прямой корреляционной функции $D_{12}(r_{12}, z_1, z_2)$ на известную функцию $C_{12}^{(0)}(r_{12})$. Обоснования такой замены нет; методическая погрешность, обусловленная заменой, неизвестна. Тем не менее, в результате получается нелинейное интегральное уравнение для функции $G_1(z_1)$.

В данной работе предлагается способ оценки прямой корреляционной функции $D_{12}(r_{12}, z_1, z_2)$. Оставаясь в рамках синглетного приближения, мы заменяем $D_{12}(r_{12}, z_1, z_2)$ её граничным значением $D_{12}^{(0)}(r_{12})$. В свою очередь полагаем это граничное значение равным:

$$D_{12}^{(0)}(r_{12}) = C_{12}^{(0)}(r_{12}) + S(r_{12}) \quad (2.11)$$

где:

$$S(r_{12}) = -\frac{1}{2}h_{12}(\omega_{12} + A_{12}) - B_{12} \quad (2.12)$$

поправка к прямой корреляционной функции, учитывающая через аппроксимацию неприводимых диаграмм, нелокальные взаимодействия.

Аппроксимация заключается в рассмотрении всего ряда неприводимых диаграмм A_{ij} и B_{ij} в уравнении ОЦ (1.11) таким образом, чтобы члены ряда взаимно компенсировали друг друга. Функция $D_{12}^{(0)}(r_{12})$ описывает ближний порядок в граничных слоях жидкости, функция $C_{12}^{(0)}(r_{12})$ – ближний порядок вдали от поверхности, а функция $S(r_{12})$ определяет отклонение ближнего порядка в граничных слоях по сравнению с объемным значением, и вычисляется на основе обобщенного замыкания Перкуса-Йевики. Таким образом мы в явном виде определяем функцию $D_{12}^{(0)}(r_{12})$ в уравнении ОЦ. Тем самым появляется возможность оценить методическую погрешность традиционного метода решения уравнения для одночастичной функции распределения $G_1(z_1)$.

В молекулярной пространственно-неоднородной системе твердых сфер, взаимодействующей с твердой поверхностью, одночастичная функция распределения имеет вид:

$$G_1(z_1) = e^{(\omega_1(z_1))} \quad (2.13)$$

Она определяет изменение локальной плотности в верхнем, $z_1 > 0$, полупространстве, нижнее, $z_1 < 0$, при этом недоступно для молекул. Оставаясь в рамках синглетного приближения, то есть подставляя граничное значение прямой корреляционной функции $D_{12}^{(0)}(r_{12})$ (2.11) в уравнение ОЦ (1.9) и интегрируя в цилиндрической системе координат, получаем нелинейное интегральное уравнение для одночастичной функции распределения $e^{\omega_1(z_1)}$:

$$\begin{aligned} \omega_1(z_1) - (2\pi n \int_0^\infty dz_2 (e^{\omega_1(z_2)} - 1) \int_{|z_{12}|}^\infty r_{12} dr_{12} C_{12}^{(0)}(r_{12}) \\ - 2\pi n \int_{z_1}^\infty dz \int_z^\infty r_{12} dr_{12} C_{12}^{(0)}(r_{12})) = W_{12}(z_1) \end{aligned} \quad (2.14)$$

Это уравнение представляет собой уравнение с двумя неизвестными функциями – искомым потенциалом $\omega_1(z_1)$ (через который выражается одночастичная функция распределения) и функцией $W_{12}(z_1)$:

$$W_{12}(z_1) = 2\pi n \int_0^\infty dz_2 (e^{\omega_1(z_2)} - 1) \int_{|z_{12}|}^\infty r_{12} dr_{12} S_{12}^{(0)}(r_{12}) - 2\pi n \int_{z_1}^\infty dz \int_z^\infty r_{12} dr_{12} S_{12}^{(0)}(r_{12}) \quad (2.15)$$

Функция $W_{12}(z_1)$ содержит в себе информацию о вкладе бесконечного ряда неприводимых диаграмм через заданную одночастичную функцию распределения $e^{\omega_1(z_1)}$. Для решения такой системы необходимо ввести замыкание, связывающее эти две величины. Мы предлагаем для этого обобщенное замыкание Перкуса-Йевики:

$$W_{12}(z_1) = \omega_1(z_1) - (e^{\omega_1(z_1)} - 1) \quad (2.16)$$

Такое замыкание переносит известную аппроксимацию ПЙ для бридж-функционала $B(r)$ в объемной жидкости (1.35) на функцию $W_{12}(z_1)$, характеризующую нелокальные эффекты в приповерхностном слое: $B_{12}^{(PY)}(r_{12}) \rightarrow W_{12}(z_1)$. Физическое основание для такого шага заключается в предположении, что функциональная связь между термическим потенциалом и вкладом, обусловленным сложными многочастичными корреляциями (неприводимыми диаграммами), сохраняет свою форму и при переходе от объемной фазы к пространственно-неоднородной. Ключевое преимущество аппроксимации (2.16) состоит в том, что она позволяет разделить исходную сложную задачу на два последовательных этапа. Подстановка (2.16) в (2.14) приводит к тому, что все нелинейные члены, содержащие $\omega_1(z_1)$, взаимно сокращаются. В результате мы получаем линейное интегральное уравнение Фредгольма второго рода, которое зависит только от одночастичной корреляционной функции $(e^{\omega_1(z_1)} - 1) = f(z_1) = G_1(z_1) - 1$:

$$\begin{aligned}
e^{\omega_1(z_1)} - 1 = & 2\pi n \int_0^\infty dz_2 (e^{\omega_1(z_2)} - 1) \int_{|z_{12}|}^\infty r_{12} dr_{12} C_{12}^{(0)}(r_{12}) \\
& - 2\pi n \int_{z_1}^\infty dz_{12} \int_{z_{12}}^\infty r_{12} dr_{12} C_{12}^{(0)}(r_{12})
\end{aligned} \tag{2.17}$$

где $e^{\omega_1(z_1)}$ является положительно определенной одночастичной функцией распределения (разница между двумя функциями – одночастичной корреляционной $f(z_1)$ и одночастичной функцией распределения $G_1(z_1)$ состоит в нормировке по оси ординат – на 0 и 1 соответственно). Внутренние интегралы в этом уравнении вычисляются на основе известного решения нелинейного интегрального уравнения для прямой корреляционной функции $C_{12}^{(0)}(r_{12})$. Таким образом, уравнение (2.17) позволяет вычислить одночастичную функцию распределения $G_1(z_1)$ молекулярной системы с аксиальной симметрией пространства через прямую корреляционную функцию $C_{12}^{(0)}(r_{12})$ молекулярной системы со сферической симметрией пространства. Далее, зная решение уравнения Фредгольма второго рода (2.17), можно найти решение линейного интегрального уравнения Вольтерра первого рода для суммы бесконечного ряда неприводимых диаграмм $S_{12}(r_{12})$ в обобщенной аппроксимации Перкуса-Йефика:

$$\begin{aligned}
& 2\pi n \int_0^\infty dz_2 (e^{\omega_1(z_2)} - 1) \int_{|z_{12}|}^\infty r_{12} dr_{12} S_{12}^{(0)}(r_{12}) \\
& - 2\pi n \int_{z_1}^\infty dz \int_z^\infty r_{12} dr_{12} S_{12}^{(0)}(r_{12}) = \omega_1(z_1) - (e^{\omega_1(z_1)} - 1)
\end{aligned} \tag{2.18}$$

Нужно отметить, что разложение экспоненты $e^{\omega_1(z_1)}$ по степеням ω_1 в уравнении (2.17) начинается с линейных членов, в свою очередь разложение правой части в обобщенной аппроксимации ПЙ (2.16) начинается с квадратичных членов. Данный факт свидетельствует о малом вкладе суммы бесконечного ряда неприводимых диаграмм в прямую корреляционную функцию (2.11), что и является обоснованием аппроксимации (2.16) для граничных слоёв жидкости.

В результате обобщенное замыкание ПЙ связывает между собой одночастичную функцию распределения $G_1(z_1)$ и функцию $S_{12}(r_{12})$, так как функция $C_{12}(r_{12})$ известна. Таким образом функция $G_1(z_1)$ удовлетворяет интегральному уравнению Фредгольма второго рода, а функция $S(r_{12})$ – интегральному уравнению Вольтерра первого рода.

Линейное интегральное уравнение Фредгольма второго рода (2.17), как будет показано нами в следующей главе, можно решить аналитически в приближении ПЙ для прямой корреляционной функции $C_{12}^{(0)}(r_{12})$. Для других аппроксимаций это уравнение необходимо решать численно.

2.4 Выводы к главе 2

В рамках молекулярной системы твердых сфер рассмотрены граничные слои жидкостей. Традиционный подход при решении интегральных уравнений для одночастичной и двухчастичной функций распределения заключается в замене прямой и парной корреляционных функций их граничными значениями вдали от поверхности. Это вносит неконтролируемую погрешность при расчетах, особенно для тонких граничных слоев, где локальная плотность и корреляции существенно отличаются от объемных.

В связи с этим предложена модификация синглетного приближения, вводящая поправку $S_{12}(r_{12})$ к прямой корреляционной функции $D_{12}(r_{12})$, что позволяет в явном виде учесть вклад неприводимых диаграмм (нелокальных взаимодействий) и оценить отклонение ближнего порядка в граничных слоях от объемного значения.

Разработана схема обобщенной аппроксимации Перкуса-Йевики, связывающая одночастичную функцию распределения $G_1(z_1)$ и функцию $S_{12}(r_{12})$ через линейное уравнение Фредгольма второго рода для функции $G_1(z_1)$, разрешимое аналитически для системы твердых сфер, и уравнение

Вольтерра первого рода для функции $S_{12}(r_{12})$. Предложенный подход позволяет более точно учесть нелокальные взаимодействия в граничных слоях жидкостей.

ГЛАВА 3. ОДНОЧАСТИЧНАЯ КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ФУНКЦИЯ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ ЖИДКОСТИ

3.1 Аналитическое решение уравнения для одночастичной корреляционной функции в приближении Перкуса-Йевики

Линейное интегральное уравнение Фредгольма второго рода для одночастичной функции распределения (2.17) можно записать в виде:

$$\begin{aligned} f(z_1) - 12\eta \int_0^\infty dz_2 f(z_2) \int_{|z_{12}|}^\infty r_{12} dr_{12} C_{12}^{(0)}(r_{12}) \\ = -12\eta \int_{z_1}^\infty dz_{12} \int_{z_{12}}^\infty r_{12} dr_{12} C_{12}^{(0)}(r_{12}) \end{aligned} \quad (3.1)$$

где $f(z_1) = (e^{\omega_1(z_1)} - 1)$ – одночастичная корреляционная функция, $(e^{\omega_1(z_1)}$ – одночастичная функция распределения) и $\eta = \pi n/6$ (2.2). В данное уравнение входит прямая корреляционная функция $C_{12}^{(0)}$ (2.6), имеющая аналитическое решение в приближении Перкуса-Йевики [5]:

$$C_{12}^{(0)}(r_{12}) = -\theta(1 - r_{12})(\alpha + \beta r_{12} + \gamma r_{12}^3) \quad (3.2)$$

где $\theta(1 - r_{12})$ – функция Хевисайда, параметры $\alpha = (2\eta + 1)^2/(\eta - 1)^4$, $\beta = -3\eta(2 + \eta)^2/2(\eta - 1)^4$, $\gamma = \eta(2\eta + 1)^2/2(\eta - 1)^4$ – коэффициенты, зависящие от плотности η .

Выполняя внутреннее интегрирование в (3.1), получаем:

$$\begin{aligned} f(z_1) + 12\eta \int_0^\infty dz_2 f(z_2) \theta(1 - |z_{12}|) \psi(|z_{12}|) = \\ = 12\eta \int_{z_1}^\infty dz_{12} \theta(1 - |z_{12}|) \psi(|z_{12}|) \end{aligned} \quad (3.3)$$

где функция $\psi|z_{12}|$:

$$\psi(|z_{12}|) = \int_{|z_{12}|}^\infty r_{12} dr_{12} (\alpha + \beta r_{12} + \gamma r_{12}^3), \quad \psi(1) = 0 \quad (3.4)$$

В результате функция $f(z_1)$ определена на двух интервалах:

$$f(z_1) = -12\eta \int_0^{1+z_1} dz_2 f(z_2) \psi(|z_1 - z_2|) + 12\eta \int_{z_1}^1 dz_2 \psi(z_2) \quad (3.5)$$

$$z_1 \leq 1$$

$$f(z_1) = -12\eta \int_{z_1-1}^{z_1+1} dz_2 f(z_2) \psi(|z_1 - z_2|) \quad z_1 \geq 1 \quad (3.6)$$

Непосредственным вычислением убеждаемся, что функция $f(z_1)$ и её первая производная $f^{(1)}(z_1)$ непрерывны в точке $z_1 = 1$:

$$f(1 - \varepsilon) = f(1 + \varepsilon), \quad f^{(1)}(1 - \varepsilon) = f^{(1)}(1 + \varepsilon) \quad (3.7)$$

Учитывая это условие непрерывности при дифференцировании уравнения для области $z_1 \geq 1$ (3.6) по переменной z_1 , удобно под знаком интеграла сделать замену переменных, что приводит к уравнению следующего вида для первой производной:

$$f^{(1)}(z_1) = -12\eta \int_{z_1-1}^{z_1+1} dz_2 f(z_2) \psi^{(1)}(|z_1 - z_2|) \quad z_1 \geq 1 \quad (3.8)$$

Таким образом, совместное решение уравнений (3.5) и (3.8) удовлетворяет условию непрерывности функции $f(z_1)$ и её первой производной в точке $z_1 = 1$ и позволяет найти решение на всем интервале $0 \leq z_1 < \infty$.

Решение уравнения, определяющее одночастичную корреляционную функцию в области $z_1 \geq 1$, можно представить в следующем виде, так как уравнение является однородным интегро-дифференциальным, т.е. позволяет общее решение:

$$f(z_1) = e^{-k_1 z_1} (A \sin k_2 z_1 + B \cos k_2 z_1) \quad z_1 \geq 1 \quad (3.9)$$

Подставим это решение в уравнение для первой производной (3.8):

$$f^{(1)}(z_1) = -k_1 e^{-k_1 z_1} (A \sin k_2 z_1 + B \cos k_2 z_1) + k_2 e^{-k_1 z_1} (A \cos k_2 z_1 - B \sin k_2 z_1) \quad z_1 \geq 1 \quad (3.10)$$

Это приводит к системе двух трансцендентных уравнений для определения волновых чисел (волновых векторов, строго говоря) k_1, k_2 , которые определяют декремент затухания и период осцилляций одночастичной корреляционной функции:

$$\begin{cases} k_1 = 24\eta \int_0^1 dx \psi^{(1)}(x) \operatorname{sh}(k_1 x) \cos(k_2 x) \\ k_2 = 24\eta \int_0^1 dx \psi^{(1)}(x) \operatorname{ch}(k_1 x) \sin(k_2 x) \end{cases} \quad (3.11)$$

где $\psi^{(1)}(x) = -x(\alpha + \beta x + \gamma(x^3))$ и начальное условие при $\eta \rightarrow 0$: $k_1=4.07$, $k_2=4.76$. Оставшиеся неизвестными амплитуды А и В находятся из условия непрерывности функции и ее первой производной в точке $z_1 = 1$, что приводит к соотношению для интервала $z_1 \geq 1$:

$$f(z_1) = e^{-k_1(z_1-1)} \left[\left(f^{(1)}(1) + k_1 f(1) \right) \frac{\sin k_2 (z_1 - 1)}{k_2} + f(1) \cos k_2 (z_1 - 1) \right] \quad (3.12)$$

$$f^{(1)}(z_1) = e^{-k_1(z_1-1)} \left[-\left(f^{(1)}(1) + k_1 f(1) \right) \frac{\sin k_2 (z_1 - 1)}{k_2} + f^{(1)}(1) \cos k_2 (z_1 - 1) \right]$$

На рисунке 2 приведен график значений волновых чисел k_1, k_2 при различных значениях плотности η :

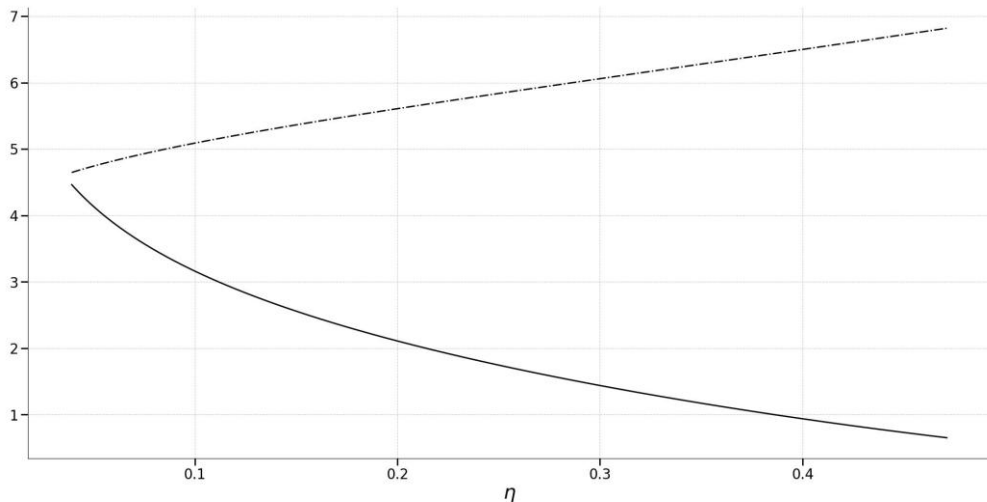


Рисунок 2 – Значения волновых чисел в зависимости от плотности η , в интервале $0.025 \leq \eta \leq 0.471$. Сплошная линия относится к k_1 , пунктирная линия с точками – k_2

Решение неоднородного уравнения, определяющего одночастичную корреляционную функцию в области $z_1 \leq 1$ (3.5), зависит от правой части, которая при интегрировании (3.4) является полиномом пятой степени по переменной z_1 :

$$\begin{aligned}\Psi(z) &= \Psi(0) + \frac{\Psi^{(2)}(0)}{2!} z^2 + \frac{\Psi^{(3)}(0)}{3!} z^3 + \frac{\Psi^{(5)}(0)}{5!} z^5 \\ \Psi(0) &= \frac{\alpha}{2} + \frac{\beta}{3} + \frac{\gamma}{5} \\ \Psi^{(2)}(0) &= -\alpha \\ \Psi^{(3)}(0) &= -2\beta \\ \Psi^{(5)}(0) &= -24\gamma \\ \Psi(1) &= 0\end{aligned}\tag{3.13}$$

Соответственно решение неоднородного уравнения на интервале $z_1 \leq 1$, с учетом непрерывности функции и ее первой производной в точке $z_1 = 1$, представляется в виде полинома по степеням $(1 - z_1)^{(m)}$:

$$f(z_1) = \sum_{m=0}^6 (-1)^m \frac{f^{(m)}(1)}{m!} (1 - z_1)^{(m)} \quad z_1 \leq 1 \tag{3.14}$$

$$f^{(1)}(z_1) = \sum_{m=0}^5 (-1)^m \frac{f^{(m+1)}(1)}{m!} (1 - z_1)^m \quad z_1 \leq 1 \tag{3.15}$$

Подстановка этого полинома (3.14) в исходное уравнение для области $z_1 \leq 1$ (3.5) приводит к системе линейных алгебраических уравнений для определения коэффициентов $f^{(m)}(1)$:

$$\begin{aligned}f(1) - 12\eta \sum_{m=0}^6 (-1)^m f^{(m)}(1) \left[\frac{\psi^{(1)}(1)}{(m+2)!} - \frac{\psi^{(2)}(1)}{(m+3)!} + \frac{\psi^{(3)}(1)}{(m+4)!} \right. \\ \left. - \frac{\psi^{(4)}(1)}{(m+5)!} + \frac{\psi^{(5)}(1)}{(m+6)!} \right] = -12\eta\alpha\end{aligned}\tag{3.16}$$

$$f^{(1)}(1) + 12\eta \sum_{m=0}^6 (-1)^m f^{(m)}(1) \left[\frac{\psi^{(1)}(1)}{(m+1)!} - \frac{\psi^{(2)}(1)}{(m+2)!} + \frac{\psi^{(3)}(1)}{(m+3)!} - \frac{\psi^{(4)}(1)}{(m+4)!} + \frac{\psi^{(5)}(1)}{(m+5)!} \right] = 12\eta\beta$$

$$f^{(2)}(1) + 12\eta \left[\psi^{(1)}(1) + \sum_{m=0}^6 (-1)^m f^{(m)}(1) \left(\frac{\psi^{(2)}(1)}{(m+1)!} - \frac{\psi^{(3)}(1)}{(m+2)!} + \frac{\psi^{(4)}(1)}{(m+3)!} - \frac{\psi^{(5)}(1)}{(m+4)!} \right) \right] = -12\eta\gamma$$

$$f^{(3)}(1) + 12\eta \left[\psi^{(2)}(1) + \sum_{m=0}^6 (-1)^m f^{(m)}(1) \left(\frac{\psi^{(3)}(1)}{(m+1)!} - \frac{\psi^{(4)}(1)}{(m+2)!} + \frac{\psi^{(5)}(1)}{(m+3)!} \right) \right] = 12\eta\Delta$$

$$f^{(4)}(1) + 12\eta [2f_0(1)\psi^{(3)}(0) + \psi^{(3)}(1) + \sum_{m=0}^6 (-1)^m f^{(m)}(1) \left[\frac{\psi^{(4)}(1)}{(m+1)!} - \frac{\psi^{(5)}(1)}{(m+2)!} \right]] = 0$$

$$f^{(5)}(1) + 12\eta [2f_0^{(1)}(1)\psi^{(3)}(0) + \psi^{(4)}(1) + \sum_{m=0}^6 (-1)^m f^{(m)}(1) \left[\frac{\psi^{(5)}(1)}{(m+1)!} \right]] = 0$$

$$f^{(6)}(1) + 12\eta [2f_0^{(2)}(1)\psi^{(3)}(0) + 2f_0(1)\psi^{(5)}(0) + \psi^{(5)}(1)] = 0$$

где параметры в правых частях определены следующим образом:

$$\alpha = \frac{1}{3!} [f(1)\psi^{(2)}(1) - f^{(1)}(1)\psi^{(1)}(1)] - \frac{1}{2!} f(1)\psi^{(1)}(1) \quad (3.17)$$

$$\beta = f(1)\psi^{(1)}(1) - \frac{1}{2!}[f(1)\psi^{(2)}(1) - f^{(1)}(1)\psi^{(1)}(1)]$$

$$\gamma = [\psi^{(2)}(1) - \psi^{(1)}(1)]f(1) - \psi^{(1)}(1)f^{(1)}(1)$$

$$\Delta = f^{(1)}(1)\psi^{(1)}(1) - f(1)\psi^{(2)}(1)$$

А производные ψ определены как:

$$\begin{aligned}\psi^{(1)}(1) &= -(\alpha + \beta + \gamma) \\ \psi^{(2)}(1) &= -(\alpha + 2\beta + 4\gamma) \\ \psi^{(3)}(1) &= -(2\beta + 12\gamma) \\ \psi^{(4)}(1) &= \psi^{(5)}(1) = -24\gamma\end{aligned}\tag{3.18}$$

Вычисление этих коэффициентов и их подстановка в ряд Тейлора определяет одночастичную корреляционную функцию в области $z_1 \leq 1$.

Таким образом выражения (3.12), (3.14) полностью определяют одночастичную корреляционную функцию $f(z_1)$ и её первую производную $f^{(1)}(z_1)$ на всем интервале $0 \leq z_1 < \infty$. Графики полученного решения для одночастичной корреляционной функции в зависимости от расстояния до ограничивающей поверхности z_1 , для девяти значений плотности η от 0.05 до 0.471, а также для значений плотности $\eta = 0.157, \eta = 0.314, \eta = 0.471$ для большей различимости, приведены на рисунке 3 и рисунке 4 соответственно. Начало отсчёта выбрано в центре частицы, рассматриваемой как твёрдая сфера. Расстояние между центрами двух твёрдых сфер в единицах σ равно единице.

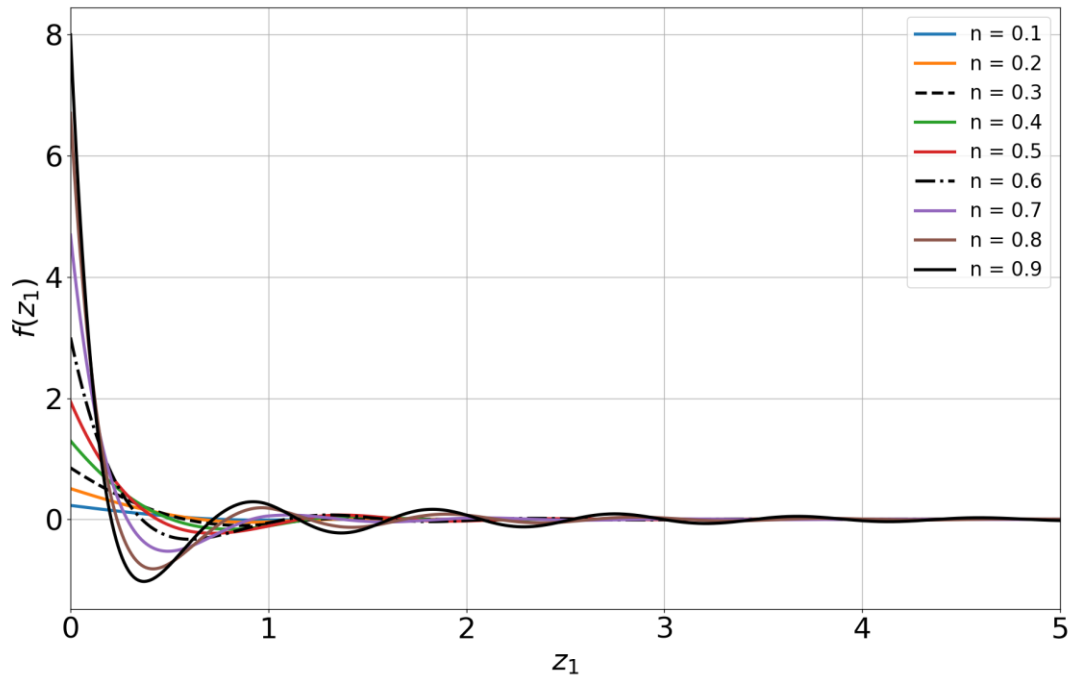


Рисунок 3 – Решение линейного уравнения Фредгольма второго рода для одночастичной корреляционной функции $f(z_1)$ в зависимости от плотности η

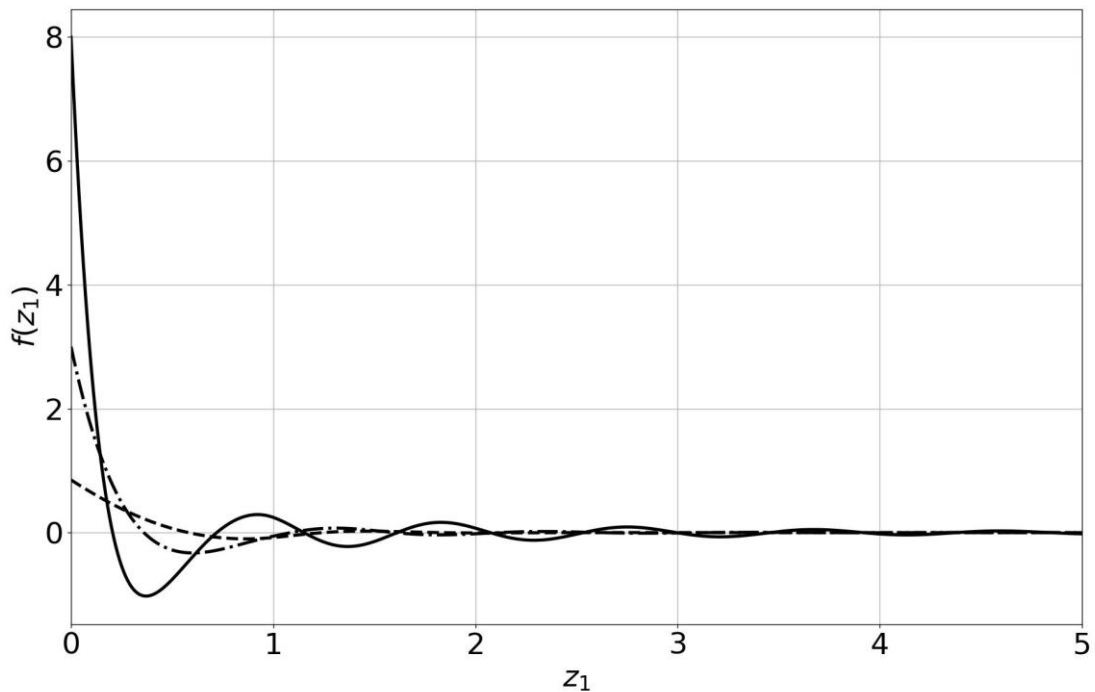


Рисунок 4 – Одночастичная корреляционная функция $f(z_1)$, при плотности $\eta = 0.157$ обозначена пунктирной линией, при плотности $\eta = 0.314$ – линией с точками, при плотности $\eta = 0.471$ – сплошной линией

Полученное решение – осциллирующее и затухающее, что соответствует физическим представлениям о послойном заполнении поверхностного слоя, с учетом корреляции в расположении частиц. Можно заметить, что с увеличением плотности, возрастает структурирование граничного слоя. Также на графике полученного решения $f(z_1)$ при большой плотности можно отметить размытые координационные центры плотной жидкости, соответствующие максимумам функции.

Рассмотренное выше аналитическое решение уравнения для одночастичной корреляционной функции справедливо только в том случае, когда граничное условие перехода к пространственно-однородной жидкости вдали от ограничивающей поверхности определяется аналитическим выражением для прямой корреляционной функции, в данном случае – замыканием Перкуса-Йефика. Для других аппроксимаций, в рамках которых не существует аналитического решения для прямой корреляционной функции, уравнение (2.17) необходимо решать численно.

3.2 Вычисление и сравнение термодинамических величин с результатами численного эксперимента

Для сравнения полученного решения одночастичной корреляционной функции с литературными данными, удобнее сравнивать не значения функции напрямую, так как существуют различия в нормировке, выборе начала отсчета и т.д., а с помощью термодинамических величин, вычисляемых через одночастичную корреляционную функцию. В частности, были получены значения адсорбции и локальной плотности. Адсорбция $\tilde{\Gamma}$ представляет собой избыточную концентрацию частиц на единицу поверхности вблизи твердой поверхности по сравнению с концентрацией в объеме:

$$\tilde{\Gamma} = \frac{N}{V} \int_V (G_1(z_1) - 1) dV = \int_V \left(\frac{N}{V} G_1(z_1) - \frac{N}{V} \right) dS dz_1 \quad (3.19)$$

где интегрирование по dS определяет площадь поверхности S , интегрирование по dz_1 ведется в безразмерных величинах z_1/σ . В результате выражение (3.19) принимает вид:

$$\frac{\tilde{\Gamma}}{S/\sigma^2} = \Gamma = n \int_0^\infty f(z_1) dz_1 = n \left(\int_0^1 f(z_1) dz_1 + \int_1^\infty f(z_1) dz_1 \right) \quad (3.20)$$

где $n = \frac{N}{V} \sigma^3 = \eta \frac{6}{\pi}$, функция $f(z_1) = e^{\omega_1(z_1)} - 1 = F(z_1) - 1$ и определяется согласно (3.12), (3.14).

Локальная плотность $n(z_1) = nF(z_1) = n(f(z_1) + 1)$ описывает максимальное значение плотности на твердой поверхности в точке $z_1 = 0$: $nF(0)$. В таблице 1 приведено сравнение полученных с помощью вычисленной нами одночастичной корреляционной функции значений локальной плотности $nF(0)$ и адсорбции $\tilde{\Gamma}$, с значениями, вычисленными [43] в приближении Перкуса-Йевики (PY) без каких-либо поправок и методом молекулярной динамики (MD):

Таблица 1 – Сравнение $nF(0)$ и $\tilde{\Gamma}$ с литературными данными

n	$nF_{PY}(0)$	$\tilde{\Gamma}_{PY}$	$nF(0)$	$\tilde{\Gamma}$	$nF_{MD}(0)$	$\tilde{\Gamma}_{MD}$
0.574	1.91	0.161	2.107	0.165	2.29	0.166
0.715	3.24	0.229	4.246	0.232	4.27	0.237
0.758	3.79	0.252	5.115	0.256	5.15	0.259
0.813	4.62	0.280	6.448	0.283	6.56	0.289
0.913	6.63	0.335	8.289	0.344	10.24	0.346

Сравнение проводилось для молекулярных систем с потенциалами взаимодействия твёрдых сфер. Полученные нами значения адсорбции и локальной плотности превышают значения, полученные в приближении Перкуса-Йевики (без учета неприводимых диаграмм), и близки к значениям, полученным в ходе численного эксперимента. Полученный результат подтверждает, что учёт нелокальных взаимодействий в рамках предложенного подход повышает точность описания структуры граничных слоёв, а полученное решение для одночастичной корреляционной функции является корректным. Для систем с другими межмолекулярными потенциалами сравнение возможно после проведения аналогичных расчётов по предложенному методу вычисления одночастичной функции распределения.

3.3 Выводы к главе 3

В рамках предложенного в главе 2 способа учета нелокальных взаимодействий в граничных слоях жидкостей получено аналитическое решение для одночастичной корреляционной функции $f(z_1)$ в приближении Перкуса-Йевики. Решение линейного интегрального уравнения Фредгольма второго рода (3.1) представлено в виде суммы общего решения (3.12) для области $z_1 \geq 1$ и полинома шестой степени (3.14) для области $z_1 \leq 1$, где члены ряда определяются из системы алгебраических уравнений (3.16). Полученное решение демонстрирует увеличение осцилляций при росте безразмерной плотности η , что соответствует увеличению структурирования граничного слоя.

Полученные с помощью аналитического решения для одночастичной корреляционной функции значения адсорбции и локальной плотности, оказались близки к значениям этих термодинамических величин, полученных с помощью численных экспериментов (МД). В таблице 1 приведены значения локальной плотности и адсорбции, которые находятся в пределах отклонений

в 5–10% от MD-данных и превосходят результаты, полученные только при использовании приближения Перкуса-Йефика без учета неприводимых диаграмм. Это подтверждает эффективность предложенного подхода для оценки вклада нелокальных взаимодействий в структуру граничного слоя.

ГЛАВА 4. АППРОКСИМАЦИЯ СУММЫ НЕПРИВОДИМЫХ ДИАГРАММ В ПРЯМОЙ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ФУНКЦИИ

4.1 Линейное интегральное уравнение Вольтерра первого рода

Рассмотрим первое уравнение, входящее в систему Орнштейна-Цернике (1.9) для одночастичной функции распределения:

$$\omega_1 = n \int G_2 D_{12}^{(1)} d(2) + \mu \quad (4.1)$$

здесь μ – химический потенциал, который вычисляется из условия перехода от граничных слоёв к объёмной жидкости вдали от твёрдой поверхности:

$$\mu = - \int_V D_{12}^{(1,0)}(r_{12}) d\vec{r}_{12} = -4\pi \int_0^\infty D_{12}^{(1,0)}(r_{12}) r_{12}^2 dr_{12} \quad (4.2)$$

Интегрирование в цилиндрической системе координат приводит к выражению (2.9). Переопределим интегралы в этом выражении:

$$\begin{aligned} \mu &= -2\pi \left(\int_{-\infty}^0 dz_2 \int_{|z_{12}|}^{+\infty} r_{12} dr_{12} D_{12}^{(1,0)}(r_{12}) \right. \\ &\quad \left. + \int_0^\infty dz_2 \int_{|z_{12}|}^{+\infty} r_{12} dr_{12} D_{12}^{(1,0)}(r_{12}) \right) = \\ &= -2\pi \left(\int_0^\infty dz_2 \int_{z_1+z_2}^{+\infty} r_{12} dr_{12} D_{12}^{(1,0)}(r_{12}) \right. \\ &\quad \left. + \int_0^\infty dz_2 \int_{|z_{12}|}^{+\infty} r_{12} dr_{12} D_{12}^{(1,0)}(r_{12}) \right) = \\ &= -2\pi \left(\int_{z_1}^\infty dz_2 \int_{z_2}^{+\infty} r_{12} dr_{12} D_{12}^{(1,0)}(r_{12}) \right. \\ &\quad \left. + \int_0^\infty dz_2 \int_{|z_{12}|}^{+\infty} r_{12} dr_{12} D_{12}^{(1,0)}(r_{12}) \right) \end{aligned} \quad (4.3)$$

Теперь, как было сказано в главе 2.3 прямую корреляционную функцию $D_{12}^{(1)}(r_{12}, z_1, z_2)$ заменим её граничным значением (2.11):

$$\begin{aligned} D_{12}^{(1)}(r_{12}, z_1, z_2) &= C_{12}^{(1,0)}(r_{12}) + \tilde{S}_{12}^{(1)}(r_{12}, z_1, z_2) \rightarrow D_{12}^{(0)}(r_{12}) = \\ &= C_{12}^{(2,0)}(r_{12}) + S_{12}^{(1)}(r_{12}) \end{aligned} \quad (4.4)$$

где $C_{12}^{(2,0)}(r_{12})$ – прямая корреляционная функция в объемной жидкости, а $C_{12}^{(1,0)}(r_{12})$ – прямая корреляционная функция (неизвестная) в граничном слое, т.е. мы применяем синглетное приближение $C_{12}^{(1,0)}(r_{12}) \rightarrow C_{12}^{(2,0)}(r_{12})$, в свою очередь $S_{12}^{(1)}(r_{12})$ – аппроксимация неприводимых диаграмм (поправка к прямой корреляционной функции). Применяя такую функцию $D_{12}^{(0)}(r_{12})$ уравнение (4.1) принимает вид:

$$\begin{aligned} \omega_1 &= n \int_{(+)} G_2 C_{12}^{(2,0)}(r_{12}) d(2) + n \int_{(+)} G_2 S_{12}^{(1)}(r_{12}) d(2) \\ &\quad - n \int_V G_2 C_{12}^{(2,0)}(r_{12}) d(2) - n \int_V G_2 S_{12}^{(1)}(r_{12}) d(2) \end{aligned} \quad (4.5)$$

или же:

$$\begin{aligned} \omega_1 - n \int_{(+)} G_2 C_{12}^{(2,0)}(r_{12}) d(2) - n \int_V C_{12}^{(2,0)}(r_{12}) d(2) &= \\ = n \int_{(+)} G_2 S_{12}^{(1)}(r_{12}) d(2) - n \int_V S_{12}^{(1)}(r_{12}) d(2) \end{aligned} \quad (4.6)$$

где интегрирование по верхнему полупространству в граничных слоях обозначено (+), а интегрирование по всему объему в объемной жидкости обозначено как V .

В рамках обобщенной аппроксимации Перкуса-Йевики (2.16), получим уравнения для прямой корреляционной функции $C_{12}^{(2,0)}(r_{12})$ и поправки $S_{12}^{(1)}(r_{12})$:

$$\begin{aligned} \omega_1 - (n \int_{(+)} G_2 C_{12}^{(2,0)}(r_{12}) d(2) - n \int_{(+)} C_{12}^{(2,0)}(r_{12}) d(2)) \\ = \omega_1 - (e^{\omega_1} - 1) \end{aligned} \quad (4.7)$$

$$n \int_{(+)} G_2 S_{12}^{(1)}(r_{12}) d(2) - n \int_V S_{12}^{(1)}(r_{12}) d(2) = \omega_1 - (e^{\omega_1} - 1) \quad (4.8)$$

Переходя к граничному условию, а также переопределяя химический потенциал аналогично (4.2-4.3) получаем:

$$\begin{aligned} \omega_1(z_1) - (2\pi n \int_0^\infty dz_2 (e^{\omega_1(z_2)} - 1) \int_{|z_{12}|}^\infty r_{12} dr_{12} C_{12}^{(0)}(r_{12}) \\ - 2\pi n \int_{z_1}^\infty dz \int_z^\infty r_{12} dr_{12} C_{12}^{(0)}(r_{12})) = W_{12}(z_1) \end{aligned} \quad (4.9)$$

$$\begin{aligned} W_{12}(z_1) = 2\pi n \int_0^\infty dz_2 (e^{\omega_1(z_2)} - 1) \int_{|z_{12}|}^\infty r_{12} dr_{12} S_{12}^{(0)}(r_{12}) \\ - 2\pi n \int_{z_1}^\infty dz \int_z^\infty r_{12} dr_{12} S_{12}^{(0)}(r_{12}) \end{aligned} \quad (4.10)$$

Уравнения (4.9, 4.10) можно переписать как:

$$\begin{aligned} e^{\omega_1(z_1)} - 1 = 2\pi n \int_0^\infty dz_2 (e^{\omega_1(z_2)} - 1) \int_{|z_{12}|}^\infty r_{12} dr_{12} C_{12}^{(0)}(r_{12}) \\ - 2\pi n \int_{z_1}^\infty dz_{12} \int_{z_{12}}^\infty r_{12} dr_{12} C_{12}^{(0)}(r_{12}) \end{aligned} \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned} 2\pi n \int_0^\infty dz_2 (e^{\omega_1(z_2)} - 1) \int_{|z_{12}|}^\infty r_{12} dr_{12} S_{12}^{(0)}(r_{12}) \\ - 2\pi n \int_{z_1}^\infty dz_{12} \int_{z_{12}}^\infty r_{12} dr_{12} S_{12}^{(0)}(r_{12}) \\ = \omega_1(z_1) - (e^{\omega_1(z_1)} - 1) \end{aligned} \quad (4.12)$$

Решение уравнения для прямой корреляционной функции $C_{12}^{(0)}(r_{12})$ (4.11) выражается через одночастичную корреляционную функцию $f(z_1)$ и её первую производную $f^{(1)}(z_1)$ на интервале $0 \leq z_1 < \infty$. Следовательно, уравнение для функции $S_{12}^{(0)}(r_{12})$ необходимо преобразовать так, чтобы оно также содержало эти функции. Для этого дифференцируем уравнение (4.12) по переменной z_1 , что приводит к следующему уравнению:

$$\begin{aligned}
2\pi n \left(- \int_0^{z_1} x dx f(z_1 - x) S_{12}^{(0)}(x) + \int_0^{\infty} x dx f(z_1 + x) S_{12}^{(0)}(x) \right. \\
\left. + \int_{z_1}^{\infty} r_{12} dr_{12} S_{12}^{(0)}(r_{12}) \right) = \omega_1^{(1)}(z_1) (1 - e^{\omega_1(z_1)})
\end{aligned} \tag{4.13}$$

где производная $\omega_1^{(1)}(z_1)$ выражается через функции $f(z_1)$ и $f^{(1)}(z_1)$:

$$\begin{aligned}
f(z_1) &= e^{\omega_1(z_1)} - 1 \\
f^{(1)}(z_1) &= \omega_1^{(1)}(z_1) e^{\omega_1(z_1)} = \omega_1^{(1)}(z_1) (1 + f(z_1)) \\
\omega_1^{(1)}(z_1) &= \frac{f^{(1)}(z_1)}{1 + f(z_1)}
\end{aligned} \tag{4.14}$$

Соответственно итоговое уравнение для функции $S_{12}^{(0)}(r_{12})$ имеет вид:

$$\begin{aligned}
\int_0^{z_1} x dx f(z_1 - x) S_{12}^{(0)}(x) - \int_0^{\infty} x dx f(z_1 + x) S_{12}^{(0)}(x) \\
- \int_{z_1}^{\infty} x dx S_{12}^{(0)}(x) = \frac{f(z_1) f^{(1)}(z_1)}{2\pi n (1 + f(z_1))}
\end{aligned} \tag{4.15}$$

Это уравнение является интегральным уравнением типа Вольтерра первого рода, которое с помощью еще одного последовательного дифференцирования по z_1 можно свести к вспомогательному уравнению Фредгольма второго рода:

$$\begin{aligned}
(1 + f(0)) z_1 S_{12}^{(0)}(z_1) + \frac{1}{2} \int_0^{z_1} dt f^{(1)}(t) (z_1 - t) S_{12}^{(0)}(z_1 - t) \\
+ \int_{z_1}^{\infty} dt f^{(1)}(t) (z_1 - t) S_{12}^{(0)}(t - z_1) = F^{(1)}(z_1)
\end{aligned} \tag{4.16}$$

где правая часть обозначена как:

$$\begin{aligned}
F^{(1)}(z_1) &= \frac{dF(z_1)}{dz_1} \\
F(z_1) &= \frac{f(z_1) f^{(1)}(z_1)}{2\pi n (1 + f(z_1))}
\end{aligned} \tag{4.17}$$

Ядро и правая часть уравнения (4.16) содержат функции $f(z_1)$ и $f^{(1)}(z_1)$, которые вычисляются из (3.12), (3.14) и таким образом обобщенное замыкание

Перкуса-Йевица связывает между собой одночастичную функцию распределения $G_1(z_1)$ (через $f(z_1)$) и функцию $S_{12}(r_{12})$.

4.2 Решение уравнения для функции S методом Фурье

Интегральное уравнение Фредгольма второго рода (4.16) может быть решено с помощью аналитического продолжения – формально продолжим $f(z_1)$, $f^{(1)}(z_1)$ и неизвестную функцию $S(z_1)$, которая имеет физический смысл только при $z_1 \geq 0$, в область отрицательных значений аргумента ($z_1 < 0$) с помощью следующих соотношений:

$$\begin{aligned} f(-z_1) &= f(z_1) \\ f^{(1)}(-z_1) &= f^{(1)}(z_1) \\ S_{12}^{(0)}(-z_1) &= S_{12}^{(0)}(z_1) \\ F(-z_1) &= F(z_1) \\ F^{(1)}(-z_1) &= -F^{(1)}(z_1) \end{aligned} \quad (4.18)$$

В результате получаем более простое уравнение:

$$\begin{aligned} (1 + f(0))z_1 S_{12}^{(0)}(z_1) + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dt f^{(1)}(z_2)(z_1 - z_2) S_{12}^{(0)}(z_1 - z_2) \\ = F^{(1)}(z_1) \end{aligned} \quad (4.19)$$

где координаты частиц z_1, z_2 изменяются в пределах $-\infty < z_i < +\infty$ вдоль оси z . Решение уравнения (4.19) получим с помощью метода Фурье. Совершим преобразование Фурье в обеих частях уравнения:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dz_1 z_1 S_{12}^{(0)}(z_1) e^{-ikz_1} = 2i \int_0^{\infty} dz_1 z_1 S_{12}^{(0)}(z_1) \sin kz_1 = 2i\tilde{S}_k \quad (4.20)$$

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dz_1 e^{-ikz_1} \int_{-\infty}^{+\infty} dt f^{(1)}(t)(z_1 - t) S_{12}^{(0)}(z_1 - t) \\ = \tilde{S}_k \int_0^{\infty} dt f^{(1)}(t) \cos kt = \tilde{S}_k f_k^{(1)} \end{aligned} \quad (4.21)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dz_1 e^{-ikz_1} \frac{dF(z_1)}{dz_1} = 2iF_k^{(1)} = 2i \int_0^{\infty} dz_1 F^{(1)}(z_1) \sin kz_1 \quad (4.22)$$

Фурье-компоненты определены следующим образом:

$$\begin{aligned} \tilde{S}_k &= \int_0^{\infty} dz_1 z_1 S_{12}^{(0)}(z_1) \sin kz_1 \\ f_k^{(1)} &= \int_0^{\infty} dz_1 f^{(1)}(z_1) \cos kz_1 \\ F_k^{(1)} &= \int_0^{\infty} dz_1 F^{(1)}(z_1) z_1 \sin kz_1 \end{aligned} \quad (4.23)$$

где в последнем выражении:

$$F^{(1)}(z_1) = \frac{(f^{(1)}(z_1))^2 + f(z_1) * f^{(2)}(z_1)(1 + f(z_1))}{2\pi n * (1 + f(z_1))^2} \quad (4.24)$$

В результате уравнение (4.19) сводится к алгебраическому уравнению для Фурье-компоненты \tilde{S}_k :

$$(1 + f(0))(-i)\tilde{S}_k + (-i)f_k^{(1)}\tilde{S}_k = -iF_k^{(1)} \quad (4.25)$$

Решением которого является:

$$\tilde{S}_k = \frac{F_k^{(1)}}{1 + f(0) + f_k^{(1)}} \quad (4.26)$$

Обратным преобразованием Фурье восстановим функцию $z_1 S_{12}^{(0)}(z_1)$ учитывая, что $S_{-k} = -S_k$, а прямое и обратное преобразование Фурье связаны соотношением:

$$\begin{aligned} H_k &= \int_{-\infty}^{\infty} dz e^{ikz} H(z) \\ H(z) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-ikz} H_k \end{aligned} \quad (4.27)$$

где $H(z)$ – искомое $z_1 S_{12}^{(0)}(z_1)$, куда входят заданные функции $f(z_1)$, $f^{(1)}(z_1)$.

Соответственно соотношение между $S_{12}^{(0)}(z_1)$ и \tilde{S}_k имеет вид:

$$S_{12}^{(0)}(z_1) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} k dk \tilde{S}_k \frac{\sin kz_1}{kz_1} \quad -\infty < z_1 < +\infty \quad (4.28)$$

Таким образом, функция $S_{12}^{(0)}(z_1)$, определённая согласно (4.28) позволяет получить прямую корреляционную функцию $S_{12}(r_{12})$ простой заменой переменных $z_1 \rightarrow r_{12}$:

$$S_{12}(r_{12}) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dk \tilde{S}_k \frac{\sin kr_{12}}{r_{12}} \quad r_{12} \geq 0 \quad (4.29)$$

При численном интегрировании используется усечённое прямое и обратное преобразование Фурье. В выражениях для Фурье-компонент (4.23) интегрирование заменяется суммированием с шагом Δz , а верхний предел интегрирования меняется на большое число $Z_0 = N\Delta z$. Аналогично в обратном преобразовании Фурье (4.28, 4.29) верхний предел интегрирования заменяется на большое число K_0 , а суммирование проводится с шагом Δk . В связи с этим отметим согласование полных косинус преобразований Фурье:

$$\begin{aligned} f(-z) &= f(z), \quad f_{-k} = f_k \\ f_k &= \int_{-\infty}^{+\infty} dz e^{ikz} f(z) = \int_0^{+\infty} dz e^{-ikz} f(-z) + \int_0^{+\infty} dz e^{ikz} f(z) \\ &= 2 \int_0^{+\infty} dz f(z) \cos kz \end{aligned} \quad (4.30)$$

$$\begin{aligned} f(z) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{-ikz} f_k = \\ &= \frac{1}{2\pi} \left(\int_0^{+\infty} dk e^{ikz} f_{-k} + \int_0^{+\infty} dk e^{-ikz} f_k \right) = \frac{1}{\pi} \int_0^{+\infty} dk f_k \cos kz \end{aligned}$$

Подставляя одно преобразование в другое, получим тождество:

$$\begin{aligned} f(z) &= \frac{1}{\pi} \left(\int_0^{+\infty} dk \cos kz \right) \left(2 \int_0^{+\infty} dt f(t) \cos kt \right) \\ &= \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} dt f(t) \int_0^{+\infty} dk \cos kz \cos kt = \\ &= \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} dt f(t) \frac{\pi}{2} (\delta(t-z) + \delta(t+z)) = \int_0^{+\infty} dt f(t) \delta(t-z) \\ &= f(z) \end{aligned} \quad (4.31)$$

Рассмотрим также усеченное косинус преобразование:

$$\begin{aligned}
f_k &= 2 \int_0^{Z_0} dz f(z) \cos kz \\
f(z) &= \frac{1}{\pi} \int_0^{K_0} dk f_k \cos kz
\end{aligned}
\tag{4.32}$$

Подставляем одно преобразование в другое:

$$\begin{aligned}
f(z) &= \frac{2}{\pi} \left(\int_0^{K_0} dk \cos kz \right) \left(2 \int_0^{Z_0} dt f(t) \cos kt \right) = \\
&= \frac{2}{\pi} \int_0^{Z_0} dt f(t) \int_0^{K_0} dk \cos kz \cos kt = \\
&= \frac{1}{\pi} \int_0^{Z_0} dt f(t) \int_0^{K_0} dk (\cos k(z-t) + \cos k(z+t)) = \\
&= \frac{1}{\pi} \int_0^{Z_0} dt f(t) \left(\frac{\sin K_0(z-t)}{(z-t)} + \frac{\sin K_0(z+t)}{(z+t)} \right)
\end{aligned}
\tag{4.33}$$

Выполним численное интегрирование (4.33):

$$f(i\Delta z) = \frac{\Delta z}{\pi} K_0 \sum_{j=1}^N f(j\Delta z) \left(\frac{\sin K_0(i-j)\Delta z}{K_0(i-j)\Delta z} + \frac{\sin K_0(i+j)\Delta z}{K_0(i+j)\Delta z} \right)
\tag{4.34}$$

Полагаем, что $K_0\Delta z = \pi$. Тогда в сумме остаётся только одно слагаемое, в котором $i = j$. В результате (4.34) обращается в тождество $f(i\Delta z) = f(i\Delta z)$.

Таким образом, суммирование в (4.28, 4.29) проводится по точкам, определяемых соотношениями:

$$\begin{aligned}
z_i &= i\Delta z, \quad N = 2000 \\
\Delta z &= 0.01 \\
k_i &= i\Delta k \\
Z_0 &= N\Delta z = 20 \\
K_0 &= \frac{\pi}{\Delta z} = 314.159 \\
\Delta k &= \frac{\pi}{Z_0} = 0.157
\end{aligned}
\tag{4.35}$$

где $i \leq 1 \leq N$. Соответственно квадратурные формулы имеют вид:

$$\begin{aligned}
F(z_j) &= \frac{f(z_j)f^{(1)}(z_j)}{2\pi n(1+f(z_j))} \\
F_{k_i} &= \Delta z \sum_{j=1}^N z_j F(z_j) \cos k_i z_j \\
f_{k_i}^{(1)} &= \Delta z \sum_{j=1}^N f^{(1)}(z_j) \cos k_i z_j \\
\tilde{S}_{k_i} &= \frac{F_{k_i}^{(1)}}{1+f(0)+f_{k_i}^{(1)}} \\
S_{12}^{(0)}(z_i) &= \frac{1}{\pi} \Delta k \sum_{j=1}^N k_j \tilde{S}_{k_j} \frac{\sin k_j z_i}{k_j z_i}
\end{aligned} \tag{4.36}$$

В результате численного решения интегрального уравнения Вольтерра первого рода методом Фурье для функции $S_{12}(r_{12})$ и далее для прямой корреляционной функции граничных слоев жидкости $D_{12}^{(0)}(r_{12})$ получены значения при различной плотности η . На рисунке 5 приведена функция $D_{12}^{(0)}(r_{12})$ при плотности $\eta = 0.262$ в сравнении с аналитическим решением в приближении Перкуса-Йевики для прямой корреляционной функции $C_{12}^{(0)}(r_{12})$ при той же плотности. Функция $D_{12}^{(0)}(r_{12})$ обозначена фиолетовой линией, аналитическое решение для функции $C_{12}^{(0)}(r_{12})$ – пунктирной черной линией. Расстояние между центрами двух соприкасающихся частиц в единицах r_{12}/σ равно 1, $r_{12} \equiv r$ – удаление частицы от поверхности.

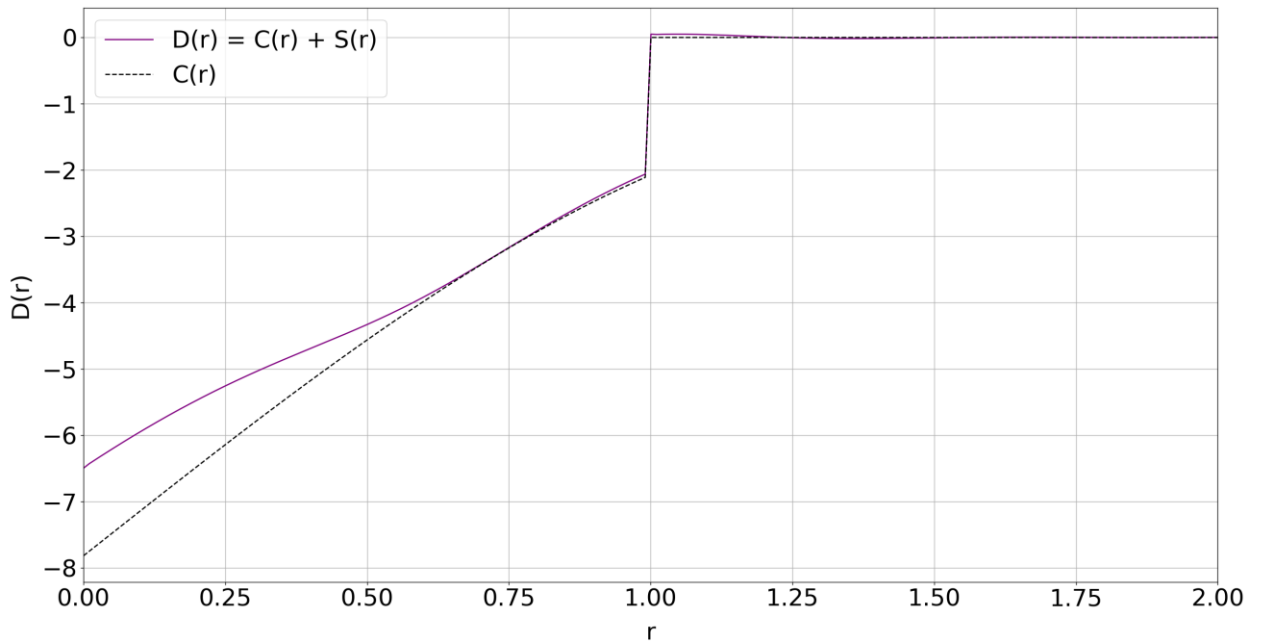


Рисунок 5 – График сравнения решения для функции $D_{12}^{(0)}(r_{12})$ и аналитического решения для функции $C_{12}^{(0)}(r_{12})$ при плотности $\eta = 0.262$

Аналогичные графики сравнения при более высокой и более низкой плотности η приведены на рисунках 6-7:

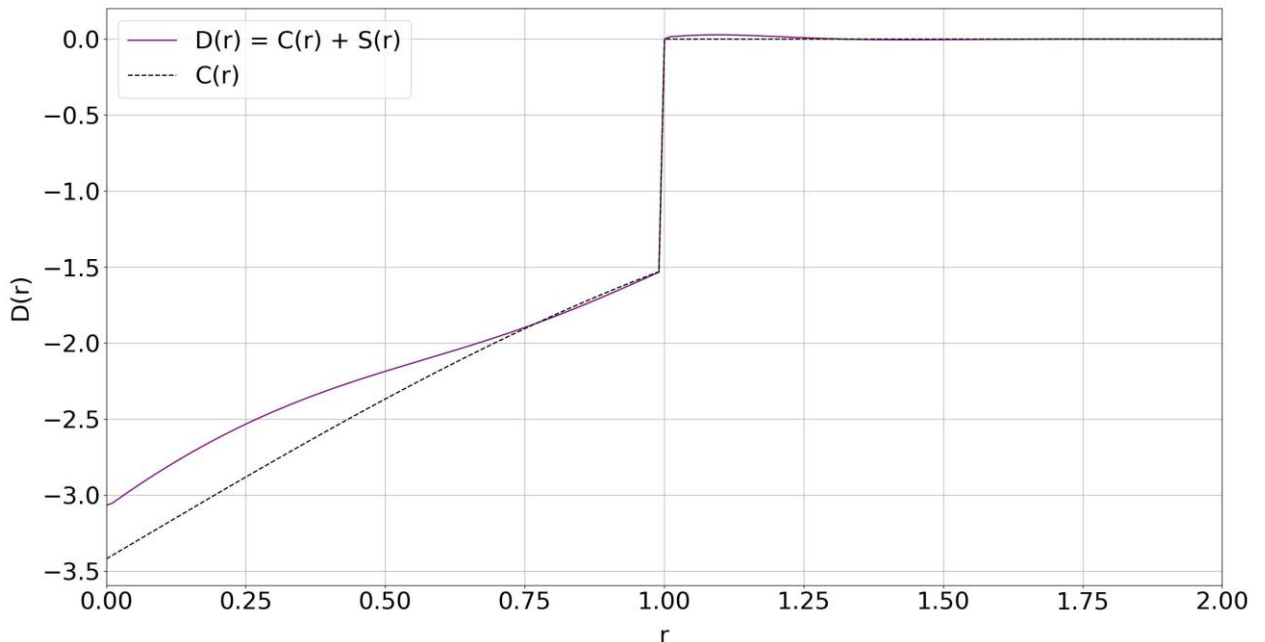


Рисунок 6 – График сравнения решения для функции $D_{12}^{(0)}(r_{12})$ и аналитического решения для функции $C_{12}^{(0)}(r_{12})$ при плотности $\eta = 0.157$

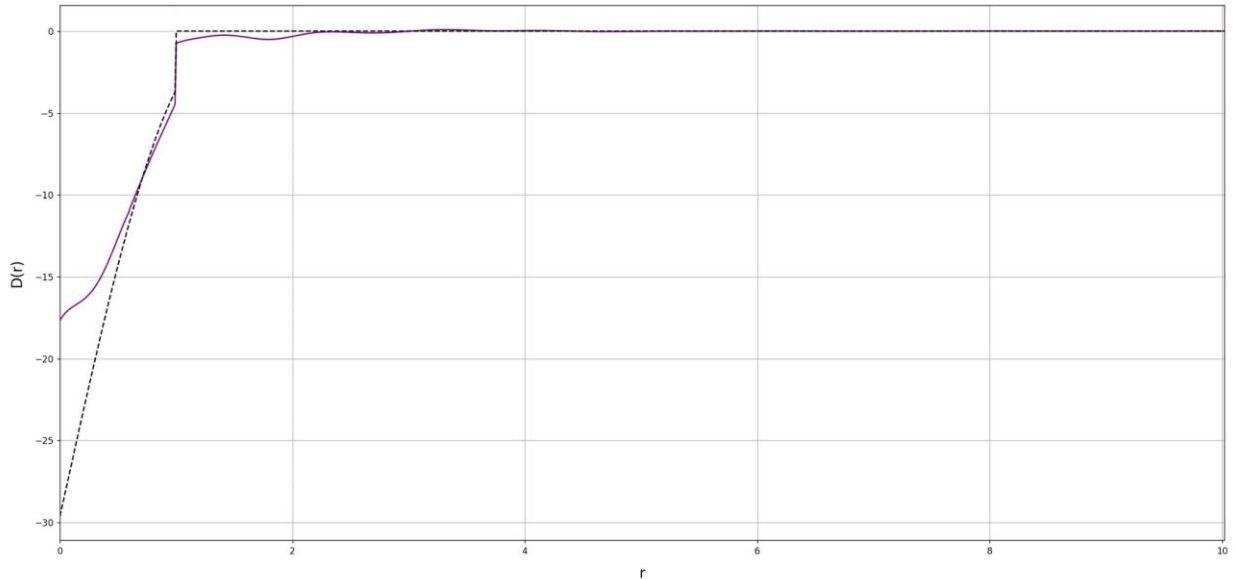


Рисунок 7 – График сравнения решения для функции $D_{12}^{(0)}(r_{12})$ и аналитического решения для функции $C_{12}^{(0)}(r_{12})$ при плотности $\eta = 0.419$

Как можно заметить, учет вклада неприводимых диаграмм в виде поправки $S_{12}(r_{12})$ приводит к меньшему значению функции $D_{12}^{(0)}(r_{12})$ в $r_{12} = 0$ по сравнению с аналитическим решением для функции $C_{12}^{(0)}(r_{12})$ в приближении Перкуса-Йевики, особенно с ростом плотности. Это свидетельствует о том, что нелокальные взаимодействия усиливают эффекты ближнего порядка и структуру жидкости. При этом, как и ожидалось, функция $D_{12}^{(0)}(r_{12})$ является слабо осциллирующей и быстро затухающей, в полном соответствии с короткодействующим характером парных корреляций.

4.3 Вычисление термодинамических величин с помощью химического потенциала

Как и в случае с одночастичной корреляционной функцией $f(z_1)$ сравнение для прямой корреляционной функции граничных слоев жидкости $D_{12}^{(0)}(r_{12})$ логичнее и показательнее проводить не напрямую с данными из

литературы для прямой корреляционной функции $C_{12}^{(0)}(r_{12})$, а с помощью термодинамических величин, вычисляемых через функцию $D_{12}^{(0)}(r_{12})$. Прямая корреляционная функция $D_{12}^{(0)}(r_{12})$ непосредственно определяет химический потенциал μ , что позволяет с помощью него вычислить давление P , полученное значение которого можно сравнивать с значением, полученным через уравнение состояния или через сжимаемость. Аналогично можно вычислить и сравнить и другие термодинамические величины. Таким образом, отсутствует необходимость термодинамического согласования приближённых уравнений для парной функции распределения $h_{12}(r_{12})$ из уравнения Орнштейна-Цернике.

Химический потенциал определен согласно (1.26), (4.2), куда входит прямая корреляционная функция $D_{12}^{(0)}(r_{12})$ (4.4). Запишем в явном виде:

$$\begin{aligned} \mu(n) &= -n \int_V D_{12} d(2) = -4\pi n \int_0^\infty r^2 dr D_{12}^{(0)}(r_{12}) = \\ &= -4\pi n \left(\int_0^\infty r^2 dr C_{12}^{(0)}(r_{12}) + \int_0^\infty r^2 dr S_{12}^{(0)}(r_{12}) \right) = \\ &= \mu_1(n) + \mu_2(n) \end{aligned} \quad (4.37)$$

Таким образом химический потенциал разбивается на парциальные составляющие: μ_1 соответствующая аналитическому вкладу и μ_2 , соответствующая вкладу от поправки, учитывающей влияние нелокальных эффектов. При этом, в приближении Перкуса-Йевица μ_1 можно записать в явном виде:

$$\begin{aligned} \mu_1(n) &= -4\pi n \int_0^\infty r^2 dr C_{12}^{(0)}(r) = \\ &= -4\pi n \int_0^\infty r^2 dr (-\theta(1-r))(\alpha + \beta r + \gamma r^3) = 4\pi n \left(\frac{\alpha}{3} + \frac{\beta}{4} + \frac{\gamma}{6} \right) \end{aligned} \quad (4.38)$$

где α , β , γ – коэффициенты, зависящие от плотности η . Парциальную составляющую μ_2 можно вычислить напрямую через функцию $f(z_1)$:

$$\begin{aligned}
\mu_2(n) &= -4\pi n \int_0^\infty r^2 dr S_{12}^{(0)}(r) = \\
&= -4\pi n \frac{1}{\pi} \int_0^\infty dk \tilde{S}_k \int_0^\infty r^2 dr \frac{\sin kr}{r} = \\
&= 4n \int_0^\infty dk \tilde{S}_k \frac{d}{dk} \int_0^\infty dr \cos kr_{12} = 4n \int_0^\infty dk \tilde{S}_k \frac{d}{dk} \pi \delta(k) = \\
&= 4n\pi \int_0^\infty dk \tilde{S}_k \frac{-\delta(k)}{k} = -4n\pi \int_0^\infty dk \frac{\tilde{S}_k}{k} \delta(k) = \\
&= -4n\pi\Delta
\end{aligned} \tag{4.39}$$

где $\Delta = \lim_{k \rightarrow 0} \frac{\tilde{S}_k}{k}$ и в свою очередь $\frac{\tilde{S}_k}{k} = \frac{F_k^{(1)}}{k(1+f(0)+f_k^{(1)})}$. Опуская промежуточные выкладки, (4.39) сводится к итоговому выражению, зависящему только от значения функции $f(z_1)$ в $z_1 = 0$, $f(0, n)$ для каждого значения плотности n в интервале от 0 до 0.9:

$$\mu_2(n) = -4[f(0, n) - \ln(1 + f(0, n))] \tag{4.40}$$

График зависимости от плотности n парциальных составляющих $\mu_1(n)$, $\mu_2(n)$ и полного химического потенциала $\mu(n)$ приведен на рисунке 8. В таблице 2 представлено сравнение полученного нами с помощью функции $D_{12}^{(0)}(r_{12})$ химического потенциала $\mu(n)$ жидкости модели твердых сфер с химическим потенциалом, полученным с помощью методов молекулярной динамики $\mu(n)_{MD}$ [44], а также с помощью уравнения Карнахана-Стерлинга $\mu(n)_{CS}$ [45]. Также приведены значения химического потенциала $\mu_1(n)$ – химического потенциала, вычисленного с помощью аналитического выражения для прямой корреляционной функции в приближении Перкуса-Йефика без каких-либо поправок. На рисунке 9 показано сравнение полученной нами зависимости $\mu(n)$ с зависимостью $\mu(n)_{MD}$, полученной в [44].

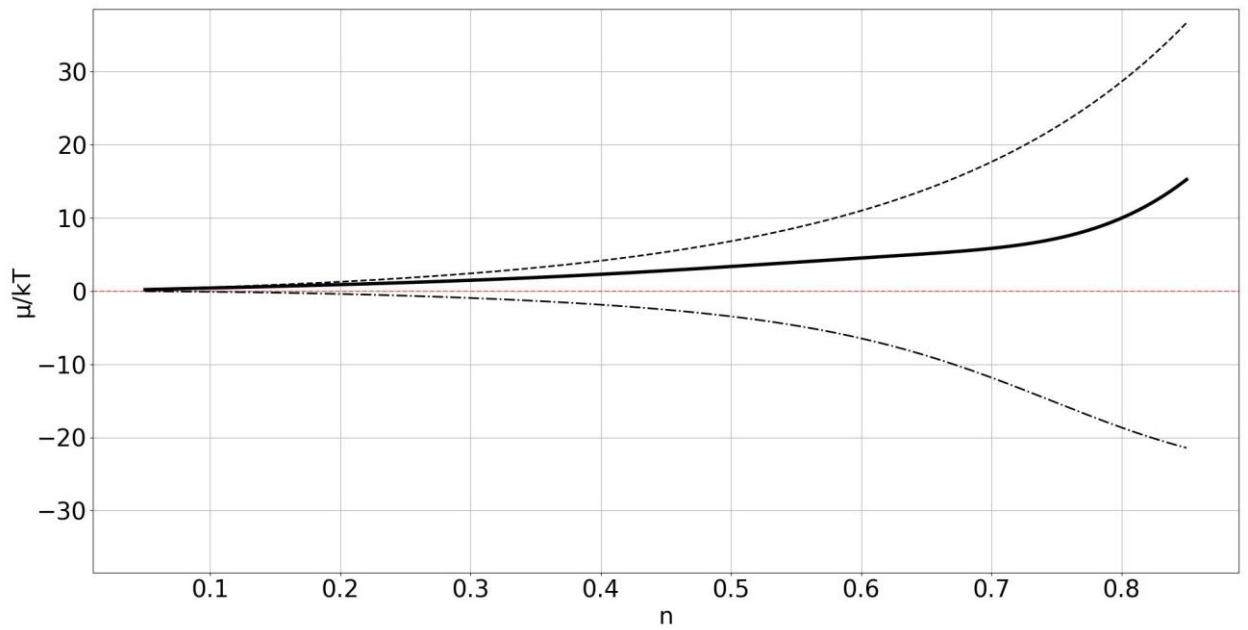


Рисунок 8 – Полный химический потенциал $\mu(n)$ и парциальные составляющие химического потенциала $\mu_1(n)$ (пунктирная линия) и $\mu_2(n)$ (пунктирная линия с точками) в зависимости от плотности $0.05 \leq n \leq 0.85$

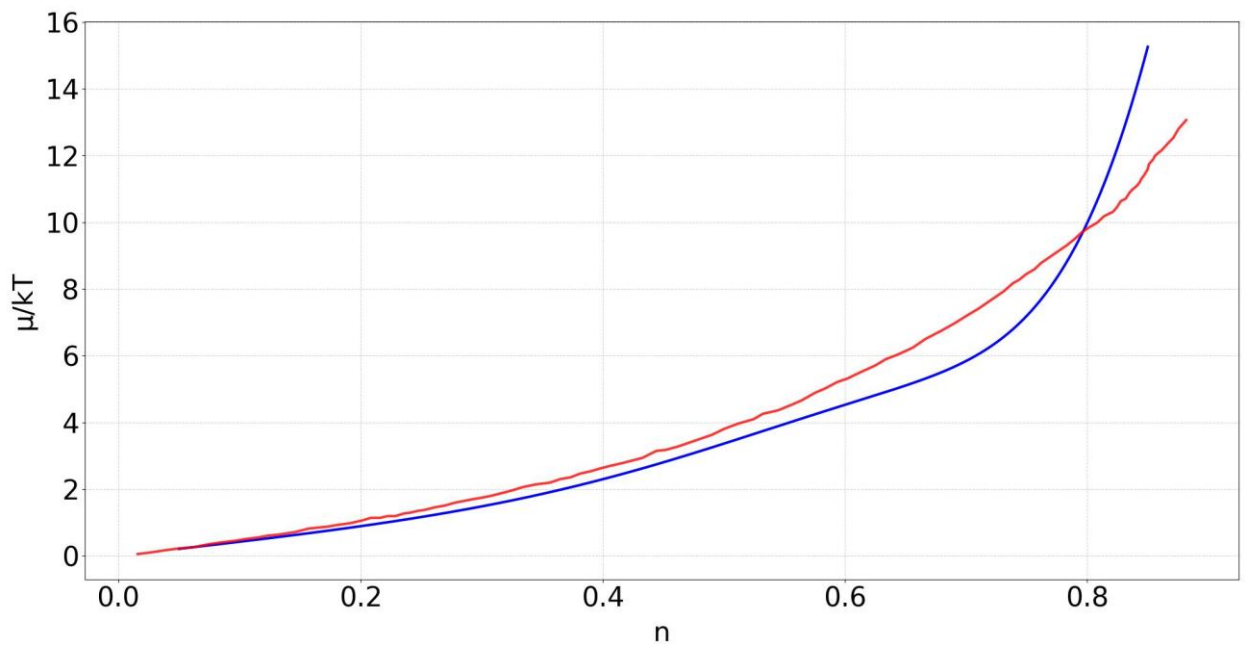


Рисунок 9 – Сравнение полученной зависимости $\mu(n)$ (синяя линия) с литературными данными (полученными методами молекулярной динамики) (красная линия)

Таблица 2 – Сравнение химического потенциала с литературными данными

n	η	$\mu(n)_{MD}$	$\mu(n)$	$\mu(n)_{CS}$	$\mu_1(n)$
0.574	0.3	4.89	4.23	4.9	10.1
0.715	0.374	7.55	6.16	7.72	19.6
0.758	0.397	8.53	7.54	8.86	24.06
0.813	0.425	10.62	11.07	10.25	31.4

Вычисленный химический потенциал $\mu(n)$ (рисунок 8) состоит из двух компонент: $\mu_1(n)$, соответствующей вкладу аналитического решения для функции $C_{12}^{(0)}(r_{12})$ в приближении Перкуса-Йевики, и $\mu_2(n)$, обусловленной вкладом неприводимых диаграмм. Таким образом, часть химического потенциала $\mu_2(n)$ можно считать поправкой к химическому потенциалу $\mu_1(n)$, что подтверждается полученным результатом: графики (рисунки 8-9) показывают, что введение $\mu_2(n)$, вычисляемой с помощью функции $D_{12}^{(0)}(r_{12})$, приводит к заметному снижению получаемых значений полного химического потенциала $\mu(n)$ (Табл. 2). Это указывает на систематическое и не пренебрежимо малое влияние нелокальных эффектов на термодинамику системы. Приведенные графики показывают, что зависимость μ_2 от плотности n нелинейная и значения полного химического потенциала μ при малых и средних значениях плотности n меньше значений полученных методами молекулярной динамики [45], при этом при высокой плотности ($n > 0.8$) полученные значения μ больше полученных методами МД и КС. Этот факт требует дальнейшего анализа, однако можно отметить, что полученное поведение химического потенциала μ в зависимости от плотности n гораздо ближе к результатам численных расчетов, чем к результатам, полученным в приближении Перкуса-Йевики без каких-либо поправок и которые являются сильно завышенными [10].

С помощью химического потенциала можно вычислить давление P , используя термодинамическое соотношение:

$$dP(n) = nd\mu(n) \quad (4.41)$$

Интегрирование обеих сторон соотношения приводит к выражению для давления как функции плотности:

$$P(n) = n\mu(n) - \int_0^n \mu(\tilde{n})d\tilde{n} \quad (4.42)$$

Поскольку данные для прямой зависимости давления от плотности $P(n)$ как правило не встречаются в литературе, на рисунке 10 показано сравнение полученных нами значений давления $P(n)$ с давлением, вычисленным через уравнение состояния и уравнение для сжимаемости (1.29, 1.30):

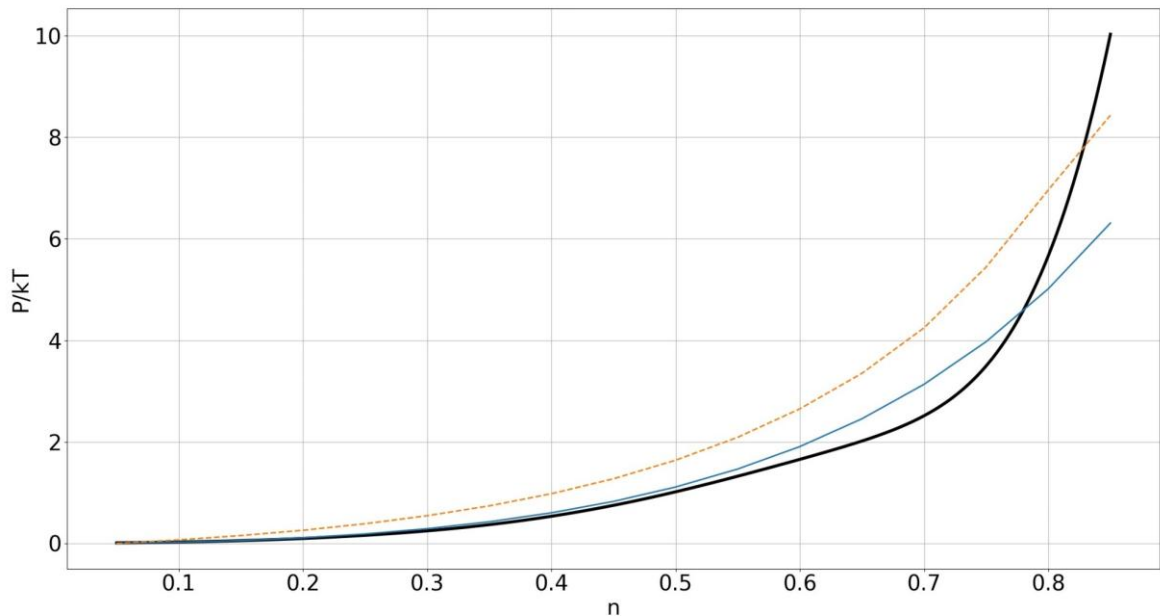


Рисунок 10 – Давление $P(n)$, вычисленное с помощью химического потенциала $\mu(n)$ в интервале $0 \leq n \leq 0.85$, в сравнении с давлением, полученным с помощью уравнения состояния (синяя линия) и уравнения для сжимаемости (желтая пунктирная линия)

Выбор интервала плотностей $0 \leq n \leq 0.85$ обусловлен тем, что приближение Перкуса-Йевики в этом диапазоне имеет физически

осмысленные решения. Полученная на основе химического потенциала зависимость давления P от плотности n (рисунок 10) демонстрирует монотонный рост, резко увеличивающийся при приближении к плотности плотных упаковок. При этом, видна продолжающаяся и с давлением тенденция занижения полученных значений при малых и средних значениях плотности по сравнению с численным решением, полученным с помощью уравнения состояния и уравнения для сжимаемости. Такое поведение, однако, в целом соответствует физическим представлениям о системе твердых сфер и подтверждает внутреннюю согласованность и корректность предложенного подхода.

4.4 Выводы к главе 4

В данной главе успешно завершена реализация предложенного подхода, направленного на аппроксимацию неприводимых диаграмм и тем самым учет нелокальных межмолекулярных взаимодействий. Вычислена поправка, представляющая собой аппроксимацию первого члена из бесконечного ряда неприводимых диаграмм, $S_{12}^{(0)}(r_{12})$ к прямой корреляционной функции $D_{12}^{(0)}(r_{12})$. Задача была сведена к решению линейного интегрального уравнения Вольтерра первого рода, для которого найдено численное решение с использованием аналитического продолжения и преобразования Фурье. Правая часть уравнения определена на основе аналитического решения для одночастичной корреляционной функции, полученного в предыдущей главе.

Анализ полученной полной прямой корреляционной функции $D_{12}^{(0)}(r_{12})$ показал, что учет вклада неприводимых диаграмм приводит к уменьшению значений функции в интервале $r_{12} < 1$ по сравнению с функцией $C_{12}^{(0)}(r_{12})$ в приближении Перкуса-Йевики, особенно с ростом плотности. Это свидетельствует о том, что нелокальные взаимодействия усиливают эффекты

ближнего порядка и степень структурированности жидкости в граничных слоях, что не наблюдается в стандартном приближении ПИ.

Важнейшим практическим результатом является то, что вычисленная функция $D_{12}^{(0)}(r_{12})$ позволяет напрямую определить химический потенциал системы. На его основе было рассчитано давление $P(n)$, в результате проблема термодинамического согласования, присущая всем известным приближениям, переносится в плоскость точности вычисления химического потенциала. Таким образом, предложенный метод обеспечивает получение физически осмысленных и более точных, по сравнению с известными аппроксимациями, результатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проделанной работы можно сформулировать следующие основные результаты и выводы:

1. Предложен новый теоретический подход к вычислению структурных и термодинамических характеристик граничных слоев жидкости, впервые позволяющий в явном виде учесть вклад нелокальных межмолекулярных взаимодействий. Подход основан на обобщенной аппроксимации Перкуса-Йефика, которая сводит сложную нелинейную задачу суммирования бесконечного ряда неприводимых диаграмм в уравнении Орнштейна-Цернике к последовательному решению двух линейных интегральных уравнений: уравнения Фредгольма второго рода для одночастичной корреляционной функции и уравнения Вольтерра первого рода для функции-поправки к прямой корреляционной функции.

2. Получено аналитическое решение линейного интегрального уравнения Фредгольма второго рода для одночастичной корреляционной функции граничного слоя жидкости в приближении Перкуса-Йефика для системы твердых сфер. Полученное решение носит осциллирующий и затухающий характер, что физически соответствует послойной структуре жидкости вблизи твердой поверхности.

3. На основе полученного аналитического решения вычислены термодинамические характеристики граничного слоя – адсорбция и локальная плотность. Проведено сравнение рассчитанных величин с известными результатами численного моделирования – методом молекулярной динамики, которое показало хорошее согласование. Установлено, что предложенный подход повышает точность расчетов по сравнению с традиционным приближением Перкуса-Йефика, что подтверждает важность учета нелокальных взаимодействий.

4. Разработан метод аппроксимации суммы бесконечного ряда неприводимых диаграмм, введенной нами в качестве функции-поправки $S_{12}(r)$ к прямой корреляционной функции $D_{12}^{(0)}(r_{12})$. Задача сведена к решению линейного интегрального уравнения Вольтерра первого рода, для которого найдено решение с помощью аналитического продолжения и преобразования Фурье.

5. Впервые вычислена прямая корреляционная функция $D_{12}^{(0)}(r_{12})$ для граничных слоев жидкости, в которой в явном виде учтены нелокальные межмолекулярные взаимодействия. Разработанный подход позволяет вычислять термодинамические параметры через химический потенциал, что переносит проблему термодинамического согласования, присущую всем известным приближениям, в проблему точности вычисления химического потенциала.

6. Результаты диссертации создают основу для построения полной микроскопической теории жидкостей и стекол на основе системы уравнений Орнштейна-Цернике с явным учетом неприводимых диаграмм. В работе показано, что приближение Перкуса-Йевики имеет более широкое применение, чем предполагалось до сих пор – данное приближение можно применять не только в уравнении для парной корреляционной функции, но и непосредственно в уравнении для одночастичной функции распределения. Проведенные вычисления для модели твердых сфер подтверждают, что разработанный метод является перспективным инструментом. Предложенный подход может быть распространен на системы с реалистичными потенциалами взаимодействия, в том числе для подробного описания перехода переохлажденной жидкости в стекло в рамках теории реплик, а также изучения структурных характеристик поверхностных слоев диэлектриков в рамках возможного практического применения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аграфонов Ю. В. Хаотический фазовый переход первого рода переохлажденная жидкость – идеальное стекло. / Ю. В. Аграфонов, И. С. Петрушин // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2020. – Т. 22. – №3. – С. 291–302.
2. Parisi G. The order parameter for spin glasses: a function on the interval 0-1 / G. Parisi // Journal of Physics A: Mathematical and General. – 1980. – Vol. 13. – №. 3. – P. L115-L121.
3. Mézard M. Spin Glass Theory and Beyond / M. Mézard, G. Parisi, M. A. Virasoro // Singapore: World Scientific. – 1987. – 461 p.
4. Martynov G. A. Fundamental theory of liquids; method of distribution functions / G. A. Martynov // Bristol: Adam Hilger. – 1992. – 470 p.
5. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. В 2-х томах. Т. 1 / Р. Балеску // М.: Мир. – 1978. – 405 с.
6. Боголюбов Н. Н. Проблемы динамической теории в статистической физике / Н. Н. Боголюбов // М.: Гостехиздат. – 1946. – 120 с.
7. Born M. A General Kinetic Theory of Liquids / M. Born, H. S. Green // Cambridge: University Press. – 1949. – 98 p.
8. Kirkwood J. G. Statistical Mechanics of Fluid Mixtures / J. G. Kirkwood // The Journal of Chemical Physics. – 1935. – Vol. 3. – №. 5. – P. 300-313.
9. Yvon J. La théorie statistique des fluides et l'équation d'état / J. Yvon // Paris: Hermann & Cie. – 1935. – 48 p.
10. Hansen J.-P. Theory of Simple Liquids. 4th ed. / J.-P. Hansen, I. R. McDonald // Amsterdam: Academic Press. – 2013. – 544 p.
11. Kirkpatrick T. R. Scaling and dynamics of structural glasses / T. R. Kirkpatrick, D. Thirumalai, P. G. Wolynes // Physical Review A. – 1989. – Vol. 40. – №. 2. – P. 1045-1054.

12. Biroli G. The RFOT Theory of Glasses: Recent Progress and Open Issues / G. Biroli, J. P. Bouchaud // *Comptes Rendus. Physique.* – 2023. – Vol. 24. – P. 9-23.
13. Kurchan J. Exact theory of dense amorphous hard spheres in high dimension. II. The high density regime and the Gardner transition / J. Kurchan et al. // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2013. – Т. 117. – №. 42. – P. 12979-12994.
14. Bomont J. M. An alternative scheme to find glass state solutions using integral equation theory for the pair structure / J. M. Bomont, G. Pastore // *Molecular Physics.* – 2015. – Vol. 113. – №. 17-18. – P. 2770-2775.
15. Parisi G. Theory of Simple Glasses: Exact Solutions in Infinite Dimensions / G. Parisi, P. Urbani, F. Zamponi // Cambridge University Press. – 2020. – 342 p.
16. Berthier L. Configurational entropy of glass-forming liquids / L. Berthier, M. Ozawa, C. Scalliet // *The Journal of chemical physics.* – 2019. – Т. 150. – №. 16. – P. 1609021-16090222.
17. Саркисов Г. Н. Приближенные уравнения теории жидкостей в статистической термодинамике классических жидких систем / Г. Н. Саркисов // *Успехи физических наук.* – 1999. – Т. 169. – №. 6. – С. 625-642.
18. Саркисов Г. Н. Молекулярные функции распределения стабильных, метастабильных и аморфных классических моделей / Г. Н. Саркисов // *Успехи физических наук.* – 2002. – Т. 172. – №. 6. – С. 647-669.
19. Caccamo C. Integral equation theory description of phase equilibria in classical fluids / C. Caccamo // *Physics Reports.* – 1996. – Vol. 274. – №. 1-2. – P. 1-105.
20. Agrafonov Y. V. Nonlocal Effects of Intermolecular Interaction in Boundary Layers of Liquids / Y. V. Agrafonov et al. // *Physics of Atomic Nuclei.* – 2024. – Vol. 87. – №. 10. – P. 1444-1448.

21. Wolynes P. G. Theory of structural glasses and supercooled liquids / P. G. Wolynes, V. Lubchenko // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 2007. – Vol. 58. – №. 1. – P. 235-266.

22. Berthier L. How to “measure” a structural relaxation time that is too long to be measured? / L. Berthier, M. D. Ediger // *The Journal of Chemical Physics.* – 2020. – Т. 153. – №. 4. – P. 0445011-04450116.

23. Kauzmann W. The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures / W. Kauzmann // *Chemical Reviews.* – 1948. – Vol. 43. – №. 2. – P. 219-256.

24. Bomont J. M. Revisiting the replica theory of the liquid to ideal glass transition / J. M. Bomont, J. P. Hansen, G. Pastore // *The Journal of Chemical Physics.* – 2019. – Т. 150. – №. 15. – P. 1545041-1545047.

25. Mézard M. Thermodynamics of glasses: A first principles computation / M. Mézard, G. Parisi // *Journal of Physics: Condensed Matter.* – 1999. – Vol. 11. – №. 10A. – P. A157-A165.

26. Martynov G. A. Exact equations and the theory of liquids / G. A. Martynov, G. N. Sarkisov // *Molecular Physics.* – 1983. – Vol. 49. – №. 6. – P. 1495-1504.

27. Крокстон К. Физика жидкого состояния / К. Крокстон // М.: Мир. – 1978. – 400 с.

28. Ornstein L. S. Accidental deviations of density and opalescence at the critical point of a single substance / L. S. Ornstein, F. Zernike // *Proceedings of the Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences.* – 1914. – Vol. 17. – P. 793-806.

29. Аграфонов Ю. В. Граничные структуры жидкости и голографические регистрирующие среды / Ю. В. Аграфонов и др. // *Компьютерная оптика.* – 1999. – №. 19. – С. 118-124.

30. Мартынов Г. А. Термодинамика и гидродинамика (статистическое обоснование). 2. Термодинамическое равновесие / Г. А. Мартынов // ТМФ. – 2003. – Т. 134. – №. 2. – С. 325-336.

31. Barker J. A. What is "liquid"? Understanding the states of matter / J. A. Barker, D. Henderson // Reviews of Modern Physics. – 1976. – Vol. 48. – №. 4. – P. 587.

32. Morita T. Theory of Classical Fluids: Hyper-Netted Chain Approximation / T. Morita // Progress of Theoretical Physics. – 1958. – Vol. 20. – №. 6. – P. 920-938.

33. Percus J. K. Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates / J. K. Percus, G. J. Yevick // Physical Review. – 1958. – Vol. 110. – №. 1. – P. 1-13.

34. Rogers F. J. New, thermodynamically consistent, integral equation for simple fluids / F. J. Rogers, D. A. Young // Physical Review A. – 1984. – Vol. 30. – №. 2. – P. 999-1007.

35. Malijevský A. The bridge function for the hard sphere fluid / A. Malijevský, S. Labík // Molecular Physics. – 1987. – Vol. 60. – №. 3. – P. 663-669.

36. Vompe A. G. The self-consistent statistical theory of condensation / A. G. Vompe, G. A. Martynov // The Journal of Chemical Physics. – 1997. – Vol. 106. – №. 14. – P. 6095-6101.

37. Rosenfeld Y. Theory of simple classical fluids: Universality in the short-range structure / Y. Rosenfeld, N. W. Ashcroft // Physical Review A. – 1979. – Vol. 20. – №. 3. – P. 1208.

38. Paganini I. E. Properties of the hard-sphere fluid at a planar wall using virial series and molecular-dynamics simulation / I. E. Paganini et al. // The Journal of Chemical Physics. – 2018. – Vol. 149. – №. 1. – P. 014704.

39. Verlet L. Computer "experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules / L. Verlet // *Physical Review*. – 1967. – Vol. 159. – №. 1. – P. 98.

40. Metropolis N. Equation of state calculations by fast computing machines / N. Metropolis et al. // *The journal of chemical physics*. – 1953. – T. 21. – №. 6. – C. 1087-1092.

41. Goodall R. E. A. Data-driven approximations to the bridge function yield improved closures for the Ornstein-Zernike equation / R. E. A. Goodall, A. A. Lee // *Soft Matter*. – 2021. – Vol. 17. – №. 21. – P. 5393-5400.

42. Carnahan N. F. Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres / N. F. Carnahan, K. E. Starling // *The Journal of Chemical Physics*. – 1969. – Vol. 51. – №. 2. – P. 635-636.

43. Tikhonov D. A. A hard sphere fluid near a hard wall. A new formula for the density profile and the results of a molecular dynamics simulation / D. A. Tikhonov et al. // *Journal of Molecular Liquids*. – 1999. – Vol. 82. – №. 1. – P. 3-17.

44. Heyes D. M. Chemical potential of a test hard sphere of variable size in a hard-sphere fluid / D. M. Heyes, A. Santos // *The Journal of Chemical Physics*. – 2016. – T. 145. – №. 21. – P. 2145041-2145048.

45. Adams D. J. Chemical potential of hard-sphere fluids by Monte Carlo methods / D. J. Adams // *Molecular Physics*. – 1974. – Vol. 28. – №. 5. – P. 1241-1252.