

М.В. УШКАЦ

Національний університет кораблебудування ім. адмірала Макарова  
(Просп. Героїв Сталінграду, 9, Миколаїв 54025; e-mail: mykhailo.uscats@nuos.edu.ua)

## ВІРІАЛЬНІ КОЕФІЦІЄНТИ ДЛЯ МОДИФІКОВАНОГО ПОТЕНЦІАЛУ ЛЕНАРД-ДЖОНСА

УДК 533.75+536.4+536.92

*Розглянуто модифікований потенціал Ленард-Джонса, який має кінцевий радіус взаємодії і значно спрощує числове моделювання термодинамічних систем великої густини, зберігаючи, при цьому, його реалістичність. Для цього потенціалу розраховані віріальні коефіцієнти до п'ятого порядку, включно, в широкому діапазоні температур, що дозволяє використовувати потенціал не лише в числових експериментах, а і в теоретичних дослідженнях. Запропоновано використання цього потенціалу в ролі еталона для оцінки адекватності різних теоретичних і експериментальних підходів.*

*Ключові слова:* віріальний коефіцієнт, незвідний груповий інтеграл, функція Майєру, спінодаль, бінодаль.

### 1. Вступ

У дослідженнях поведінки термодинамічних систем при великій густині реальна взаємодія молекул найчастіше моделюється деякими спрощеними аналітичними виразами для сили або потенціальної енергії (потенціалу) взаємодії для кожної окремої пари молекул [1].

Одним з найвідоміших і широко використовуваних модельних потенціалів такого роду є двохпараметричний потенціал Ленард-Джонса (LJ) 12-6 [2, 3], у якому енергія відштовхування обернено пропорційна 12-й степені відстані між молекулами, а енергія притягування – 6-й степені цієї відстані:

$$u_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

де  $\epsilon$  – енергія дисоціації парного зв'язку;  $\sigma$  – характерна відстань, на якій потенціал дорівнює нулю (рис. 1).

За його допомогою описують різні агрегатні стани простих речовин, таких, наприклад, як інертних газів [4, 5].

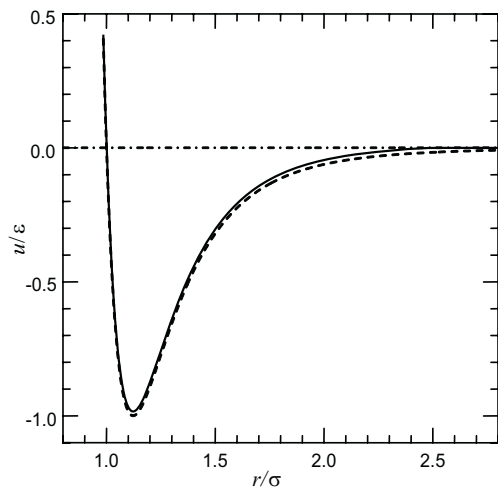
На жаль, нескінченний радіус взаємодії LJ потенціалу (1) створює значні технічні труднощі при

проведенні числових експериментів, як на базі методу Монте-Карло [4–11], так і за допомогою методів молекулярної динаміки (MD) [9–14]. На практиці, завдяки швидкому зменшенню потенціалу з відстанню, його “обрізають” на деякій дистанції (тобто нехтують ним на відстанях, що перевищують цю дистанцію).

Проте, використання такого “обрізаного” (“truncated” або LJТ) потенціалу призводить до своїх труднощів: потенціал на дистанції “обрізання” має розрив, і сила взаємодії стає тут нескінченно великою, що є неприпустимим, особливо в MD симуляціях. Ця проблема, у свою чергу, вирішується зміщенням потенціалу вгору на сталу величину, що дорівнює абсолютному значенню потенціалу на дистанції “обрізання”, так, щоб потенціал не мав розриву (хоча, при цьому, і залишається розрив у силі).

Саме такий “обрізаний і зміщений” (“truncated and shifted” або LJТS) потенціал і використовувався у більшості числових експериментів [6–14] замість “первинного” LJ потенціалу (1).

З часом виявилось, що відкидання слабого притягування на великих дистанціях приводить, все ж таки, до помітної різниці в результатах моделювання. Так, наприклад, значення критичної темпе-



**Рис. 1.** Потенціал Ленард-Джонса 12-6 (пунктир) и модифікований потенціал Ленард-Джонса (суцільна лінія)

ратури для LJТ і LJTS потенціалів при типовому радіусі “обрізання” в  $2,5\sigma$  виявляються приблизно на 20% менше у порівнянні з критичною температурою для LJ потенціалу (1) [9, 14–16].

Звичайно, існують методики наближеного врахування відкинутої частини потенціалу і відповідного масштабування результатів [9, 14], але неминучі погрішності, що виникають при цьому, ускладнюють порівняння даних, отриманих в різних експериментальних і теоретичних дослідженнях.

Останніми роками в комп’ютерних експериментах все більшої популярності набуває так званий модифікований потенціал Ленард-Джонса (mLJ) [17–19]:

$$u(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] + c_1; & r \leq 2,3\sigma, \\ c_2 \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} + c_3 \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + c_4 \left(\frac{r}{\sigma}\right)^2 + c_5; & 2,3\sigma < r < 2,5\sigma, \\ 0; & r \geq 2,5\sigma. \end{cases} \quad (2)$$

де  $c_1 = 0,0163169237\epsilon$ ;  $c_2 = 3136,5686\epsilon$ ;  $c_3 = -68,069\epsilon$ ;  $c_4 = -0,0833111261\epsilon$ ;  $c_5 = 0,746882273\epsilon$ .

Цей потенціал, як і його похідна (відповідна сила взаємодії), не має розривів і досягає нуля на дистанції  $2,5\sigma$  (рис. 1). Такі властивості вигідно відрізняють mLJ потенціал від інших (LJ, LJТ і LJTS) і роблять його прийнятним кандидатом на роль універсального еталона для порівнянь різних

теоретичних і експериментальних підходів та оцінки їх адекватності.

З іншого боку, в теоретичних дослідженнях mLJ потенціал досі не знайшов широкого використання. Так, якщо для LJ потенціалу на сьогодні вже відомі віріальні коефіцієнти до восьмого [20, 21], а для LJTS потенціалу – до п’ятого [16] порядків, то дані по коефіцієнтах для mLJ потенціалу відсутні.

Тому метою цієї роботи був розрахунок віріальних коефіцієнтів для модифікованого потенціалу Ленард-Джонса (2) до п’ятого порядку, включно, в широкому інтервалі температур, які можна було б використовувати для теоретичних досліджень і порівняння з відомими експериментальними даними.

## 2. Методика розрахунків

Згідно з роботою [22] віріальний коефіцієнт  $(k+1)$ -го порядку в розкладанні тиску по степенях густини виражається як

$$B_{k+1} = -\frac{k}{k+1}\beta_k, \quad (3)$$

де  $\beta_k$  – так званий незвідний груповий інтеграл  $k$ -го порядку, що визначається таким чином: якщо для довільної пари молекул із заданим потенціалом їх взаємодії ввести функцію Майєра:

$$f(r) = \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right) - 1,$$

тоді кожний  $\beta_k$  – ділений на  $k!V$  інтеграл суми всіх можливих добуток функцій Майєра для  $(k+1)$  молекул по конфігураційній частині їх фазового простору, який не виражається через незвідні інтеграли нижчих порядків.

На рис. 2 показані всі графи, що відповідають незвідним інтегралам першого (а), другого (б), третього (в) і четвертого (г) порядків, де кожна функція Майєра умовно зображується лінією між молекулами. Там саме вказана кратність кожної схеми з урахуванням усіх можливих перестановок індексів молекул.

Інтегрування по конфігураційному простору однієї з молекул (умовно першої) дає множник  $V$  (об’єм системи), який скорочується з об’ємом в дільнику, і залишається тільки інтегрування по відносних положеннях інших молекул (на практиці інтегрування проводиться в нескінченних межах, зважаючи на швидке убування функції Майєра із відстанню).

Графи з  $k > 2$  можна об'єднати в групи (рис. 3). Інтеграли всередині кожної групи відрізняються один від одного наявністю або відсутністю однієї функції Майєра (пунктирна лінія на рис. 3) і тільки в другій групі чотиричастинкового (а), а також третій і шостій групах п'ятичастинкового (б) інтегралів, знаходиться всього по одному графу, які принципово відрізняються від усіх інших.

Замість відстані між частинками  $r_{ij}$  введемо безрозмірний квадрат цієї відстані  $s_{ij} = r_{ij}^2/\sigma^2$ , а замість функції Майєра, використовуватимемо відповідну до неї функцію  $F(s) = f(\sigma\sqrt{s})$ .

Така заміна змінних дозволяє значно спростити та уніфікувати процес інтегрування: знижується степінь залежності від змінної інтегрування, що позитивно позначається на точності обчислень, а крім того, незвідні інтеграли (що мають розмірність об'єму в степені  $k$ ) можуть визначатися у безрозмірній формі  $\beta'_k = -\beta_k/\sigma^{3k}$ .

Найпростішим чином виражається перший незвідний інтеграл:

$$\beta'_1 = 2\pi \int_0^\infty F(s)\sqrt{s} ds \quad (4)$$

і відповідний другий віріальний коефіцієнт  $B_2 = \beta_1/2$ .

В усіх багаточастинкових ( $k > 1$ ) незвідних інтегралах можна виділити деяку трійку молекул  $i$ ,  $j$  та  $n$ , в якій  $n$ -а частинка "зв'язана" функцією Майєра з двома "основними" (частинки  $i$  та  $j$ ), а вони, у свою чергу, можуть бути як "зв'язані", так і ні, між собою, залежно від конкретної схеми.

Якщо  $n$ -а частинка окрім "зв'язків" з частинками  $i$  та  $j$  не "зв'язана" ні з якими іншими, то інтеграл по усіх її можливих положеннях (при фіксованому положенні частинок  $i$  та  $j$ ) має вигляд

$$\frac{\pi\sigma^3}{2\sqrt{s_{ij}}} \int_0^\infty F(s_{in}) ds_{in} \int_{(\sqrt{s_{ij}-\sqrt{s_{in}}})^2}^{(\sqrt{s_{ij}+\sqrt{s_{in}}})^2} F(s_{jn}) ds_{jn}.$$

Введемо функцію

$$\Phi(s) = \int_0^\infty F(s_1) ds_1 \int_{(\sqrt{s-\sqrt{s_1}})^2}^{(\sqrt{s+\sqrt{s_1}})^2} F(s_2) ds_2. \quad (5)$$

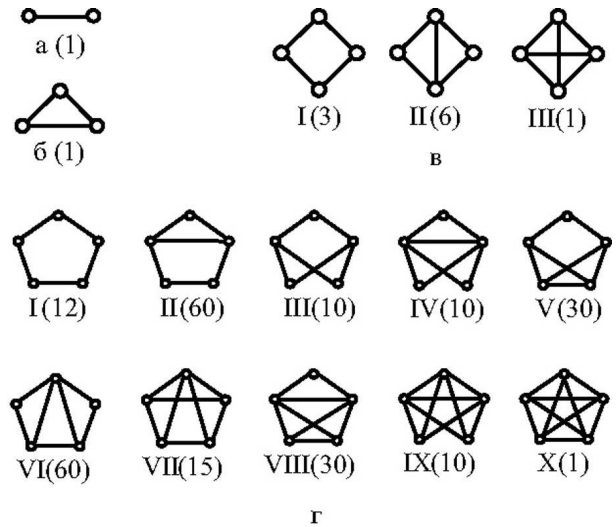


Рис. 2. Незвідні графи: двочастинковий (а), тричастинковий (б), чотиричастинковий (в), п'ятичастинковий (г). Числа у дужках показують кратність

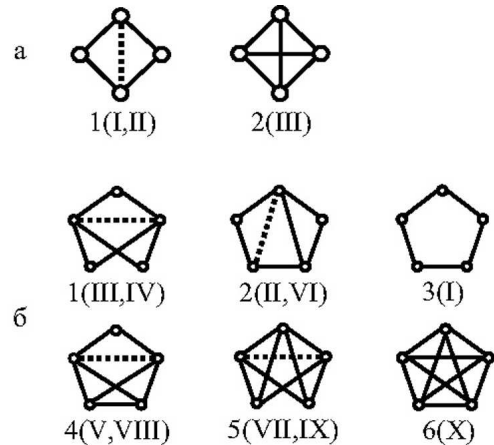


Рис. 3. Групи подібних графів для третього (а) та четвертого (б) незвідних інтегралів (в дужках показані номери відповідних графів на рис. 2)

З її використанням вираз для другого незвідного інтеграла у безрозмірній формі має вигляд (якщо ввести позначення  $s = s_{12}$ ):

$$\beta'_2 = \frac{\pi^2}{2} \int_0^\infty F(s)\Phi(s) ds. \quad (6)$$

Аналогічним чином виражаються інтеграли, що відповідають першій групі графів для третього не-

звідного інтеграла (рис. 3, а):

$$\beta'_{31} = \frac{1}{3!} \frac{\pi^3}{2} \int_0^\infty [3 + 6F(s)] \Phi^2(s) \frac{ds}{\sqrt{s}}, \quad (7)$$

і першій групі графів для четвертого незвідного інтеграла (рис. 3, б):

$$\beta'_{41} = \frac{10}{4!} \frac{\pi^4}{4} \int_0^\infty [1 + F(s)] \Phi^3(s) \frac{ds}{s}. \quad (8)$$

Складнішим чином за допомогою тієї самої функції (5) виражаються інтеграли другої і третьої груп графів для четвертого незвідного інтеграла (рис. 3, б):

$$\begin{aligned} \beta'_{42} &= \frac{60}{4!} \frac{\pi^4}{4} \int_0^\infty [1 + F(s)] \Phi(s) \frac{ds}{\sqrt{s}} \times \\ &\times \int_0^\infty F(s_1) \Phi(s_1) \frac{ds_1}{\sqrt{s_1}} \int_{(\sqrt{s}-\sqrt{s_1})^2}^{(\sqrt{s}+\sqrt{s_1})^2} F(s_2) ds_2; \\ \beta'_{43} &= \frac{12}{4!} \frac{\pi^4}{4} \int_0^\infty \Phi(s) \frac{ds}{\sqrt{s}} \int_0^\infty \Phi(s_1) \frac{ds_1}{\sqrt{s_1}} \times \\ &\times \int_{(\sqrt{s}-\sqrt{s_1})^2}^{(\sqrt{s}+\sqrt{s_1})^2} F(s_2) ds_2. \end{aligned} \quad (9)$$

Для випадків, коли в трійках молекул  $ijn$  і  $ijm$  частинки  $n$  і  $m$  “зв’язані”, введемо ще одну функцію

$$\begin{aligned} \Psi(s_{ij}, s_{in}, s_{jn}) &= \int_0^\infty F(s_{im}) ds_{im} \times \\ &\times \int_{(\sqrt{s_{im}}-\sqrt{s_{ij}})^2}^{(\sqrt{s_{im}}+\sqrt{s_{ij}})^2} F(s_{jm}) ds_{jm} \int_0^\pi F(s_{nm}) d\varphi, \end{aligned} \quad (10)$$

де  $s_{nm}(s_{ij}, s_{in}, s_{jn}, s_{im}, s_{jm}, \varphi)$  – безрозмірний квадрат відстані між частинками  $n$  і  $m$ ;  $\varphi$  – кут між площинами  $ijn$  і  $ijm$ .

Тоді інтеграли, що відповідають графу 2 для третього незвідного інтеграла (рис. 3, а) і групам

графів 4, 5 для четвертого незвідного інтеграла (рис. 3, б) виражаються таким чином:

$$\begin{aligned} \beta'_{32} &= \frac{1}{3!} \frac{\pi^2}{2} \int_0^\infty F(s) \frac{ds}{\sqrt{s}} \int_0^\infty F(s_1) ds_1 \times \\ &\times \int_{(\sqrt{s}+\sqrt{s_1})^2}^{(\sqrt{s}-\sqrt{s_1})^2} F(s_2) ds_2 \Psi(s, s_1, s_2); \\ \beta'_{44} &= \frac{30}{4!} \frac{\pi^3}{4} \int_0^\infty [1 + F(s)] \frac{\Phi(s) ds}{s} \int_0^\infty F(s_1) ds_1 \times \\ &\times \int_{(\sqrt{s}+\sqrt{s_1})^2}^{(\sqrt{s}-\sqrt{s_1})^2} F(s_2) ds_2 \Psi(s, s_1, s_2); \\ \beta'_{45} &= \frac{1}{4!} \frac{\pi^2}{4} \int_0^\infty [15 + 10F(s)] \frac{ds}{s} \int_0^\infty F(s_1) ds_1 \times \\ &\times \int_{(\sqrt{s}-\sqrt{s_1})^2}^{(\sqrt{s}+\sqrt{s_1})^2} F(s_2) ds_2 \Psi^2(s, s_1, s_2). \end{aligned} \quad (11)$$

Вираз для інтеграла, що відповідає останньому (десятизв’язному) графу 6 на рис. 3, б, має найскладніший вигляд

$$\begin{aligned} \beta'_{46} &= \frac{1}{4!} \frac{\pi^2}{8} \int_0^\infty F(s) \frac{ds}{s} \int_\infty^\infty dS_3 \int_\infty^\infty dS_4 \int_\infty^\infty dS_5 \times \\ &\times \int_0^\pi F(s_{34}) d\varphi_{34} \int_0^{2\pi} F(s_{45}) F(s_{35}) d\varphi_{35}, \end{aligned} \quad (12)$$

де

$$\int_\infty^\infty dS_i \cdot f = \int_0^\infty F(s_{1i}) ds_{1i} \int_{(\sqrt{s_{1i}}-\sqrt{s})^2}^{(\sqrt{s_{1i}}+\sqrt{s})^2} F(s_{2i}) ds_{2i} \cdot f,$$

$\varphi_{34}, \varphi_{35}$  – кути між площинами 123 і 124, 123 і 125, відповідно.

### 3. Результати

Для числового інтегрування в (4), (6), (7), (8), (9), (11), (12) використовувався метод Гауса, як той, що оптимально поєднує точність і простоту [23]. 3

Віріальні коефіцієнти модифікованого потенціалу Ленард-Джонса (2)  
(з точністю до останньої значущої цифри) для різних значень приведеної температури

$T^*$	$B'_2$	$B'_3$	$B'_4$	$B'_5$	$T^*$	$B'_2$	$B'_3$	$B'_4$	$B'_5$
0,2	-208,38	$-5,509 \cdot 10^5$	$-1,230 \cdot 10^{10}$	$-9,0 \cdot 10^{14}$	1,2	-2,9095	2,9315	3,629	-0,763
0,3	-51,861	-7096	$-4,689 \cdot 10^6$	$-5,77 \cdot 10^9$	1,3	-2,4600	2,7670	2,682	-2,41
0,4	-25,141	-671,2	$-8,981 \cdot 10^4$	$-1,81 \cdot 10^7$	1,4	-2,0897	2,5913	1,997	-2,74
0,5	-15,583	-128,4	-6672	$-4,62 \cdot 10^5$	1,5	-1,7797	2,4271	1,537	-2,45
0,6	-10,881	-32,12	-901,5	$-2,98 \cdot 10^4$	1,7	-1,2904	2,1555	1,061	-1,37
0,7	-8,1321	-7,704	-156,54	$-2,99 \cdot 10^3$	2,0	-0,77162	1,8788	0,8810	$-3,63 \cdot 10^{-2}$
0,75	-7,1514	-2,960	-65,40	$-1,01 \cdot 10^3$	2,5	-0,22426	1,6324	0,9690	1,00
0,8	-6,3433	-0,2625	-25,128	-341	3,0	0,11540	1,5149	1,0978	1,318
0,85	-5,6667	1,2842	-7,107	-107	4,0	0,50756	1,4159	1,2330	1,354
0,9	-5,0924	2,1648	0,8040	-25,9	5,0	0,72157	1,3731	1,2590	1,229
0,95	-4,5991	2,6511	4,022	-0,481	7,0	0,93849	1,32076	1,2007	0,9840
1,0	-4,1711	2,9005	5,053	5,43	10,0	1,07058	1,25563	1,0686	0,7421
1,05	-3,7964	3,0065	5,090	4,95	15,0	1,13951	1,16069	0,88970	0,5219
1,1	-3,4658	3,0260	4,705	2,86	20,0	1,15292	1,08246	0,76472	0,4012

цією метою заздалегідь були створені таблиці вузлів і вагів інтегрування для різних значень числа вузлів  $n = 7, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 60, 80, 100, 120$ .

Обчислення першого незвідного інтеграла в (4) з будь-якою заданою точністю не викликає ніяких технічних складнощів. Функція (5) визначається подвійним інтегралом, але її попереднє табулювання у вузлах інтегрування робить обчислення інтегралів  $\beta'_2, \beta'_{31}$  і  $\beta'_{41}$  в (6), (7), (8) таким самим простим, як і  $\beta'_1$ .

Потрійне інтегрування (з використанням цієї ж табульованої функції) в (9) дещо ускладнює обчислення  $\beta'_{42}$  і  $\beta'_{43}$ , але для сучасної обчислювальної техніки (навіть ПК середнього рівня) це ускладнення практично не позначається на швидкості розрахунків.

Принципово інша ситуація виникає при шестикратному інтегруванні в (11) і, тим більше, при дев'ятикратному в (12). Так, розрахунки одного значення  $\beta'_{32}$  або суми  $\beta'_{44} + \beta'_{45}$  при числі вузлів інтегрування  $n = 30$  на ПК з центральним процесором Intel Core i5 2,67 GHz займали близько 1,5 хв, а відповідні розрахунки одного  $\beta'_{46}$  зайняли б близько місяця.

Проте сучасні графічні процесори можуть реалізувати апаратну багатопоточність, що робить повторювані прості операції над числами з плаваючою комою в сотні разів ефективніше у порівнянні з аналогічними обчисленнями на базі централь-

ного процесора. Можливості використання обчислювальних функцій графічного процесора сьогодні надають (приблизно в рівному об'ємі) платформа CUDA і технологія ComputeShader бібліотеки DirectX11.

Відповідно, шестивимірне інтегрування в (11) і дев'ятивимірне в (12) були адаптовані до багатопоточних обчислень. В інтегралах (11) для кожного вузла по  $s$  створювалася двовимірна сітка вузлів  $s_1$  і  $s_2$ , а обчислення функції  $\Psi(s, s_1, s_2)$  у (10) робилося у потоковому режимі незалежно для кожного вузла цієї сітки. Аналогічним чином, обчислення подвійного інтеграла у кінці виразу (12) робилося незалежно у вузлах сітки інтегралів по  $S_3, S_4$  і  $S_5$ .

Завдяки цьому, обчислення одного значення  $\beta'_{32}$  або суми  $\beta'_{44} + \beta'_{45}$  при  $n = 30$  на ПК з графічним процесором GeForce GTS 450 займало близько 1 секунди (замість 1,5 хв). Розрахунки одного  $\beta'_{46}$  при  $n = 15$ , навіть із використанням GPU, займали близько 1 години.

У таблиці частково наведені результати розрахунків віріальних коефіцієнтів у безрозмірному вигляді  $B'_{k+1} = B_{k+1}/\sigma^{3k}$  для mLJ потенціалу (2) при різних значеннях безрозмірної температури  $T^* = kT/\epsilon$ . Порядок погрішності інтегрування (оцінювалася процесом Ейткена [23]) менше порядку останньої цифри наведених у таблиці значень.

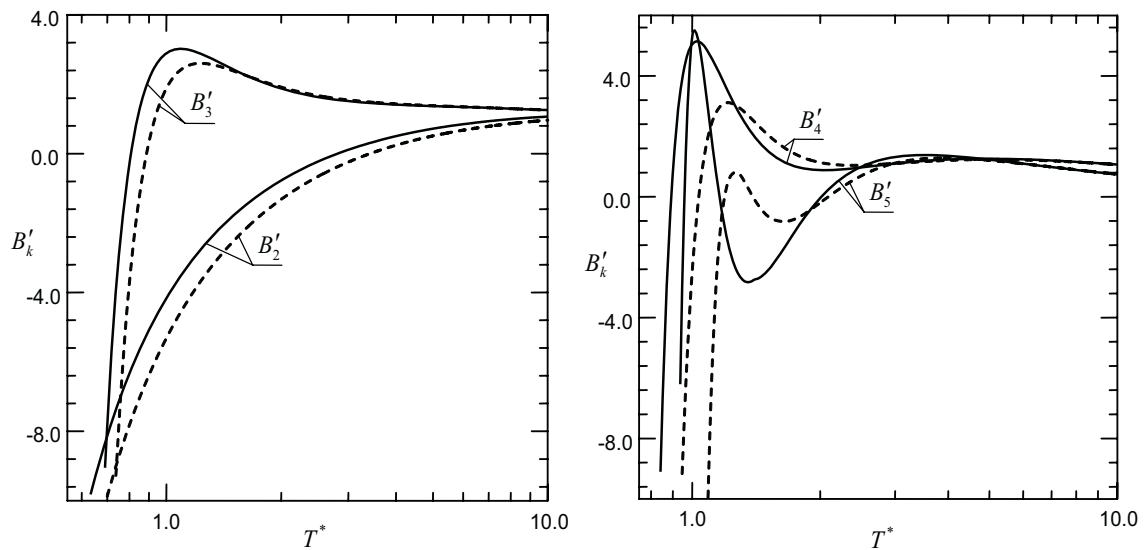


Рис. 4. Залежність другого і третього (зліва) та четвертого і п'ятого (справа) віріальних коефіцієнтів від температури для LJ (пунктир) та mLJ (суцільна лінія) потенціалів

На рис. 4 показані залежності віріальних коефіцієнтів різних порядків від температури, як для “первинного” (1), так і для модифікованого (2) потенціалів Ленард-Джонса. Значну різницю видно навіть для другого віріального коефіцієнта. В області низьких температур по мірі збільшення порядку коефіцієнтів різниця стає ще більш помітною.

При збільшенні температури ця різниця поступово зникає, оскільки зменшується внесок найбільш модифікованої частини потенціалу, відповідальної за притягування на великих відстанях (відштовхувальна частина потенціалів (1) і (2) відрізняється мало, див. рис. 1).

На рис. 5 наведено криві  $T^*(\rho^*)$ , де  $\rho^* = \rho\sigma^3$  – приведена густина, що відповідають нулю ізоермічного об'ємного модуля пружності (або сингулярності ізоермічної стисливості  $(\partial P/\partial V)_T = 0$ ), розраховані на основі віріального рівняння стану з коефіцієнтами до третього, четвертого і п'ятого порядків для mLJ потенціалу.

Традиційно такі криві асоціюються зі спінодаллю [16, 20], оскільки саме тут починається термодинамічно заборонена ділянка ізоермічного рівняння стану з негативною стисливістю (тобто стани з абсолютною нестійкістю). Проте досі залишаються відкритими питання про границі адекватності самого віріального рівняння стану, та чи може, взагалі, рівняння, отримане на базі однофа-

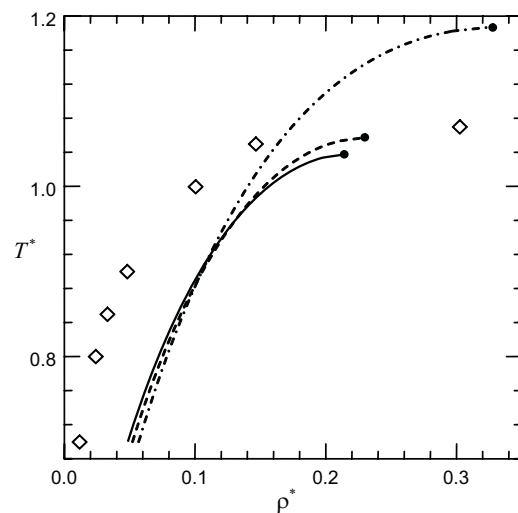


Рис. 5. Криві сингулярності ізоермічної стисливості mLJ системи відповідно до віріального рівняння з третім (штрих-пунктир), четвертим (пунктир) та п'ятим (суцільна лінія) коефіцієнтами. Символи ( $\diamond$ ) показують експериментальну бінодаль [19]

зної статистики для нескінченно великих систем, описувати метастабільні стани [24].

Нещодавно з'явилися дослідження, які вказують на те, що саме точки сингулярності ізоермічної стисливості у віріальному рівнянні стану є границею застосовності цього рівняння [25–27], і сам факт належності цих точок до спінодалі не

можна вважати цілком безперечним. Більше того, поведінка точного виразу для статистичної суми (на відміну від її віріальної апроксимації) в цих точках відповідає початку процесу конденсації [25, 26, 28], тобто бінодалі, а не спінодалі.

При температурах, нижчих від критичної, та великих значеннях густини (стани, що лежать лівіше експериментальної бінодалі на рис. 5) віріальне рівняння як з чотирма, так і з п'ятьма коефіцієнтами, дає результати, що добре збігаються з експериментом (різниця дорівнює долям відсотку). Однак із ростом густини збільшується відхилення від експериментальних даних, а зміна числа коефіцієнтів, що враховуються у рівнянні, починає значно впливати на результати та на положення кривих сингулярності ізотермічної стисливості (рис. 5). Очевидно, що в області конденсації неможливо нехтувати коефіцієнтами вищих порядків (принаймні, п'яти коефіцієнтів тут недостатньо). Відповідно до результатів, отриманих для іншого потенціалу в роботі [28], можливо припустити, що крива сингулярності ізотермічної стисливості з урахуванням вищих коефіцієнтів дійсно буде близькою до експериментальної бінодалі.

Значення критичних параметрів для mLJ потенціалу, отримані з урахуванням п'яти віріальних коефіцієнтів:  $T^* = 1,04$ ;  $\rho^* = 0,22$ ;  $P^* = P\sigma^3/\epsilon = 0,081$ , виявляються дещо меншими від параметрів, відомих з числових експериментів:  $T^* = 1,07$ ;  $\rho^* = 0,30$ ;  $P^* = 0,12$  [19], що також може вказувати на необхідність врахування коефіцієнтів вищих порядків.

#### 4. Висновки

Нескінченний радіус взаємодії потенціалу Ленард-Джонса значно ускладнює проведення числових експериментів, тому в них використовуються різні його спрощення, наприклад, модифікований потенціал Ленард-Джонса (2). Пропонується використовувати такий самий потенціал і в теоретичних дослідженнях, а не тільки в експериментальних.

Для цього модифікованого потенціалу Ленард-Джонса були отримані значення другого, третього, четвертого і п'ятого віріальних коефіцієнтів в широкому діапазоні температур.

При високих температурах ці віріальні коефіцієнти практично не відрізняються від коефіцієнтів вихідного потенціалу Ленард-Джонса, і, навпаки,

в області низьких температур різниця стає дуже істотною.

Порівняння з даними числових експериментів показують, що отримані віріальні коефіцієнти дозволяють досить добре описувати поведінку системи з модифікованим потенціалом взаємодії Ленард-Джонса (2) як в області високої густини при надкритичних температурах, так і в області малої густини при субкритичних температурах. Для точного кількісного опису поведінки такої системи в області конденсації залишається актуальною задача визначення віріальних коефіцієнтів більш високих порядків.

1. S. Chapman and T. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases* (Cambridge University Press, New York, 1970).
2. J. Lennard-Jones, Proc. R. Soc. London, Sect. A **106**, 441 (1924).
3. J. Lennard-Jones, Proc. R. Soc. London, Sect. A **106**, 463 (1924).
4. W.W. Wood and F.R. Parker, J. Chem. Phys. **27**, 720 (1957).
5. L.A. Rowley, D. Nicholson, and N.G. Parsonage, J. Comput. Phys. **17**, 401 (1975).
6. A.Z. Panagiotopoulos, Int. J. Thermophys. **15**, 1057 (1994).
7. X. Feng, Z. Li, and Z. Guo, Chin. Sci. Bull. **45**, 2004 (2000).
8. D.A. Kofke, J. Chem. Phys. **98**, 4149 (1993).
9. D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications* (Academic Press, San Diego, CA, 2002).
10. J.K. Johnson, J.A. Zollweg, and K.E. Gubbins, Mol. Phys. **78**, 591 (1993).
11. P. Attard, J. Chem. Phys. **116**, 9616 (2002).
12. J. Nicolas, K. Gubbins, W. Streett, and D. Tildesley, Mol. Phys. **37**, 1429 (1979).
13. A. Lotfi, J. Vrabc, and J. Fischer, Mol. Phys. **76**, 1319 (1992).
14. W.-Z. Ou-Yang, Z.-Y. Lu, T.-F. Shi, Z.-Y. Sun, and L.-J. An, J. Chem. Phys. **123**, 234502 (2005).
15. B. Smit, J. Chem. Phys. **96**, 8639 (1992).
16. K.R.S. Shaul, A.J. Schultz, and D.A. Kofke, Coll. Czech. Chem. Commun. **75**, 447 (2010).
17. J.Q. Broughton and G.H. Gilmer, J. Chem. Phys. **79**, 5095 (1983).
18. T. Sakagami and K. Fuchizaki, J. Phys.: Conf. Ser. **215**, 012123 (2010).
19. Y. Asano and K. Fuchizaki, J. Chem. Phys. **137**, 174502 (2012).
20. A.J. Schultz and D.A. Kofke, Mol. Phys. **107**, 2309 (2009).
21. A.J. Schultz, N.S. Barlow, V. Chaudhary, and D.A. Kofke, Mol. Phys. **111**, 535 (2013).

22. J.E. Mayer and M.G. Mayer, *Statistical Mechanics* (John Wiley, New York, 1977).
23. В.И. Крылов, *Приближенное значение интегралов* (Наука, Москва, 1967).
24. G.A. Martynov, *Physics-Uspokhi* **42**, 517 (1999).
25. М.В. Ушкац, *Вісник Харківського Національного Університету ім. В.Н. Каразіна* **1020**, 6 (2012).
26. M.V. Ushcats, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 040601 (2012).
27. M.V. Ushcats, *Phys. Rev. E* **87**, 042111 (2013).
28. M.V. Ushcats, *J. Chem. Phys.* **138**, 094309 (2013).

Одержано 10.06.13

М.В. Ушкац

ВИРИАЛЬНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ  
ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОТЕНЦИАЛА  
ЛЕННАРД-ДЖОНСА

Резюме

В работе рассматривается модифицированный потенциал Леннард-Джонса, который имеет конечный радиус взаимодействия и значительно упрощает численное моделирование термодинамических систем большой плотности, сохраняя, при этом, его реалистичность. Для этого потенциала

рассчитаны значения вириальных коэффициентов до пятого порядка, включительно, в широком диапазоне температур, что позволяет использовать потенциал не только в численных экспериментах, но и в теоретических исследованиях. Предлагается использование этого потенциала в роли эталона для оценки адекватности различных теоретических и экспериментальных подходов.

M. V. Ushcats

VIRIAL COEFFICIENTS  
OF MODIFIED LENNARD-JONES POTENTIAL

S u m m a r y

A modified Lennard-Jones potential with a finite interaction radius, which maintains the realistic behavior of its parent and greatly simplifies the numerical simulation of high-density thermodynamic systems, has been considered. The virial coefficients of this potential have been calculated up to the fifth order, inclusive, in a wide range of temperatures. The modified potential can be applied not only in numerical experiments but also in theoretical studies. It is proposed as a reference model to test the adequacy of various theoretical and experimental approaches.