

С.Ю. УШКАЦ,¹ М.В. УШКАЦ,^{1,2} В.М. СИСОЄВ,² Д.А. ГАВРЮШЕНКО²

¹ Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова
(Просп. Героїв України, 9, Миколаїв 54025)

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка
(Просп. Академіка Глушкова, 2, Київ 03680; e-mail: mykhailo.ushcats@nuos.edu.ua)

УДК 533.75+536.4+
+536.92

АПРОКСИМАЦІЯ ГРУПОВИХ ІНТЕГРАЛІВ ДЛЯ РІЗНИХ МОДЕЛЕЙ ГРАТКОВОГО ГАЗУ

В роботі пропонується апроксимація звідних групових інтегралів необмежено високих порядків для відомої статистичної моделі ґраткового газу довільної геометрії та вимірності. Апроксимація ґрунтується на нещодавно отриманій точній інформації стосовно радіусу збіжності віріальних серій для тиску й густини за степенями активності. У порівнянні з попередніми дослідженнями симетричних віріальних розкладів у газоподібних та конденсованих станах ґраткового газу, запропонована апроксимація робить значення тиску у відповідних точках насичення та кипіння суттєво ближчими одне до одного, а для моделі ґраткового газу Лі-Янга значно підвищує збіжність до відомого точного розв'язку.

Ключові слова: ґратковий газ, віріальний ряд, груповий інтеграл, симетрія частинка-дірка, радіус збіжності, точка насичення, точка кипіння.

1. Вступ

Однією з добре відомих в статистичній фізиці моделей речовини є ґратковий газ, в якому частинки можуть знаходитись тільки в окремих комірках просторових ґраток: система має дискретний конфігураційний простір без будь-яких обмежень на простір імпульсів.

З одного боку, ця статистична модель тісно пов'язана з теорією феромагнетиків (задачею Ізінга [1]), а, з іншого боку, вона ж надає по суті єдиний на сьогодні приклад строгого теоретичного опису конденсації речовини [2, 3] (не беручи до уваги рівняння Ван-дер-Ваальса-Максвелла [4, 5], яке було отримано на основі нереалістичної апроксимації середнього поля) з реалістичним потенціалом парної взаємодії (тобто, потенціалом, що враховує як притягання, так і відштовхування для кожної

пари молекул в залежності від взаємної відстані між ними). На жаль, згаданий приклад стосується тільки опису самого фазового переходу (розв'язок Лі-Янга [3] визначає лише параметри конденсації: тиск, активність та густину в точках насичення й кипіння для двовимірного ґраткового газу з потенціалом прямокутної ями) і не дає точної інформації щодо поведінки системи у газоподібних або рідких станах.

Нещодавні дослідження на основі групового (кластерного) розкладу Майєрів [6–8] для статистичної суми значно просунули вперед статистичну теорію неідеальних газів в цілому [9–15] та теоретичний опис поведінки ґраткового газу зокрема [16–18]. Нові рівняння в термінах незвідних групових інтегралів (віріальних коефіцієнтів) [9–13] дозволили встановити границі застосовності добре відомого віріального розкладу тиску за степенями густини (віріальне рівняння стану або ВРС [6]) та отримати загальну теоретичну умову, що точно ви-

© С.Ю. УШКАЦ, М.В. УШКАЦ, В.М. СИСОЄВ,
Д.А. ГАВРЮШЕНКО, 2018

значає точку насичення для різних систем взаємодіючих частинок. Дослідження віріальних розкладів для тиску й густини за степенями активності зі звідними груповими інтегралами [14, 15, 18, 19] (віріальне рівняння в термінах активності або ВР-СА [6, 13]) цілком підтвердили вказані результати (отримані в термінах незвідних інтегралів) і, навіть, продемонстрували потенційну можливість визначення точки кипіння в рамках кластерного підходу Майєрів [15].

Що ж стосується безпосередньо самого ґраткового газу, то для широкого кола його моделей (довільної геометрії та вимірності з різними потенціалами взаємодії) була встановлена симетрія “частинка-дірка” статистичної суми по відношенню до заміни частинок на “дірки” (порожні комірки відповідних ґраток) [16], а, на основі цієї симетрії, були отримані рівняння стану ґраткового газу в області великої густини в термінах, як незвідних (СВРС – рівняння симетричне до ВРС) [16], так і звідних (СВРСА – рівняння симетричне до ВРСА) [17] групових інтегралів. Дослідження цих рівнянь встановили повну симетрію точок насичення та кипіння ґраткового газу (тобто симетрію його бінодалі – кривої співіснування газу та рідини), та додатково підтвердили [19, 20] наведені вище результати для точки насичення. Більше того, зовсім нещодавно було строго доведено [14] однаковість тиску та активності в точках насичення та кипіння для обох пар симетричних рівнянь (ВРСА та СВРСА; ВРС та СВРС), а також отримано загальний вираз для активності фазового переходу (який для окремого випадку двовимірного ґраткового газу з потенціалом прямокутної ями в точності збігається з розв’язком Лі-Янга [3]).

Однак, всі ці результати стосуються скоріше успіхів самої теорії, а їх практичне застосування з метою точного визначення тих самих параметрів фазового переходу або розрахунків ізотерм для конкретних моделей речовини все ще пов’язано з великими технічними складнощами. За відомого повного (тобто, нескінченного) набору звідних або незвідних групових інтегралів теоретичні рівняння дійсно повинні строго визначати точки насичення і кипіння (густину в цих точках та однаковий тиск), але ж безпосереднє обчислення таких інтегралів (навіть, не нескінченного, а просто великого порядку) для конкретного потенціалу парної взаємодії все ще залишається неможливим технічно.

Найбільше число розрахованих незвідних інтегралів належить на сьогодні добре відомому потенціалу Леннард-Джонса [21, 22] (найпотужніше обчислювальне обладнання разом із сучасними ефективними методами числового інтегрування дозволило розрахувати віріальні коефіцієнти до 14-го порядку для двох субкритичних температур та до 16-го порядку лише для однієї температури [23]). Нещодавно, на основі відомих даних для подібних просторово-неперервних моделей були запропоновані дві різні апроксимації всього нескінченного віріального ряду в обмеженому інтервалі температур [24, 25], що добре відтворюють поведінку субкритичних ізотерм в околі точки насичення на якісному рівні (зокрема, теоретичні ізотерми мають злам в цій точці подібно до реальних), але порівняння з експериментальними даними все ще демонструють помітні кількісні відхилення.

Для моделі ґраткового газу Лі-Янга (будемо в подальшому скорочено називати так двовимірну модель квадратного ґраткового газу з потенціалом прямокутної ями, для якої Лі та Янгом був отриманий точний розв’язок) нещодавно були отримані точні вирази (у вигляді функціональної залежності від температури) віріальних коефіцієнтів до сьомого порядку [17]. Дослідження відповідних рівнянь з коефіцієнтами скінченного порядку (ВРС та СВРС), так само, як і розкладів за степенями активності (ВРСА та СВРСА, які хоча й містили звідні інтеграли дуже високих порядків, але розраховані на основі обмеженого набору незвідних інтегралів) [17, 18] дійсно демонструють поступову збіжність до точного розв’язку [3], однак, і різниці все ще залишається досить суттєвою, а сама збіжність є дуже повільною.

В цій роботі пропонується апроксимація звідних групових інтегралів високих порядків, що ґрунтується на новітній інформації стосовно радіуса збіжності відповідних серій для тиску й густини за степенями активності. Розраховані на основі цієї апроксимації субкритичні ізотерми ВРСА та СВРСА для різних моделей ґраткового газу мають набагато ближчі значення тиску в точках насичення та кипіння у порівнянні з результатами попередніх досліджень [18], а для моделі Лі-Янга ще й демонструють значно кращу збіжність до точного розв’язку.

Теоретичному обґрунтуванню запропонованої апроксимації присвячений другий розділ статті. У

третьому розділі наведено основні результати розрахунків на основі цієї апроксимації та проведено порівняння з попередніми результатами, а також, з точним розв'язком Лі-Янга. В останньому розділі обговорюються отримані результати та робляться відповідні висновки.

2. Асимптотика звідних інтегралів та їх апроксимація

Для класичної системи частинок з парним потенціалом міжмолекулярної взаємодії груповий розклад Майєрів [6–8] дозволяє безпосередньо (без додаткових спрощень та припущень) виразити логарифм великої статистичної суми (тиск P в системі) та його похідну по хімічному потенціалу (середня густина числа частинок $\rho = N/V$) в термінах активності ($z = \lambda^{-3} \exp(\mu/k_B T)$), де μ – хімічний потенціал; λ – довжина хвиль де Бройля молекул та звідних групових інтегралів $\{b_n\}$ [6] (будемо в подальшому скорочено позначати це параметричне рівняння стану як ВРСА):

$$\begin{aligned} \frac{P}{k_B T} &= \sum_{n=1}^{\infty} b_n z^n, \\ \rho &= \sum_{n=1}^{\infty} n b_n z^n. \end{aligned} \quad (1)$$

Точність ВРСА (у сенсі того, наскільки точно воно відображає реальну поведінку статистичної суми системи) прямо залежить тільки від точності визначення всього нескінченного набору групових інтегралів, і саме це питання завжди пов'язане з певними складнощами, як теоретичного, так і суто технічного характеру. Зазвичай, ці інтеграли визначаються у необмеженому об'ємі інтегрування, що робить їх незалежними від реального об'єму системи або густини [6, 13]. Насправді, це спрощення повинно бути коректним тільки для мікроскопічних кластерів частинок ($n \ll N$) і, як це було показано нещодавно [14], залишається застосовним строго до точки насичення сухої пари. Однак, навіть із використанням цього спрощення визначення звідних інтегралів високих порядків все одно залишається дуже складною технічною проблемою.

Формально, кожен звідний інтеграл b_n порядку n (тобто, для групи n частинок), визначений у необмеженому об'ємі, є сумою різних добутоків незвідних інтегралів $\{\beta_k\}$ ($k < n$) [6]. Найпростішим

чином зв'язок між звідними та незвідними інтегралами виражається такою рекурсією [18, 20]:

$$n^2 b_n = B_{n,n-1}, \quad (2)$$

де

$$B_{n,i} = n \sum_{k=1}^i \frac{k}{i} \beta_k B_{n,i-k}.$$

На сьогодні накопичений значний досвід розрахунків незвідних інтегралів (тобто віріальних коефіцієнтів) для найрізноманітніших моделей міжмолекулярної взаємодії [26–30], здебільшого завдяки тому, що практичне використання віріального розкладу тиску за степенями густини [6] (віріального рівняння стану або ВРС) є набагато зручнішим у порівнянні із застосуванням ВРСА. Дійсно, дуже простому за своєю формою ВРС скінченного порядку (з обмеженим набором незвідних інтегралів – віріальних коефіцієнтів) відповідає ВРСА нескінченного порядку, в якому треба обчислити всі звідні інтеграли (наприклад, за допомогою рекурсивного зв'язку (2)) на основі того самого обмеженого набору незвідних, що, звісно, дуже ускладнює практичне застосування ВРСА.

Однак, сучасні дослідження [9, 11, 13] доводять, що трансформація “складного” ВРСА у “простіше” ВРС все ж таки має свої строгі обмеження. Насправді, ВРС залишається адекватним тільки до точки ρ_G нуля свого ізотермічного модуля пружності, що визначається як найменший позитивний корінь рівняння

$$\sum_{k \geq 1} k \beta_k \rho_G^k = 1. \quad (3)$$

Більше того, саме ця густина ρ_G і є точкою насичення сухої пари [10, 12, 14, 20] (а температури, за яких рівняння (3) має хоча б один позитивний корінь, є, відповідно, субкритичними).

Ті самі дослідження показали, що густина ρ_G безпосередньо пов'язана з радіусом збіжності ВРСА [12, 14, 20]:

$$z_G = \rho_G \exp \left(- \sum_{k \geq 1} \beta_k \rho_G^k \right). \quad (4)$$

За наближення активності в (1) до значення z_G з (4) ряд для густини у ВРСА має розбіжність, що

й призведе до стрибка густини на ізотермах за сталих значень хімічного потенціалу (активності) та тиску (ряд для тиску просто не встигає при цьому змінюватись) [18, 20]. Для сталого набору звідних інтегралів (визначених у необмеженому об'ємі) ця розбіжність густини буде на нескінченність (розрив II роду). В роботі [15] було показано, що справжній скінчений стрибок густини до точки кипіння (який відповідав би дійсній фізичній картині фазового переходу I роду) все ж таки можна отримати в рамках групового розкладу Майєрів, але тільки з врахуванням залежності звідних інтегралів найвищих порядків (що відповідають макроскопічним кластерам частинок) від реального об'єму системи (реальних меж інтегрування).

Тим не менш, для моделі ґраткового газу існує й інший підхід до визначення точки кипіння ρ_L та опису конденсованих станів у рамках групового розкладу Майєрів. В роботах [16, 17] була обґрунтована симетрія статистичної суми ґраткового газу по відношенню до заміни частинок на “дірки” (порожні комірки ґраток) та отримане рівняння стану, симетричне до ВРСА (СВРСА):

$$\begin{aligned} \frac{P}{k_B T} &= \rho_0 \left(\frac{u_0}{k_B T} + \ln \frac{\rho_0}{\eta} \right) + \sum_{n \geq 1} b_n \eta^n, \\ \rho &= \rho_0 - \sum_{n \geq 1} n b_n \eta^n, \end{aligned} \quad (5)$$

в термінах тих самих звідних групових інтегралів $\{b_n\}$ та оберненої активності

$$\eta = \frac{\rho_0^2}{z} \exp \left(\frac{2u_0}{k_B T} \right),$$

де ρ_0 – густина щільного пакування ґраткового газу; u_0 – потенціальна енергія однієї частинки в стані щільного пакування.

Якщо ВРСА (1), навіть із обмеженим або наближеним набором групових інтегралів, дає найкращу точність у розріджених станах (коли густина ρ є близькою до нуля), то точність СВРСА (5), навпаки, є найвищою у станах, близьких до щільного пакування (коли густина числа “дірок” $\rho' = \rho_0 - \rho$ наближається до нуля). Обидва рівняння мають один радіус збіжності (активність z у ВРСА та обернена активність η у СВРСА), що визначається рівнянням (4), а відповідна густина в точці насичення ρ_G є в точності симетричною до густини в

точці кипіння:

$$\rho_L = \rho_0 - \rho_G.$$

Усі ці особливості поведінки ВРСА та СВРСА безпосередньо спостерігались у числових розрахунках [18] з використанням великого (хоча й скінченного) набору звідних інтегралів $\{b_n\}$ (порядок n досягав кількох тисяч), розрахованих за допомогою рекурсивного зв'язку (2) на основі обмеженого набору відомих незвідних інтегралів $\{\beta_k\}$ (відповідного набору віральних коефіцієнтів).

Асимптотика звідних інтегралів високих порядків цілком відповідає теоремі Коші–Адамара [31]: з ростом порядку n значення інтегралів (як степеневих коефіцієнтів в серіях за степенями активності) дійсно наближаються до величини зворотного радіуса збіжності у відповідній степені (див. рис. 1). В роботі [19] навіть був запропонований новий метод визначення звідних інтегралів дуже високих порядків на основі відомого набору незвідних не за допомогою рекурсивного співвідношення (2), а

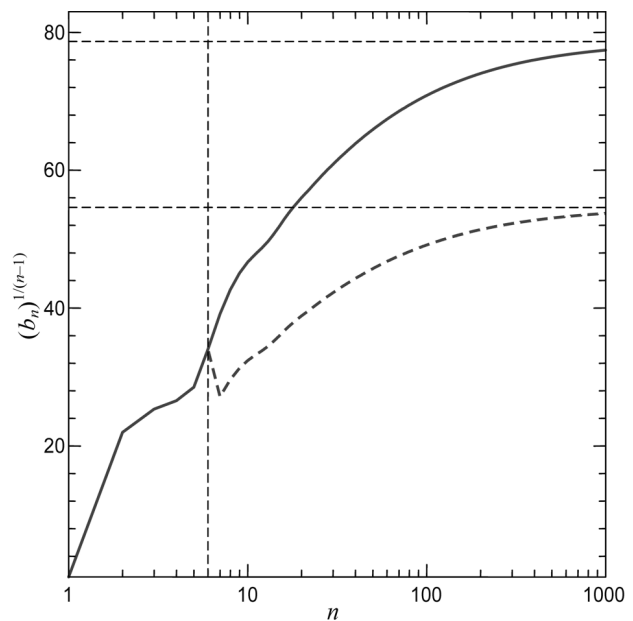


Рис. 1. Асимптотика звідних інтегралів різних порядків, розрахованих на основі перших п'ятих незвідних інтегралів ($\{b_n^0\}$ – суцільна лінія), та апроксимованих рівнянням (8) ($\{b_n\}$ – пунктир) для моделі Лі–Янга ($T = 0,5\varepsilon/k_B$). Горизонтальні лінії відповідають радіусам збіжності z_G з (4) (верхня) та z_0 з (6) (нижня). Вертикальна лінія вказує порядок n_{\max} , до якого звідні інтеграли мають точне значення

з використанням відповідного радіуса збіжності z_G з рівняння (4).

На жаль, значна обмеженість набору відомих незвідних інтегралів (віріальних коефіцієнтів), дозволяє ВРСА та СВРСА більш-менш адекватно відтворювати фазовий перехід ґраткового газу тільки на якісному рівні. Порівняння з точним розв'язком Лі-Янга [3] для двовимірної моделі ґраткового газу з потенціалом прямокутної ями (коли кожна абсолютно тверда частинка притягує інші тільки в чотирьох найближчих до себе комірках квадратних ґраток) демонструють досить суттєві кількісні відхилення [18], і, навіть, значення тиску у ВРСА та СВРСА під час фазового переходу помітно відрізняються одне від одного. Звичайно, збільшення числа врахованих звідних інтегралів поступово змінює радіус збіжності z_G в (4) та наближає розрахункові точки фазового переходу [18] до розв'язку Лі-Янга, але ці зміни, як і збіжність до точного розв'язку, все ж таки виявились дуже повільними. Судячи з отриманих в роботі [18] результатів, навіть врахування десятків незвідних інтегралів (розрахунок яких все одно залишається на сьогодні технічно неможливим) може не надто поліпшити ситуацію.

З іншого боку, зовсім нещодавно на основі тієї самої симетрії “частинка-дірка” моделей ґраткового газу був отриманий точний вираз для радіуса збіжності степеневих серій у ВРСА та СВРСА [14]:

$$z_0 = \rho_0 \exp\left(\frac{u_0}{k_B T}\right), \quad (6)$$

що відкриває принципово нові можливості у визначенні ряду групових інтегралів для будь-якої моделі ґраткового газу (геометрія моделі та параметри потенціалу міжмолекулярної взаємодії повністю визначаються величиною u_0).

З одного боку, вже відомий набір незвідних інтегралів $\{\beta_k\}$ до певного порядку k_{\max} точно визначає звідні інтеграли $\{b_n\}$ тільки до порядку $n_{\max} = k_{\max} + 1$, а всі інші звідні інтеграли ($n > n_{\max}$), хоча й визначаються за допомогою тієї ж рекурсії (2), але вже з певною систематичною похибкою (у наближенні, що всі їх незвідні складові порядків вище k_{\max} просто дорівнюють нулю).

З іншого ж боку, відоме точне значення радіуса збіжності z_0 у (6) дозволяє безпосередньо визначити асимптотичне значення звідних інтегралів дуже високих порядків за допомогою теореми

Коші-Адамара [31]:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (n^2 b_n) = z_0^{-(n-1)}, \quad (7)$$

так само, як це було запропоновано в роботі [19] стосовно наближеної (визначеної на основі обмеженого набору відомих незвідних інтегралів) величини радіуса збіжності z_G з (4).

Безпосереднє використання рівняння (7) може бути дійсно коректним тільки для інтегралів дуже високих порядків, у зв'язку із чим виникає логічне питання: а які ж саме порядки n можна дійсно вважати достатньо високими. В цій ситуації точно відомими є тільки відносно невелике число звідних інтегралів найнижчих порядків (до порядку n_{\max} включно) та асимптотичні значення інтегралів найвищих (термодинамічних) порядків, а значення звідних інтегралів проміжних порядків залишаються при цьому по суті невідомими.

Для того, щоб наближено відтворити справжню поведінку звідних групових інтегралів зі зміною порядку у проміжку від n_{\max} до дуже великих n , можна скористатись залежністю від n для вже відомого ряду звідних інтегралів $\{b_n^0\}$, які були обчислені на основі обмеженого набору незвідних $\{\beta_k\}$. Отже, пропонується просто масштабувати кожен b_n^0 таким чином, щоб асимптотична поведінка результуючого ряду звідних інтегралів $\{b_n\}$ відповідала точному радіусу збіжності z_0 з (6) замість наближеного z_G з (4) (визначеного на основі скінченного ряду незвідних інтегралів), а саме,

$$b_n = b_n^0 \left(\frac{z_G}{z_0}\right)^{n-1}, \quad (8)$$

при цьому, таке масштабування повинно стосуватись тільки усіх “сумнівних” інтегралів b_n^0 порядків вище за n_{\max} .

Звичайно, запропонований підхід ні в якому разі не може претендувати на абсолютну точність (зокрема, перехід від точного інтегралу $b_{n_{\max}}^0$ до кількох наступних значень b_n виглядає досить сумнівним, див. рис. 1), але його все ж таки можна розглядати як апроксимацію у першому наближенні, яка повинна в цілому адекватно описувати поведінку звідних інтегралів досить високих порядків і, принаймні, гарантує асимптотичну ($n \rightarrow \infty$) збіжність звідних інтегралів до точних значень (що відповідають точному значенню радіуса збіжності z_0).

3. Числові дослідження

Практичне використання запропонованого підходу до визначення звідних інтегралів $\{b_n\}$ для конкретної моделі ґраткового газу передбачає декілька кроків. На основі відомого для цієї моделі набору незвідних інтегралів $\{\beta_k\}$ (за певної температури) визначається набір звідних інтегралів $\{b_n^0\}$ до якомога більших порядків за допомогою рекурсивного співвідношення (2). Крім того, з використанням того самого обмеженого набору незвідних інтегралів з рівняння (3) визначається густина ρ_G в точці насичення, а з рівняння (4) – наближений радіус збіжності z_G . Наприкінці, набір звідних інтегралів $\{b_n^0\}$ масштабується рівнянням (8) (починаючи з порядку $n_{\max} + 1$) у набір $\{b_n\}$ з використанням відомих значення z_G та точного радіуса збіжності z_0 з рівняння (6), а отриманий таким чином набір $\{b_n\}$ і можна вже безпосередньо використовувати в рівняннях (1) (ВРСА) та (5) (СВРСА) для розрахунків ізотерм ґраткового газу.

На основі цього алгоритму були проведені розрахунки ізотерм ВРСА та СВРСА з врахуванням різного числа степеневих коефіцієнтів (звідних інтегралів) в цих рівняннях для різних моделей ґраткового газу в широкому діапазоні температур. Результати проведених розрахунків для ВРСА та СВРСА, що включали 10000 звідних інтегралів, частково наведені на рис. 2–5 (врахування ще більшого числа інтегралів призводить до дуже незначних змін, які вже практично неможливо розрізнити в масштабах наведених рисунків).

Для порівняння, на рис. 2 та 3 показані точні параметри фазового переходу двовимірного ґраткового газу з потенціалом прямокутної ями згідно з розв’язком Лі–Янга [3], а на рис. 2 наведені також ізотерми ВРСА та СВРСА з відповідним набором звідних інтегралів $\{b_n^0\}$, що не були трансформовані рівнянням (8).

Перш за все, результати розрахунків свідчать про набагато кращу збіжність до точного розв’язку, як ВРСА (1), так і СВРСА (5), що містять апроксимований рівнянням (8) набір звідних інтегралів $\{b_n\}$, у порівнянні з тими самими рівняннями, де використовувався не масштабований набір $\{b_n^0\}$, визначений на основі обмеженого ряду незвідних інтегралів $\{\beta_k\}$ за допомогою співвідношення (2). Зокрема, точки, в яких густина починає різко змінюватись (ВРСА та СВРСА дають розбі-

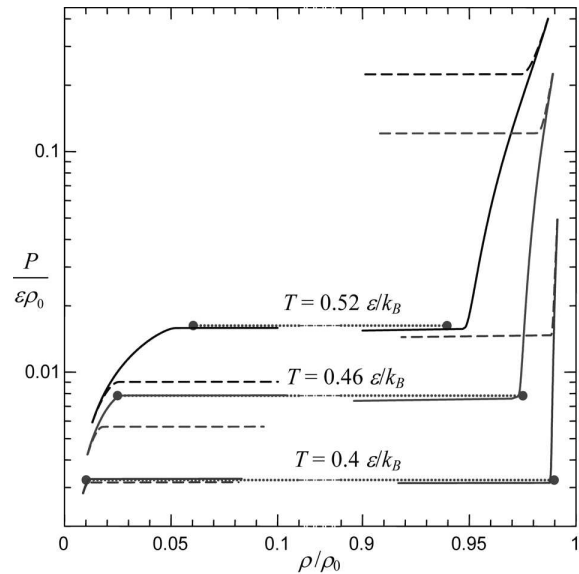


Рис. 2. Ізотерми ВРСА (1) (ліворуч) та СВРСА (5) (праворуч) зі звідними інтегралами, розрахованими на основі перших п’ятьох незвідних інтегралів (пунктирні лінії) та апроксимованими рівнянням (8) (суцільні лінії) для моделі Лі–Янга. Точки відповідають точному розв’язку [3]

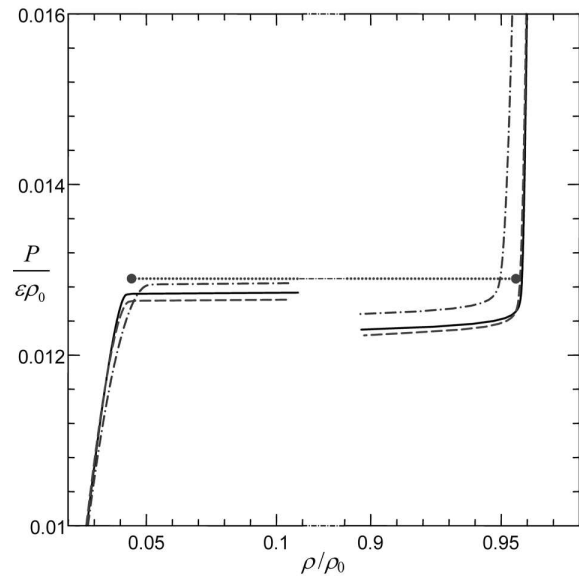


Рис. 3. Ізотерми ВРСА (1) (ліворуч) та СВРСА (5) (праворуч) для моделі Лі–Янга ($T = 0,5\varepsilon/k_B$) зі звідними інтегралами, апроксимованими рівнянням (8) на основі різних наборів незвідних інтегралів (віріальних коефіцієнтів): $n_{\max} = 6$ (суцільні лінії); $n_{\max} = 4$ (пунктир); $n_{\max} = 2$ (штрих-пунктир). Точки відповідають точному розв’язку [3] (масштаб осі тиску є значно збільшеним у порівнянні з попереднім рисунком)

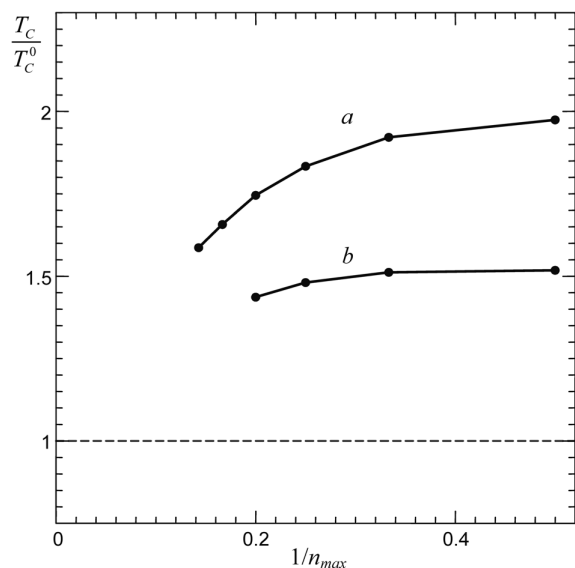


Рис. 4. Значення критичної температури T_C (відносно відомих значень T_C^0) для моделі Лі-Янга (а) та тривимірного кубічного ґраткового газу (б), розраховані з врахуванням різного числа незвідних інтегралів (n_{max} – максимальний порядок відповідних вірйальних коефіцієнтів), як температури, за якої ρ_G для ВРСА (1) та ρ_L для СВРСА (5) досягають густини $\rho_0/2$. Значення T_C^0 для тривимірного випадку відповідає результатам симуляцій [32]

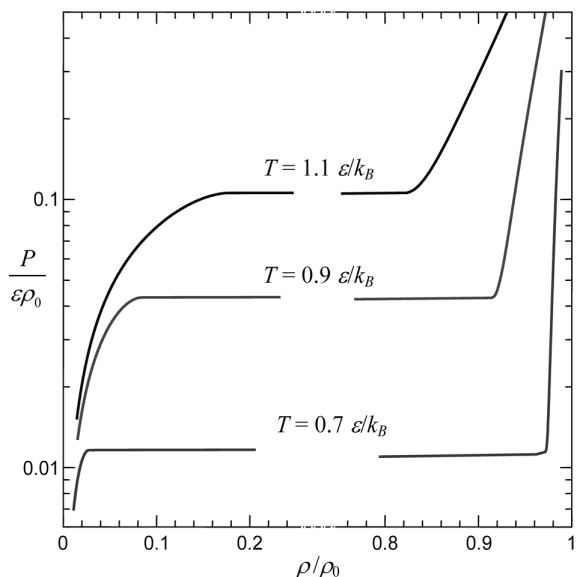


Рис. 5. Ізотерми ВРСА (1) (ліворуч) та СВРСА (5) (праворуч) зі звідними інтегралами, апроксимованими рівнянням (8) на основі перших трьох незвідних інтегралів для тривимірної моделі кубічного ґраткового газу з потенціалом прямокутної ями

жність – стрибок густини) є набагато ближчими до точок насичення й кипіння (ρ_G та ρ_L) розв’язку Лі-Янга, саме для рівнянь з апроксимованим набором $\{b_n\}$, а, крім того, значення тиску, що дають ВРСА та СВРСА під час такого стрибка густини (під час фазового переходу) є незрівнянно ближчими одне до одного, та до точного розв’язку (див. рис. 2) у порівнянні з результатами попередніх розрахунків [18], виконаних без використання інформації щодо точного радіуса збіжності z_0 (тобто, без апроксимації звідних інтегралів за допомогою рівняння (8)).

Така поведінка додатково підтверджує справедливність усіх висновків стосовно радіуса збіжності ВРСА та СВРСА, характеру розбіжності цих рівнянь і фізичного змісту величин ρ_G та ρ_L , що були отримані аналітично в роботі [14] та інших [9–12, 24]. Крім того, сама точність результатів, отриманих на основі досить грубої апроксимації групових інтегралів середнього порядку (звідні інтеграли низьких порядків розраховані на основі точної інформації щодо незвідних інтегралів відповідних низьких порядків, а асимптотика інтегралів дуже високих порядків також досить точно повинна визначатись радіусом збіжності z_0) може опосередковано підтверджувати висновки, зроблені в роботах [13, 15, 18, 20] щодо реального впливу групових інтегралів різних порядків на поведінку статистичної суми.

За температур нижче критичної (для двовимірної моделі Лі-Янга $T_C = 0,5673\varepsilon/k_B$, де ε – глибина прямокутної потенціальної ями) вплив групових інтегралів відносно низьких порядків (як звідних, так і незвідних) є визначальним тільки у розріжених станах до точки насичення (або симетрично для СВРСА – за низьких значень густини числа “дірок” поза точкою кипіння). В околі точки насичення (а, тим більш, поза цією точкою) визначальним стає внесок до статистичної суми вже інтегралів найвищих порядків. Саме декілька перших інтегралів разом із найвищими і визначають здебільшого параметри фазового переходу (тиск та густину в точках насичення й кипіння). Навіть суттєві зміни числа врахованих незвідних інтегралів не дуже сильно впливають на результати (див. рис. 3).

З іншого боку, з підвищенням температури (за її наближення до критичної) ситуація дещо змінюється: зростають, як відхилення від точного

розв'язку Лі-Янга, так і залежність від числа врахованих незвідних інтегралів (тобто, залежність від числа точно визначених звідних інтегралів). Зокрема, розраховані значення ρ_G та ρ_L все сильніше відрізняються від тих, що визначаються точним розв'язком, а значення критичної температури є помітно вищими за точну T_C^0 для моделі Лі-Янга (див. криву *a* на рис. 4) та відому критичну температуру [32] для подібної тривимірної моделі (крива *b* на тому самому рисунку). Розрахунки показали, що в навіколокритичній області температур ізотерми ВРСА та СВРСА поступово наближаються до точного розв'язку з ростом числа врахованих незвідних інтегралів, і розрахована критична температура все ж таки знижується вбік точної (див. рис. 4), але ця збіжність є доволі повільною, і спостережувані значні відхилення свідчать про те, що для точного теоретичного опису поведінки ґраткового газу в навіколокритичній області необхідно мати інформацію по значно вищим незвідним інтегралам (віріальним коефіцієнтам).

Варто підкреслити, що подібні результати (на порядки ближчі значення тиску в точках кипіння і насичення для апроксимованого ряду звідних інтегралів $\{b_n\}$ в порівнянні зі звичайним рядом $\{b_n^0\}$) спостерігаються для самих різних моделей ґраткового газу: різної вимірності (відповідні розрахунки проводились як для двовимірних, так і тривимірних моделей), довільної геометрії (трикутних або квадратних комірок), з різними потенціалами взаємодії. Наприклад, на рис. 5 наочно продемонстровано поведінку ізотерм ВРСА та СВРСА для тривимірного ґраткового газу з потенціалом прямокутної ями (коли кожна абсолютно тверда частинка притягує інші частинки тільки в шістьох найближчих до себе комірках кубічних ґраток). На рис. 6 продемонстровано те саме для двовимірного квадратного ґраткового газу зі складним потенціалом взаємодії, де найближчі чотири сусідні частинки відштовхуються (висота відповідного бар'єра дорівнює ϵ), а шістнадцять частинок у "другій координаційній сфері" притягуються (глибина прямокутної ями -2ϵ) до центральної, і, на якісному рівні, ця поведінка по суті не відрізняється від описаної вище для двовимірної моделі Лі-Янга, а це, в свою чергу, дозволяє наближено використовувати запропонований метод апроксимації звідних інтегралів у дослідженнях поведінки

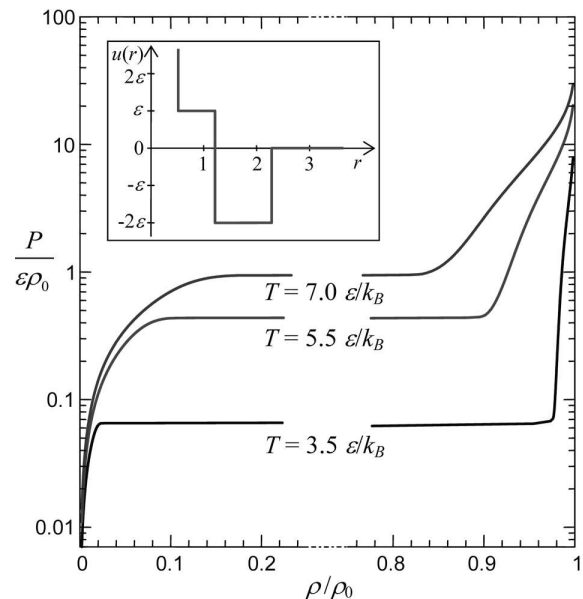


Рис. 6. Ізотерми ВРСА (1) (ліворуч) та СВРСА (5) (праворуч) зі звідними інтегралами апроксимованими рівнянням (8) на основі перших чотирьох незвідних інтегралів для двовимірного ґраткового газу зі складним потенціалом взаємодії (його форму наведено в лівому верхньому куті рисунка), що включає як додаткове скінчене відштовхування (бар'єр висотою ϵ), так і притягання (яма глибиною 2ϵ)

широкого кола моделей ґраткового газу, для яких на сьогодні відсутня достовірна інформація з інших джерел.

4. Висновки

Аналіз сучасних підходів до статистичного опису поведінки неідеальних газів, взагалі, та фазових переходів I роду, зокрема, дозволяє зробити висновок про те, що, незважаючи на суттєві нещодавні успіхи самої статистичної теорії в цих питаннях, достовірний кількісний опис процесу конденсації на основі інформації про характер міжмолекулярної взаємодії все ще залишається проблематичним, навіть для найпростіших моделей реальних речовин.

У роботі розроблено метод апроксимації набору звідних групових інтегралів $\{b_n\}$ для широкого кола моделей ґраткового газу на основі інформації щодо обмеженого набору віріальних коефіцієнтів (кількох перших незвідних групових інтегралів $\{\beta_k\}$) та відомого радіуса збіжності z_0 відповідних віріальних розкладів за степенями активності

(спосіб точного визначення цього радіуса збіжності для різних моделей ґраткового газу був нещодавно запропонований в роботі [14]).

Отримані за допомогою цієї апроксимації звідні інтеграли можуть безпосередньо використовуватись у відповідних рівняннях стану (ВРСА (1) та СВРСА (5)) для опису поведінки ґраткового газу за субкритичних температур від розріджених до конденсованих станів (включаючи область конденсації).

Проведені числові дослідження продемонстрували відносно високу точність запропонованої апроксимації у порівнянні з традиційними методами визначення звідних інтегралів. Зокрема, для різних моделей ґраткового газу обидва вказані рівняння (ВРСА та СВРСА) з апроксимованим набором $\{b_n\}$ дають близькі значення тиску в теоретичних точках насичення та кипіння, а для двовимірної моделі ґраткового газу з потенціалом прямокутної ями ці значення тиску, як і самі значення густини в точках насичення (ρ_G) та кипіння (ρ_L), добре збігаються з відомим точним розв'язком Лі-Янга [3].

Крім того, проведені дослідження на практиці підтверджують отримані раніше теоретичні результати стосовно характеру розбіжності віріальних розкладів за степенями активності (ВРСА та СВРСА), впливу групових інтегралів різних порядків на поведінку статистичної суми в щільних станах та, загалом, статистичного опису фізичного явища конденсації.

Одним з перспективних напрямків подальшого розвитку запропонованого підходу може бути розв'язок оберненої задачі: дослідження поведінки незвідних інтегралів (віріальних коефіцієнтів) високих порядків на основі інформації про звідні.

Фінансова підтримка роботи здійснювалась Міністерством освіти і науки України в рамках виконання д/б НДР № 0117U000348.

1. E. Ising. Contribution to the theory of ferromagnetism. *Z. Phys.* **31**, 253 (1925).
2. C.N. Yang. The spontaneous magnetization of a two-dimensional ising model. *Phys. Rev.* **85**, 808 (1952).
3. T.D. Lee, C.N. Yang. Statistical theory of equations of state and phase transitions. II. Lattice gas and Ising model. *Phys. Rev.* **87**, 410 (1952).
4. M. Kac, G.E. Uhlenbeck, P.C. Hemmer. On the van der Waals theory of the vapor-liquid equilibrium. I. Discussi-

on of a one-dimensional model. *J. Math. Phys.* **4**, 216 (1963).

5. J.L. Lebowitz, O. Penrose. Rigorous treatment of the Van der Waals–Maxwell theory of the liquid-vapor transition. *J. Math. Phys.* **7**, 98 (1966).
6. J.E. Mayer, M.G. Mayer. *Statistical Mechanics* (John Wiley, 1977).
7. R. Balescu. *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics* (John Wiley, 1975).
8. R.K. Pathria. *Statistical Mechanics* (Butterworth-Heinemann, 1997).
9. M.V. Ushcats. Equation of state beyond the radius of convergence of the virial expansion. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 040601 (2012).
10. M.V. Ushcats. Condensation of the Lennard–Jones fluid on the basis of the Gibbs single-phase approach. *J. Chem. Phys.* **138**, 094309 (2013).
11. M.V. Ushcats. Adequacy of the virial equation of state and cluster expansion. *Phys. Rev. E* **87**, 042111 (2013).
12. V.M. Bannur. Virial expansion and condensation with a new generating function. *Physica A* **419**, 675 (2015).
13. M.V. Ushcats, L.A. Bulavin, V.M. Sysoev, V.Y. Bardik, A.N. Alekseev. Statistical theory of condensation – Advances and challenges. *J. Mol. Liq.* **224**, 694 (2016).
14. M.V. Ushcats, L.A. Bulavin. Evidence for a first-order phase transition at the divergence region of activity expansions. *Phys. Rev. E* (submitted) (2018).
15. M.V. Ushcats, S.Y. Ushcats, L.A. Bulavin, V.M. Sysoev. Equation of state for all regimes of a fluid: From gas to liquid. *Physica A* (submitted) (2018).
16. M.V. Ushcats. High-density equation of state for a lattice gas. *Phys. Rev. E* **91**, 052144 (2015).
17. M.V. Ushcats, L.A. Bulavin, V.M. Sysoev, S.J. Ushcats. Virial and high-density expansions for the Lee-Yang lattice gas. *Phys. Rev. E* **94**, 012143 (2016).
18. M.V. Ushcats, L.A. Bulavin, V.M. Sysoev, S.Y. Ushcats. Lattice gas condensation and its relation to the divergence of virial expansions in the powers of activity. *Ukr. J. Phys.* **62**, 533 (2017).
19. S.Y. Ushcats, M.V. Ushcats, L.A. Bulavin, O.S. Svechnikova, I.L. Mykheliev. Asymptotics of activity series at the divergence point. *Pramana – J. Phys.* **91**, 31 (2018).
20. M.V. Ushcats, L.A. Bulavin, V.M. Sysoev, S.Y. Ushcats. Divergence of activity expansions: Is it actually a problem? *Phys. Rev. E* **96**, 062115 (2017).
21. J. Lennard-Jones. On the determination of molecular fields. I. From the variation of the viscosity of a gas with temperature. *Proc. Royal Society A* **106**, 441 (1924).
22. J. Lennard-Jones. On the determination of molecular fields. I. From the equation of state of a gas. *Proc. Royal Society A* **106**, 463 (1924).
23. C. Feng, A.J. Schultz, V. Chaudhary, D.A. Kofke. Eighth to sixteenth virial coefficients of the Lennard–Jones model. *J. Chem. Phys.* **143**, 044504 (2015).

24. M.V. Ushcats. Communication: Low-temperature approximation of the virial series for the Lennard–Jones and modified Lennard–Jones models. *J. Chem. Phys.* **141**, 101103 (2014).
25. A.J. Schultz, D.A. Kofke. Vapor-phase metastability and condensation via the virial equation of state with extrapolated coefficients. *Fluid Phase Equilibria* **409**, 12 (2016).
26. J.K. Singh, D. A. Kofke. Mayer sampling: Calculation of cluster integrals using free-energy perturbation methods. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 220601 (2004).
27. M.V. Ushcats. Modification of the Mayer sampling method for the calculation of high-order virial coefficients. *Ukr. J. Phys.* **59**, 737 (2014).
28. M.V. Ushcats. Virial coefficients of modified Lennard–Jones potential. *Ukr. J. Phys.* **59**, 172 (2014).
29. M.V. Ushcats. Modified Lennard–Jones model: Virial coefficients to the 7th order. *J. Chem. Phys.* **140**, 234309 (2014).
30. M.V. Ushcats, S.Y. Ushcats, A.A. Mochalov. Virial coefficients of Morse potential. *Ukr. J. Phys.* **61**, 160 (2016).
31. J. Hadamard. Essai sur l'étude des fonctions données par leur développement de Taylor. *Journal de Mathématiques Pures et Appliquées* **8**, 101 (1892).
32. A.M. Ferrenberg, J. Xu, D.P. Landau. Pushing the limits of Monte Carlo simulations for the three-dimensional Ising model. *Phys. Rev. E* **97**, 043301 (2018).

Одержано 03.04.18

*S. Yu. Ushcats, M. V. Ushcats,
V. M. Sysoev, D. A. Gavryushenko*

APPROXIMATION OF CLUSTER
INTEGRALS FOR VARIOUS LATTICE-GAS MODELS

S u m m a r y

An approximation for cluster integrals of an arbitrary high order has been proposed for the well-known lattice-gas model with an arbitrary geometry and dimensions. The approximation is based on the recently obtained accurate relations for the convergence radius of the virial power series in the activity parameter for the pressure and density. As compared to the previous studies of the symmetric virial expansions for the gaseous and condensed states of a lattice gas, the proposed approximation substantially approaches the pressure values at the saturation and boiling points. For the Lee–Yang lattice-gas model, the approximation considerably improves the convergence to the known exact solution.