

На правах рукописи



Халаимов Даниил Вячеславович

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

Специальность 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Иркутск – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Иркутский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ИГУ»).

Научный руководитель: **Аграфонов Юрий Васильевич**, доктор  
физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Апфельбаум Евгений Михайлович**  
доктор физико-математических наук,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Объединенный институт высоких температур Российской академии  
наук (ОИВТ РАН),  
старший научный сотрудник лаборатории теплофизических и  
кинетических свойств вещества

**Лебедев-Степанов Пётр Владимирович**  
кандидат физико-математических наук,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,  
ведущий научный сотрудник отделения «Институт кристаллографии  
им. А.В. Шубникова» Курчатова комплекса кристаллографии и  
фотоники

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина  
Российской академии наук (ИФВД РАН).

Защита диссертации состоится «23» сентября 2026 г. в 13:00 часов на заседании диссертационного совета Д 24.2.306.01 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Иркутский государственный университет» по адресу: 664003, г. Иркутск, бульвар Гагарина, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского государственного университета и на сайте <https://isu.ru/>.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук, доцент

А.Э.Растёгин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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 стеклованного состояния был достигнут существенный прогресс, в частности, следует отметить исследования международной коллаборации под руководством нобелевского лауреата по физике 2021 года Джоржио Паризи [2, 3]. Тем не менее, данная теория, используя математический аппарат интегральных уравнений для частичных функций распределения, опирается на феноменологически сконструированные, упрощенные интегральные уравнения, не учитывающие 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 для частичных функций распределения. Поэтому можно реализовать альтернативный подход к описанию перехода из переохлаждённой жидкости в стекло именно на основе полной системы уравнений Орнштейна-Цернике, 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. 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 локальную плотность и ближний порядок молекулярной системы, в данной работе рассматривается внешнее поле, которое задается

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 теории реплик стеклообразного состояния, первоначально сформулированной для описания перехода переохлажденной 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-Йефика 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 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. Помимо этого, одного лишь решения уравнения Орнштейна-Цернике для пространственно-неоднородной жидкости недостаточно для вычисления термодинамических величин, необходимо рассматривать совместное решение двух уравнений для двухчастичной и одночастичной функций распределения. В данной работе предлагается представление прямой корреляционной функции как суммы прямой корреляционной функции, получаемой из аналитического решения в приближении Перкуса-Йефика в модели твердых сфер и функции-поправки, учитывающей вклад неприводимых диаграмм в уравнении Орнштейна-Цернике. 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 значение рассматриваемого в работе случая модельной твердой идеально гладкой поверхности не ограничивается. В качестве дальнейшего шага можно задать реальный потенциал внешнего силового поля в системе уравнений Орнштейна-Цернике 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 переохлажденных жидкостей, широко используются для передачи информации в оптических контактах в интегральных микросхемах. Поэтому предложенный в работе альтернативный подход к описанию перехода из переохлажденной 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-Йефика 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, обеспечена 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:

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; 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; 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.

**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 РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, связанная с недостатками существующих теоретических моделей в физике жидкостей, не учитывающих нелокальные молекулярные взаимодействия. Сформулирована цель работы – разработка способа вычисления структурных и термодинамических характеристик жидкостей и их граничных слоев с учетом вклада неприводимых диаграмм, а также перечислены задачи работы и положения, выносимые на защиту. Приведена научная новизна и практическая значимость исследования, методы, позволяющие достигнуть поставленные задачи. Представлены сведения об апробации работы и публикациях по теме диссертации.

В **Главе 1** рассмотрены основные представления и методы современной статистической физики жидкостей и стекол. Описаны существующие подходы – метод интегральных уравнений и численные эксперименты. Сформулирован недостаток существующих подходов в методе интегральных уравнений – отсутствие учета нелокальных взаимодействий. В **разделе 1.1** дано краткое описание эволюции представлений и методов статистической физики жидкостей и современных теорий, объясняющих процесс стеклования, в частности рассмотрена теория RFOT (Random First Order Transition) [4]. В **разделе 1.2** в методе интегральных уравнений рассмотрен аппарат частичных функций распределения и приведено уравнение Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона (ББГКИ). В **разделе 1.3** подробно рассматривается уравнение Орнштейна-Цернике, получаемое преобразованием из уравнения ББГКИ и которое вводит в рассмотрение прямые корреляционные функции  $C_{ij}(r_i, r_j)$ ,  $D_{ij}(r_i, r_j)$  и парную корреляционную функцию  $h_{ij}(r_i, r_j)$ :

$$\begin{aligned}\omega_1 &= n \int G_2 D_{12} d(2) + \mu \\ h_{12} &= C_{12} + n \int G_3 C_{13} h_{23} d(3)\end{aligned}\tag{1}$$

где  $\omega$  – так называемый перенормированный потенциал, являющийся добавкой, учитывающей не только взаимодействие частиц между собой, но и взаимодействие через окружающую среду;  $n = \frac{N}{V}\sigma^3$  – 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  $i$ ,  $\mu$  – химический потенциал, показывающий изменение свободной энергии при изменении числа частиц в системе на единицу и который определяется граничным условием перехода к пространственной жидкости в отсутствие внешних полей. Парная корреляционная функция  $h_{12}$  определяется как:

$$\begin{aligned} h_{12}(r_1, r_2) &= \exp\left[-\frac{\Phi_{12}(|r_1 - r_2|)}{kT} + \omega(r_1, r_2)\right] - 1 = \\ &= G_{12}(r_1, r_2) - 1 \end{aligned} \quad (2)$$

В свою очередь, прямые корреляционные функции  $D_{ij}$  и  $C_{ij}$  содержат бесконечные функциональные ряды, состоящие из так называемых неприводимых диаграмм, или бридж-функционалов  $A_{ij}(r_{ij})$ ,  $B_{ij}(r_{ij})$  [5]:

$$\begin{aligned} D_{ij} &= h_{ij} - \omega_{ij} - \frac{1}{2}h_{ij}(\omega_{ij} + A_{ij}) \\ C_{ij} &= h_{ij} - \omega_{ij} + B_{ij} \end{aligned} \quad (3)$$

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

$$\begin{aligned} A_{ij}(r_{ij}) &= \frac{1}{3}B_{ij}(r_{ij}) + \frac{1}{6} \text{ (triangle diagram) } - \frac{1}{12} \text{ (square diagram) } \\ B_{ij}(r_{ij}) &= \frac{1}{2} \text{ (triangle diagram) } + \text{ (pentagon diagram) } + \text{ (hexagon diagram) } + \text{ (heptagon diagram) } + \frac{1}{2} \text{ (rectangle diagram) } + \dots \end{aligned} \quad (4)$$

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 (4) 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.

Каждый бридж-функционал 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. 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  $r_{ij}$  [5].

Поскольку точное суммирование всего бесконечного ряда диаграмм невозможно, в практических расчетах для решения конкретных задач точные выражения для бридж-функционалов аппроксимируют, заменяя их более простыми локальными бридж-функциями. Т.е. 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 [6]. Далее в разделе детально рассмотрена первая неприводимая диаграмма в  $B_{ij}(r_{ij})$  для иллюстрации идеологии, лежащей в основе различных аппроксимаций.

В разделе 1.4 рассмотрен случай пространственно-однородных систем (объемных жидкостей, вдали от ограничивающих поверхностей), для которых уравнение Орнштейна-Цернике значительно упрощается, а прямая  $C_{12}(r_{12})$  и парная  $h(r_{12})$  корреляционные функции определяют ближний порядок (микроструктуру) с помощью уравнения следующего вида:

$$h(r_{12}) = C_{12}(r_{12}) + n \int_V C_{12}(r_{13}) h(r_{23}) d\vec{r}_{13} \quad (5)$$

В связи с этим дано пояснение, что поскольку это одно уравнение с двумя неизвестными функциями –  $h$  и  $C$ , а также в прямую корреляционную функцию  $C$  входят бридж-функционалы, то, существующие подходы предлагают аппроксимации – в рядах неприводимых диаграмм оставляют только те слагаемые, которые поддаются суммированию, 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 [7].

Дано подробное описание приближенных интегральных уравнений (аппроксимаций) для объемных жидкостей, вводящих замыкание между прямой и парной корреляционными функциями. таких как гиперцепное (ГПЦ, HNC), Мартынова-Саркисова (МС, MS) и Роджерса-Янга (РЯ, RJ), а также используемое в работе приближение Перкуса-Йевики (ПЙ, PJ) [7]:

$$B(r) = - \sum_{k=2}^{\infty} \frac{1}{k!} \omega^k = -(e^{\omega} - 1 - \omega) \quad (6)$$

Отмечено, что для замыкания Перкуса-Йевики 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, чем, в числе прочего, обосновано применение приближения в работе.

Подчеркнуто, что 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. Отмечена проблема термодинамического согласования – 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.

В разделе 1.5 приведен краткий обзор методов численного эксперимента, их преимуществ и недостатков применительно к разным физическим системам. В подразделе 1.5.1 описана общая схема итерационного метода решения интегральных уравнений с помощью преобразования Фурье [8]. В подразделе 1.5.2 кратко рассмотрены методы молекулярной динамики и Монте-Карло, их роль в оценке применимости аппроксимаций для тех или иных систем, а также их ограничения при применении в рамках процесса стеклования. В подразделе 1.5.3 приведены возможные направления применения нейросетей в контексте интегральных уравнений физики жидкостей и стекол [9], потенциальные преимущества такого применения и основные недостатки – необходимость больших обучающих наборов, проблема гарантии физической осмысленности предсказаний и их интерпретируемость, а также огромная вычислительная стоимость при обучении моделей.

В Главе 2 представлена обобщенная аппроксимация Перкуса-Йевики для граничных слоев молекулярной жидкости твердых сфер. Показан традиционный подход при решении интегральных уравнений для одночастичной и двухчастичной функций распределения – синглетное приближение, которое вносит неизвестную 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.

В разделе 2.1 приведены основные сведения о модельном потенциале твердых сфер, для которого, с одной стороны, существует большое количество данных численных экспериментов. С другой стороны, результаты, полученные в рамках этого потенциала, могут быть обобщены на более реалистичные потенциалы. Потенциал твердых сфер также важен, поскольку отталкивательное короткодействующее взаимодействие на близких расстояниях определяет геометрическую упаковку при высокой плотности, а именно этот физический эффект модель твердых сфер позволяет явно выделить. Потенциал твердых сфер записывается в виде:

$$\Phi(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r \geq \sigma \end{cases} \quad (7)$$

где  $\sigma$  – характерный размер молекулы, а термодинамические и структурные характеристики (и соответственно функции распределения) зависят только от одной переменной – плотности  $\eta$ :

$$\eta = \frac{\pi N}{6 V} \sigma^3 = \pi \frac{n}{6} \quad (8)$$

Показано, что относительная простота модели позволяет в приближении Перкуса-Йевики получить аналитическое решение для прямой корреляционной функции  $C(r)$ :

$$C(r) = \frac{-(1 + 2\eta)^2 + \left(1 + \frac{1}{2}\eta\right)^2 r - \frac{1}{2}\eta(1 + 2\eta)^2 r^3}{(1 - \eta)^4} \quad (9)$$

где  $\eta$  – безразмерная плотность (8),  $r$  – расстояние между центрами частиц. Данная функция определяет ближний порядок вдали от ограничивающей поверхности.

В разделе 2.2 подробно рассмотрено широко используемое синглетное приближение для жидкости в контакте с идеальной твердой поверхностью. В такой системе симметрия пространства нарушается, что приводит к формированию граничных слоев с особой микроструктурой. Для расчета термодинамических характеристик такой системы достаточно вычислить одночастичную функцию распределения  $G_1$  и парную корреляционную функцию  $h_{12}(r_{12})$ . Одночастичная функция распределения в такой системе зависит только от одной переменной – удаления частицы от поверхности  $z$ , в свою очередь, двухчастичная функция распределения, входящая в уравнение для  $h_{12}(r_{12})$ , зависит уже от трех переменных: расстояния между центрами частиц  $r_{12}$  и удаления каждой из них от поверхности  $z_1, z_2$ .

Для решения такой сложной системы интегральных соотношений применяется синглетное приближение [7], заключающееся в замене прямой  $C_{12}(r_{12}, z_1, z_2)$  и парной  $h_{12}(r_{12}, z_1, z_2)$  корреляционных функций многих переменных их граничными значениями вдали от поверхности  $C_{12}^{(0)}(r_{12})$ ,  $h_{12}^{(0)}(r_{12})$ . Таким образом, парная корреляционная функция рассматривается для пространственно-однородной жидкости и определяется как:

$$h_{12}^{(0)}(r_{12}) = C_{12}^{(0)}(r_{12}) + \frac{2\pi}{n} \int_0^\infty r_{13} dr_{13} C_{12}^{(0)}(r_{13}) \int_{|r_{12}-r_{13}|}^{r_{12}+r_{13}} r_{23} dr_{23} h_{12}^{(0)}(r_{23}) \quad (10)$$

А прямая корреляционная функция  $D_{12}(r_{12})$  определяется с помощью химического потенциала  $\mu$ , с учетом, что в синглетном приближении рассматривается предельный переход к объемной жидкости вдали от твердой поверхности, т.е. из пространства с аксиальной симметрией к пространству с сферической симметрией:

$$\begin{aligned} \mu &= -2\pi n \int_{-\infty}^{+\infty} dz_2 \int_0^{+\infty} \rho_{12} d\rho_{12} D_{12}^{(0)}(r_{12}) = \\ &= -2\pi n \left( \int_{z_1}^\infty dz \int_z^{+\infty} r_{12} dr_{12} D_{12}^{(0)}(r_{12}) + \int_0^\infty dz_2 \int_{|z_{12}|}^{+\infty} r_{12} dr_{12} D_{12}^{(0)}(r_{12}) \right) \end{aligned} \quad (11)$$

Поскольку все аппроксимации применяются для пространственно-однородных систем, в литературе [7,8] не проводится различие между прямыми корреляционными функциями  $C_{12}^{(0)}(r_{12})$  и  $D_{12}^{(0)}(r_{12})$ , которые в общем случае не тождественны. Тем не менее, в уравнении (10) осуществляется замена  $D_{12}^{(0)}(r_{12}) \rightarrow C_{12}^{(0)}(r_{12})$ , в результате чего из первого уравнения в соотношении ОЦ (1) получается нелинейное интегральное уравнение для одночастичной функции распределения  $G_1(z_1)$ :

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

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.

Однако, замена  $D_{12}^{(0)}(r_{12}) \rightarrow C_{12}^{(0)}(r_{12})$  при применении синглетного приближения вносит неизвестную методическую погрешность, которая проявляется при дальнейшем вычислении термодинамических величин и ведет к различию получаемых значений с значениями определенными с помощью численных методов, например метами молекулярной динамики. В связи с чем в **разделе 2.3** предложен способ оценки прямой корреляционной функции  $D_{12}(r_{12}, z_1, z_2)$ , которая заменяется граничным значением  $D_{12}^{(0)}(r_{12})$ , которое рассматривается как:

$$D_{12}^{(0)}(r_{12}) = C_{12}^{(0)}(r_{12}) + S(r_{12}) \quad (13)$$

где:

$$S_{12} = -\frac{1}{2} h_{12} (\omega_{12} + A_{12}) - B_{12} \quad (14)$$

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 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.

Далее представлено применение обобщенного замыкания Перкуса-Йевики для уравнения для одночастичной функции распределения в системе твердых сфер, граничащей с твердой поверхностью. Одночастичная функция распределения имеет вид:

$$G_1(z_1) = e^{\omega_1(z_1)} \quad (15)$$

Подстановкой граничного значения прямой корреляционной функции  $D_{12}^{(0)}(r_{12})$  (15) в уравнение Орнштейна-Цернике (1), получено нелинейное интегральное уравнение для одночастичной функции распределения:

$$\begin{aligned} \omega_1(z_1) - (2\pi n \int_0^\infty dz_2 (e^{\omega_1(z_2)} - 1) \int_{|z_{12}|}^\infty r_{12} dr_{12} C_{12}^{(0)}(r_{12}) \\ - 2\pi n \int_{z_1}^\infty dz \int_z^\infty r_{12} dr_{12} C_{12}^{(0)}(r_{12})) = W_{12}(z_1) \end{aligned} \quad (16)$$

В уравнение входят две неизвестные функции – искомый потенциал  $\omega_1(z_1)$ , через который выражается одночастичная функция распределения и функция  $W_{12}(z_1)$ :

$$\begin{aligned} W_{12}(z_1) = 2\pi n \int_0^\infty dz_2 (e^{\omega_1(z_2)} - 1) \int_{|z_{12}|}^\infty r_{12} dr_{12} S_{12}^{(0)}(r_{12}) \\ - 2\pi n \int_{z_1}^\infty dz \int_z^\infty r_{12} dr_{12} S_{12}^{(0)}(r_{12}) \end{aligned} \quad (17)$$

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. Предложено обобщенное замыкание Перкуса-Йевики:

$$W_{12}(z_1) = \omega_1(z_1) - (e^{\omega_1(z_1)} - 1) \quad (18)$$

Такое замыкание переносит известную аппроксимацию Перкуса-Йевики для бридж-функционала  $B(r)$  в объемной жидкости (6) 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 о том, 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.

Преимущество такой аппроксимации состоит в том, что она позволяет разделить исходную сложную задачу на две последовательные. Применение обобщенной аппроксимации для уравнения (16) позволяет получить линейное интегральное уравнение Фредгольма второго рода, зависящее только от одночастичной корреляционной функции  $(e^{\omega_1(z_1)} - 1)$ :

$$\begin{aligned} e^{\omega_1(z_1)} - 1 = 2\pi n \int_0^\infty dz_2 (e^{\omega_1(z_2)} - 1) \int_{|z_{12}|}^\infty r_{12} dr_{12} C_{12}^{(0)}(r_{12}) \\ - 2\pi n \int_{z_1}^\infty dz_{12} \int_{z_{12}}^\infty r_{12} dr_{12} C_{12}^{(0)}(r_{12}) \end{aligned} \quad (19)$$

Далее, зная решение уравнения Фредгольма второго рода (19), можно найти решение линейного интегрального уравнения Вольтерра первого рода для суммы бесконечного ряда неприводимых диаграмм  $S_{12}(r_{12})$  в обобщенной аппроксимации Перкуса-Йевики:

$$\begin{aligned}
& 2\pi n \int_0^\infty dz_2 (e^{\omega_1(z_2)} - 1) \int_{|z_{12}|}^\infty r_{12} dr_{12} S_{12}^{(0)}(r_{12}) \\
& - 2\pi n \int_{z_1}^\infty dz \int_z^\infty r_{12} dr_{12} S_{12}^{(0)}(r_{12}) = \omega_1(z_1) - (e^{\omega_1(z_1)} - 1)
\end{aligned} \tag{20}$$

В результате обобщенное замыкание Перкуса-Йевики 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.

В **Главе 3** получено аналитическое решение линейного интегрального уравнения Фредгольма второго рода для одночастичной корреляционной функции. С помощью этого решения вычислены адсорбция и локальная плотность. Показано, что полученные значения этих термодинамических величин близки к значениям, полученным с помощью молекулярной динамики, и превосходят по точности результаты, полученные при использовании только приближения Перкуса-Йевики.

В **разделе 3.1** приведено аналитическое решение линейного интегрального уравнения Фредгольма второго рода (19) где в виде  $f(z_1) = (e^{\omega_1(z_1)} - 1)$  определена одночастичная корреляционная функция. С помощью переопределения аналитического решения для прямой корреляционной функции (9) и внутреннего интегрирования, а также с учетом условия непрерывности  $f(z_1)$  и её первой производной в точке  $z_1 = 1$ , функция  $f(z_1)$  определена на двух интервалах:

$$\begin{aligned}
f(z_1) &= -12\eta \int_0^{1+z_1} dz_2 f(z_2) \psi(|z_1 - z_2|) + 12\eta \int_{z_1}^1 dz_2 \psi(z_2) & z_1 \leq 1 \\
f^{(1)}(z_1) &= -12\eta \int_{z_1-1}^{z_1+1} dz_2 f(z_2) \psi^{(1)}(|z_1 - z_2|) & z_1 \geq 1
\end{aligned} \tag{21}$$

Таким образом, совместное решение этих двух уравнений позволяет найти решение для одночастичной корреляционной функции на всем интервале  $0 \leq z_1 < \infty$ .

Показано, что решение уравнения, определяющее одночастичную корреляционную функцию в области  $z_1 \geq 1$ , можно представить в следующем виде

$$f(z_1) = e^{-k_1 z_1} (A \sin k_2 z_1 + B \cos k_2 z_1) \quad z_1 \geq 1 \tag{22}$$

Подстановка этого решения в (21) приводит к системе двух трансцендентных уравнений для определения волновых векторов, определяющих декремент затухания и период осцилляций одночастичной корреляционной функции. Оставшиеся неизвестными амплитуды  $A$  и  $B$  находятся из условия непрерывности функции и ее первой производной в точке  $z_1 = 1$ , что в итоге приводит к решению для интервала  $z_1 \geq 1$ :

$$f(z_1) = e^{-k_1(z_1-1)} \left[ \left( f^{(1)}(1) + k_1 f(1) \right) \frac{\sin k_2 (z_1 - 1)}{k_2} + f(1) \cos k_2 (z_1 - 1) \right] \tag{23}$$

Показано, что решение неоднородного уравнения, определяющего одночастичную корреляционную функцию в области  $z_1 \leq 1$ , зависит от правой части. Соответственно решение неоднородного уравнения на интервале  $z_1 \leq 1$ , с учетом непрерывности функции и ее первой производной в точке  $z_1 = 1$ , представлено в виде полинома по степеням  $(1 - z_1)^{(m)}$ :

$$f(z_1) = \sum_{m=0}^6 (-1)^m \frac{f^{(m)}(1)}{m!} (1 - z_1)^{(m)} \quad z_1 \leq 1 \quad (24)$$

где коэффициенты  $f^{(m)}(1)$  определяются из системы линейных алгебраических уравнений.

На основе полученного решения приведен график (рисунок 1) одночастичной корреляционной функции в зависимости от расстояния  $z_1$  при значениях плотности  $\eta = 0.157, \eta = 0.314, \eta = 0.471$ . Начало отсчёта выбрано в центре частицы, рассматриваемой как твёрдая сфера, расстояние между центрами двух твёрдых сфер в единицах  $\sigma$  равно единице.

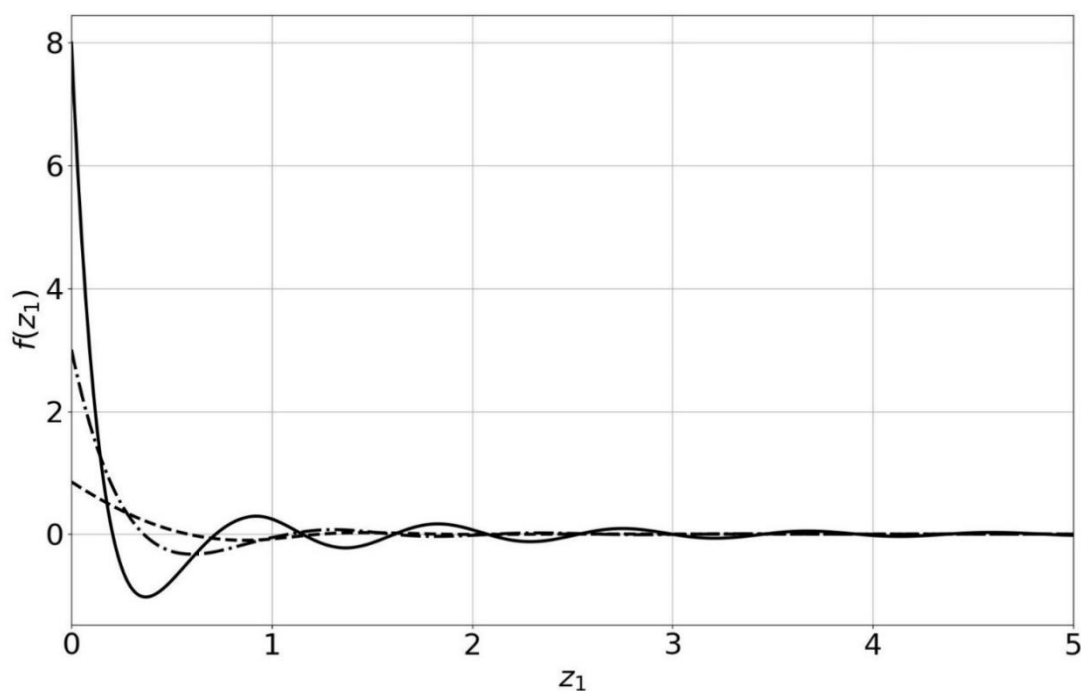


Рисунок 1 – Одночастичная корреляционная функция при плотности  $\eta = 0.157$  обозначена пунктирной линией, при плотности  $\eta = 0.314$  – пунктирной линией с точками и при плотности  $\eta = 0.471$  – сплошной линией

Решение – осциллирующее и затухающее, что соответствует физическим представлениям о послойном заполнении поверхностного слоя, с учетом корреляции в расположении частиц, с увеличением плотности, возрастает структурирование граничного слоя.

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 разделе 3.2 представлены значения локальной плотности  $nF(0)$  и адсорбции  $\tilde{\Gamma}$ , полученные с помощью одночастичной корреляционной функции в обобщенном приближении Перкуса-Йевики. Проведено сравнение полученных результатов (середина таблицы) с данными численного эксперимента (молекулярная динамика), обозначенных индексом MD и данными приближения Перкуса-Йевики (обозначены индексом PY) [10]:

Таблица 1 – Сравнение 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                 |

Тем самым показано, что учёт нелокальных взаимодействий в рамках предложенного подхода повышает точность описания структуры граничных слоёв.

В Главе 4 завершена реализация предложенного способа учета нелокальных межмолекулярных взаимодействий. Вычислена поправка, представляющая собой сумму бесконечного ряда неприводимых диаграмм,  $S_{12}^{(0)}(r_{12})$  к прямой корреляционной функции  $D_{12}(r_{12})$ . Задача сведена к решению линейного интегрального уравнения Вольтерра первого рода, для которого найдено численное решение с использованием преобразования Фурье. На основе вычисленной функции  $D_{12}(r_{12})$  напрямую определен химический потенциал. На его основе рассчитано давление как демонстрация устранения проблемы термодинамической несогласованности, присущей большинству приближенных интегральных уравнений. Проведен анализ полученных результатов.

В разделе 4.1 подробно рассмотрен вывод интегрального уравнения типа Вольтерра первого рода для функции  $S_{12}^{(0)}(x)$ :

$$\int_0^{z_1} x dx f(z_1 - x) S_{12}^{(0)}(x) - \int_0^{\infty} x dx f(z_1 + x) S_{12}^{(0)}(x) - \int_{z_1}^{\infty} x dx S_{12}^{(0)}(x) =$$

$$= \frac{f(z_1) f^{(1)}(z_1)}{2\pi n(1 + f(z_1))} \quad (25)$$

Для этого уравнения (20) путем дифференцирования по переменной  $z_1$  введено вспомогательное уравнение Фредгольма второго рода:

$$(1 + f(0)) z_1 S_{12}^{(0)}(z_1) + \frac{1}{2} \int_0^{z_1} dt f^{(1)}(t) (z_1 - t) S_{12}^{(0)}(z_1 - t) + \quad (26)$$

$$+ \int_{z_1}^{\infty} dt f^{(1)}(t)(z_1 - t)S_{12}^{(0)}(t - z_1) = F^{(1)}(z_1)$$

где ядро и правая часть  $F^{(1)}(z_1) = \frac{dF(z_1)}{dz_1}$ ,  $F(z_1) = \frac{f(z_1)f^{(1)}(z_1)}{2\pi n(1+f(z_1))}$  содержат функции  $f(z_1)$  и  $f^{(1)}(z_1)$ , которые вычисляются из (23, 24). Таким образом обобщенное замыкание Перкуса-Йевики связывает между собой одночастичную функцию распределения  $G_1(z_1)$  и функцию  $S_{12}(r_{12})$ .

В разделе 4.2 приведено решение уравнения (26) с помощью аналитического продолжения и преобразования Фурье. В результате аналитического продолжения в область отрицательных значений аргумента уравнение (26) принимает более простой вид:

$$(1 + f(0))z_1 S_{12}^{(0)}(z_1) + \int_{-\infty}^{\infty} dt f^{(1)}(z_2)(z_1 - z_2)S_{12}^{(0)}(z_1 - z_2) = F^{(1)}(z_1) \quad (27)$$

В результате Фурье-преобразования определены Фурье-компоненты:

$$\begin{aligned} \tilde{S}_k &= \int_0^{\infty} dz_1 z_1 S_{12}^{(0)}(z_1) \sin kz_1 \\ f_k^{(1)} &= \int_0^{\infty} dz_1 f^{(1)}(z_1) \cos kz_1 \\ F_k^{(1)} &= \int_0^{\infty} dz_1 F^{(1)}(z_1) z_1 \sin kz_1 \end{aligned} \quad (28)$$

Таким образом, уравнение (27) сводится к алгебраическому уравнению для Фурье-компоненты  $\tilde{S}_k$ :

$$(1 + f(0))(-i)\tilde{S}_k + (-i)f_k^{(1)}\tilde{S}_k = -iF_k^{(1)} \quad (29)$$

Обратным Фурье-преобразованием восстановлена функция  $S_{12}^{(0)}(r_{12})$  с учетом перехода в область  $z_1 \geq 0$  и перехода к сферической симметрии:

$$S_{12}^{(0)}(r_{12}) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dk \tilde{S}_k \frac{\sin kr_{12}}{r_{12}} \quad r_{12} \geq 0 \quad (30)$$

Численное решение получено с учетом согласования полных косинус преобразований Фурье. Сравнительный график численного решения интегрального уравнения Вольтерра первого рода методом Фурье для функции  $D_{12}(r_{12})$  при плотности  $\eta = 0.314$  в сравнении с аналитическим решением в приближении Перкуса-Йевики для прямой корреляционной функции  $C_{12}^{(0)}(r_{12})$  при той же плотности приведен на рисунке 2. 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  $r_{12}/\sigma$  равно 1,  $r_{12} \equiv r$  – удаление частицы от поверхности.

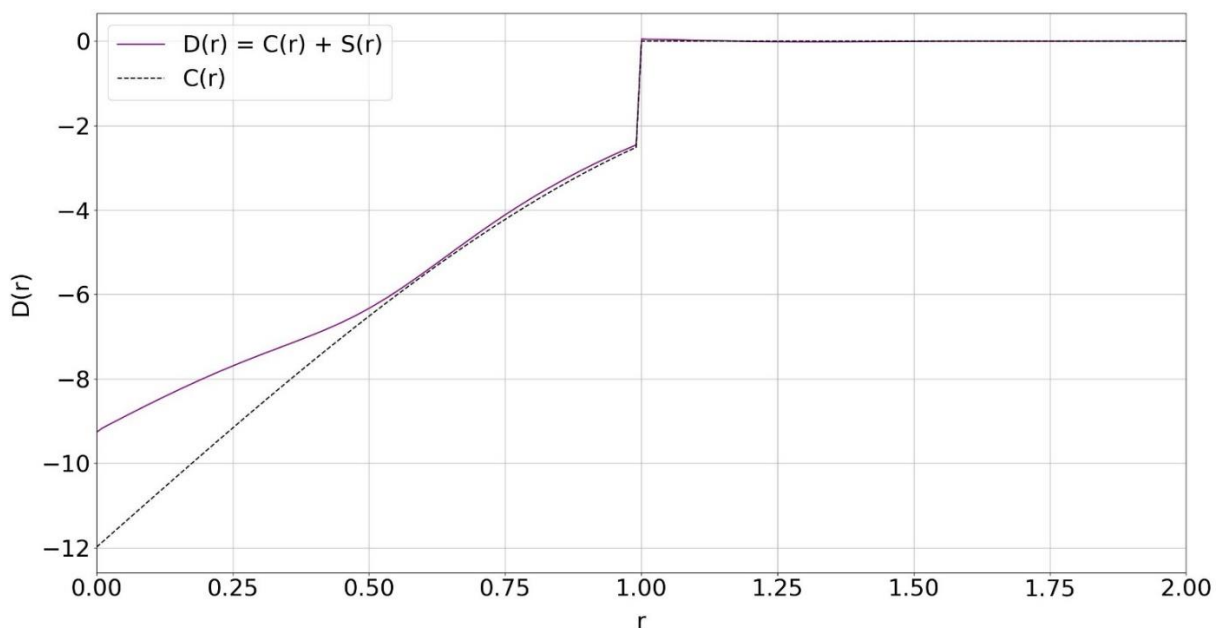


Рисунок 2 – График сравнения решения для функции  $D_{12}(r_{12})$  и аналитического решения для функции  $C_{12}^{(0)}(r_{12})$  при плотности  $\eta = 0.314$

Показано, что 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.

В разделе 4.3 на основе прямой корреляционной функции  $D_{12}(r_{12})$  вычислен химический потенциал  $\mu$  в зависимости от плотности  $n$  и зависимость давления  $P(n)$ , поскольку сравнение для полученной 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 эту функцию.

Химический потенциал определен следующим образом:

$$\begin{aligned} \mu(n) &= -n \int_V D_{12} d(2) = -4\pi n \int_0^\infty r^2 dr D_{12}^{(0)}(r_{12}) = \\ &= -4\pi n \left( \int_0^\infty r^2 dr C_{12}^{(0)}(r_{12}) + \int_0^\infty r^2 dr S_{12}^{(0)}(r_{12}) \right) = \mu_1(n) + \mu_2(n) \end{aligned} \quad (31)$$

Таким образом химический потенциал разбивается на парциальные составляющие:  $\mu_1$  соответствующая аналитическому вкладу и  $\mu_2$ , соответствующая вкладу от поправки, учитывающей влияние нелокальных эффектов. Поскольку приближение ПЙ позволяет

аналитическое решение для прямой корреляционной функции  $C_{12}^{(0)}(r_{12})$  для составляющей  $\mu_1$  можно записать соответствующее аналитическое выражение. В свою очередь парциальную составляющую  $\mu_2$  можно вычислить напрямую через функцию  $f(z_1)$ .

Графики зависимости от плотности  $n$  парциальных составляющих  $\mu_1(n)$ ,  $\mu_2(n)$  и полного химического потенциала  $\mu(n)$  приведены на рисунке 3. 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  $\mu(n)_{MD}$  [11], а также с помощью уравнения Карнахана-Стерлинга  $\mu(n)_{KS}$  [12]. Также приведены значения химического потенциала  $\mu_1(n)$  – химического потенциала, вычисленного с помощью аналитического выражения для прямой корреляционной функции в приближении Перкуса-Йевики без каких-либо поправок.

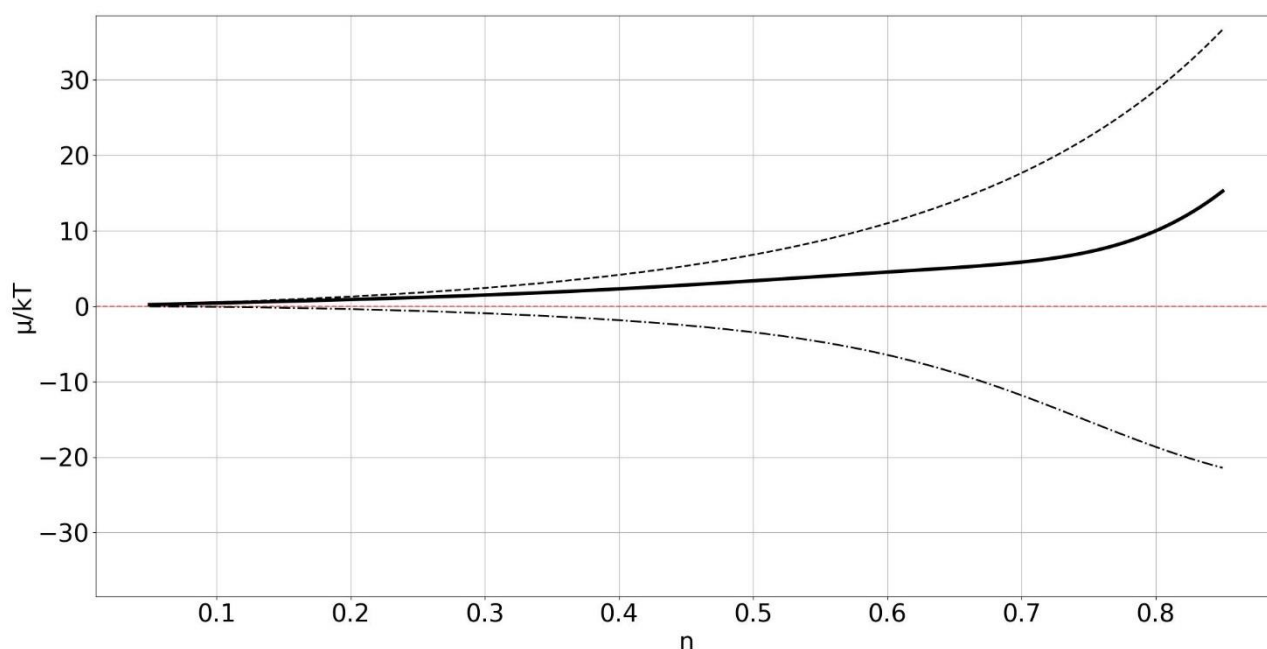


Рисунок 3 – Полный химический потенциал  $\mu(n)$  (сплошная линия) и парциальные составляющие химического потенциала  $\mu_1(n)$  (пунктирная линия) и  $\mu_2(n)$  (пунктирная линия с точками) в зависимости от плотности  $0.05 \leq n \leq 0.85$

Таблица 2 – Сравнение химического потенциала с литературными данными

| $n$   | $\eta$ | $\mu(n)_{MD}$ | $\mu(n)$ | $\mu(n)_{KS}$ | $\mu_1(n)$ |
|-------|--------|---------------|----------|---------------|------------|
| 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       |

Показано, 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. Также показано, что зависимость  $\mu_2$  от плотности  $n$  нелинейная и значения полного химического потенциала  $\mu$  при малых и средних значениях плотности  $n$  меньше значений полученных методами молекулярной динамики [11], при этом при высокой плотности ( $n > 0.8$ ) полученные значения  $\mu$  больше полученных методами МД и КС. Таким образом, полученное поведение химического потенциала  $\mu(n)$  гораздо ближе к результатам численных расчетов, чем к результатам, полученным в приближении Перкуса-Йевики без каких-либо поправок и которые являются сильно завышенными [7].

В конце раздела, поскольку данные для прямой зависимости давления от плотности  $P(n)$  как правило не встречаются в литературе, приведено сравнение вычисленных с помощью  $\mu(n)$  значений  $P(n)$  с давлением, вычисленным через уравнение состояния и уравнение для сжимаемости. Показано, что полученная зависимость  $P(n)$  демонстрирует монотонный рост, резко увеличивающийся при приближении к плотности плотных упаковок. При этом, заметна тенденция незначительного занижения полученных значений давления 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.

**В Заключение** сформулированы основные результаты диссертационного исследования:

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-Йевики, 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-Йевики 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-Йевики, 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 на основе системы уравнений Орнштейна-Цернике с явным учетом неприводимых диаграмм, с возможным обобщением в область стеклования. 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 описания перехода переохлажденной жидкости в стекло в рамках теории реплик, а также изучения структурных характеристик поверхностных слоев диэлектриков в рамках возможного практического применения.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### *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:***

1. 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

2. 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.

3. 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

4. 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.

5. 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.

6. 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.

## 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. Wolynes P. G. Theory of structural glasses and supercooled liquids / P. G. Wolynes, V. Lubchenko // Annu. Rev. Phys. Chem. – 2007. – Т. 58. – №. 1. – P. 235-266.
5. Martynov G. A. Fundamental theory of liquids; method of distribution functions / G. A. Martynov // Bristol: Adam Hilger. – 1992. – 470 p.
6. Barker J. A. What is "liquid"? Understanding the states of matter / J.A. Barker, D. Henderson // Reviews of Modern Physics. – 1976. – Т. 48. – №. 4. – P. 587.
7. Hansen J.-P. Theory of simple liquids. – 4th ed / J.-P Hansen, I. R. McDonald // Amsterdam: Academic Press, 2013. – 544 p.
8. Крокстон К. Физика жидкого состояния / К. Крокстон // М.: «Мир». – 1978. – 400 с.
9. 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. – Т. 17. – №. 21. – P. 5393-5400.
10. 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.
11. Adams D. J. Chemical potential of hard-sphere fluids by Monte Carlo methods / D. J. Adams // Molecular Physics. – 1974. – Т. 28. – №. 5. – P. 1241-1252.
12. 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. – Т. 145. – №. 21. – P. 2145041-2145048.