

## Сверхкритический треугольник для системы с потенциалом взаимодействия Леннард–Джонса

П. Н. Николаев\*

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
физический факультет, кафедра квантовой статистики и теории поля  
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2  
(Статья поступила 25.04.2016; Подписана в печать 05.05.2016)*

Определено положение сверхкритического треугольника для системы с потенциалом взаимодействия Леннард–Джонса. Для этого используются известные вириальные коэффициенты, а также методы ускоренной сходимости рядов теории возмущений. Используемый метод дает возможность определить положение всех трех вершин сверхкритического треугольника с высокой степенью точности.

PACS: 64.60.-i, 05.40.-a, 05.70.Jk      УДК:536

Ключевые слова: термодинамические функции, уравнения состояния, флуктуационные явления, критическая точка, фазовые переходы.

В силу простоты и удобства потенциал взаимодействия Леннард–Джонса нашел широкое применение в статистической термодинамике [1]. Так как он является двухпараметрическим, то без учета квантовых эффектов для всех веществ должен давать одно и то же значение для сжимаемости в критической точке. Это, разумеется, не соответствует действительности [2].

В последнее десятилетие удалось получить достаточно точное положение критической точки для системы с потенциалом Леннард–Джонса методами машинного эксперимента [3]. Также были найдены шестой и седьмой вириальные коэффициенты, которые позволили рассчитать критическую температуру и критическое давление с точностью машинного эксперимента в рамках вириального разложения [4]. Найденный в данном приближении критический объем не удовлетворяет этому условию, что говорит о необходимости расчета следующих вириальных коэффициентов. Но это сопряжено со значительными сложностями. При этом стремление определяемых по вириальному разложению параметров к точным значениям не является монотонным. Это дает повод для сомнений относительно сходимости вириального разложения в окрестности критической точки [5].

В настоящей работе для решения данных проблем предлагается использовать методы ускоренной сходимости рядов теории возмущений [6, 7]. Для сверхкритической точки [8] и точки максимума флуктуаций на сверхкритической изотерме этого вполне достаточно для решения проблемы. В то же время критическая точка обладает особенностью, точный характер которой не известен до сих пор, и этот вопрос дискутируется в литературе [9].

Применение методов ускоренной сходимости рядов теории возмущений для данной точки, как показывают расчеты, также приводит к тому, что ее характеристики становятся монотонными функциями числа учитываемых вириальных коэффициентов. Это позволяет оценить асимптотические значения параметров. Для критического объема это единственный способ определения значения, соответствующего данным машинного эксперимента.

Представляет интерес тот факт, что найденные значения для положения трех вершин сверхкритического треугольника системы с потенциалом Леннард–Джонса при использовании метода ускоренной сходимости являются монотонными функциями числа используемых вириальных коэффициентов. Это является подтверждением возможности использования аналитических функций для определения положения критической точки.

С увеличением учитываемых вириальных коэффициентов точность вычисления положения этих трех точек возрастает. Что касается дифференциальных характеристик в самой критической точке, то они, в общем случае, могут иметь разный характер. Но при этом с увеличением числа учитываемых вириальных коэффициентов будет уменьшаться область в окрестности критической точки, где имеет место значительное расхождение теоретических и экспериментальных результатов.

Полученные результаты позволяют утверждать, что используемый в работе метод дает возможность определить положение всех трех вершин сверхкритического треугольника со степенью точности, соответствующей машинному эксперименту. Это позволяет локализовать область с наиболее сложной структурой фазовой диаграммы, приводящей как к особенностям в поведении флуктуаций, так и устойчивости системы.

\*E-mail: [nikolaev@phys.msu.ru](mailto:nikolaev@phys.msu.ru)

Развитый в работе подход применим и для потенциалов более общего вида, которые можно использовать для исследования более сложных систем. Его можно обобщить и на системы, находящиеся во внешних по-

лях, смеси различных систем и сверхкритические области иной природы. Такие системы представляют не только теоретический, но и практический интерес.

- 
- [1] Wang L., Xu N. Phys. Rev. Lett. **112**. 055701. (2014).  
 [2] Николаев П. Н. Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон. № 3. С. 20. (2013). (Mosc. Univ. Phys. Bull. 2013. **68**, N 3. P. 196).  
 [3] Peres-Pellitero J.P., Ungerer P., Orkoulas G., Mackie A. D. J. Chem. Phys. **125**. 054515. (2006).  
 [4] Schultz A. J., Barlow N. S., Chaudhary V., Kofke D. A. Mol. Phys. **111**. P. 535. (2013).  
 [5] Croxton C. A. Liquid state physics — a statistical mechanical introduction. (Cambridge, 2009).  
 [6] Боголюбов Н. Н., Митропольский Ю. А., Самойленко А. М. Метод ускоренной сходимости в нелинейной механике. (Киев, 1969).  
 [7] Николаев П. Н. Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон. № 3. С. 3. (2011). (Mosc. Univ. Phys. Bull. 2011. **66**, N 3, P. 207).  
 [8] Семенченко В. К. Избранные главы теоретической физики. (М., 1966).  
 [9] Hidalgo M., Coutinho K., Canuto S. Phys. Rev. E. **91**. 032115. (2015).

## Supercritical triangle for the system with Lennard–Jones interaction potential

P.N. Nikolaev

*Department of Quantum Statistics and Field Theory, Faculty of Physics,  
 M.V.Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia  
 E-mail: nikolaev@phys.msu.ru.*

The position of the supercritical triangle is found for the system with Lennard-Jones interaction potential. The virial coefficients currently known and the accelerated method of convergence of the series of the perturbation theory for such system is used. The obtained results suggest that the method used makes it possible to determine with high accuracy the position of the three vertices of the supercritical triangle.

PACS: 64.60.-i , 05.40.-a, 05.70.Jk

Keywords: thermodynamic functions, equations of state, fluctuation phenomena, critical point, phase transition.

Received 25.04.2016.

### Сведения об авторе

Николаев Павел Николаевич — док. физ.-мат. наук, профессор, тел.: (495) 939-12-90, e-mail: nikolaev@phys.msu.ru.