

УДК: 532.7

Численное исследование сингулярности интегральных уравнений теории жидкостей в приближении RISM

Е. В. Соболев^а, Д. А. Тихонов

Учреждение Российской академии наук Институт математических проблем биологии РАН,
142290, Московская обл., г. Пушкино, ул. Институтская, д. 4

E-mail: ^аegor@impb.psn.ru

Получено 15 марта 2010 г.

Предложена схема построения параметрического портрета интегральных уравнений теории жидкостей в приближении RISM. Для нахождения всех связанных решений использован метод продолжения по параметру. Получены уравнения для молекулярных жидкостей, сводимых по соображениям симметрии к модели двуцентровых молекул. Для преодоления особых точек использован переход к зависимости уравнений RISM от обратной сжимаемости. С помощью предложенного метода проведены численные расчеты изотерм обратной сжимаемости метана для трех уравнений замыкания. В случае частично линеаризованного гиперцепного замыкания не обнаружено бифуркации решений. Для других замыканий получены бифуркации решений и обнаружено поведение, которое не характерно для модели простых жидкостей. В случае замыкания Перкуса-Йевика в области низких температур получены нефизические решения. Для гиперцепного замыкания в области температур выше критической точки получена дополнительная ветвь решений с изломом в точке бифуркации.

Ключевые слова: RISM, теория жидкостей, сингулярность, продолжение по параметру

Numerical analyses of singularity in the integral equation of theory of liquids in the RISM approximation

E. V. Sobolev, D. A. Tikhonov

Institute of Mathematical Problems of Biology RAS, 4 Institutskaya str., Pushchino, Moscow region, 142290, Russia

Abstract. – An approach to evaluation of a parametric portrait of integral equations of the theory of liquids in the RISM approximation was proposed. To obtain all associated solutions the continuation method was used. The equations reduced to a two-centered molecule model for symmetry reasons were deduced for molecular liquids. For molecular liquids, some equations were obtained which could be reduced, for symmetry reasons, to a two-center molecular model. To avoid critical points we changed the dependence of RISM-equations on reverse compressibility. The suggested method was used to perform numerical computations of methane reverse compressibility isotherms with three closures. No bifurcation of solutions was observed in the case of the partially linearized hypernetted chain closure. For other closures bifurcations of solutions were obtained and the model behavior nontypical for simple liquids was observed. In the case of Percus-Yevick closure nonphysical solutions were obtained at low temperature and density. Additional solution branch with a kink in the bifurcation point was obtained in the case of hypernetted chain closure at temperature above the critical point.

Keywords: RISM, theory of liquids, singularity, continuation method

Citation: *Computer Research and Modeling*, 2010, vol. 2, no. 1, pp. 51–62 (Russian).

1. Введение

RISM (Reference Interaction Site Model) является основной теоретической моделью молекулярных жидкостей и многокомпонентных растворов [Monson, Morriss, 1990]. Модель представляет собой систему интегральных уравнений относительно радиальных корреляционных функций и состоит из двух дополняющих друг друга матричных уравнений: уравнения SSOZ (Site-Site Ornstein–Zernike) и уравнения замыкания [Chandler, Andersen, 1972]. Уравнение SSOZ является обобщением уравнения Орнштейна–Цернике на случай растворов молекулярных веществ, взаимодействие которых зависит от взаимной ориентации молекул, оставаясь при этом в рамках атом-атомного подхода. Уравнение замыкания без изменений приходит из теории простых жидкостей и связывает парные радиальные корреляционные функции независимо по всем парам рассматриваемых атомов. Несмотря на все усилия, в теории жидкостей не удалось получить точное уравнение замыкания, однако был предложен ряд приближенных формул, которые хорошо описывают жидкости с различными типами взаимодействия. На описании модели мы подробнее остановимся в разделе 2.1.

Уравнения RISM разработаны на основе уравнений теории простых жидкостей, которые можно записать в виде уравнения Орнштейна–Цернике и дополняющего его уравнения замыкания. Модель простых жидкостей детально изучена, и показано, что она имеет сложное поведение вблизи фазовых переходов и критической точки, которое зависит от выбора замыкания [Tikhonov, Sarkisov, 2000]. Для всех предложенных нелинейных замыканий обнаружена область параметров, где нет решений, имеющих физический смысл. Эта так называемая «область без решений» принималась в качестве аппроксимации фазового перехода газ-жидкость. Кроме того, методом продолжения решения по параметру для одних и тех же значений параметров были получены множественные решения в критической области, и показано, что «область без решений» не всегда совпадает с разрывом изотермической сжимаемости.

В отличие от модели простых жидкостей, уравнения RISM вблизи фазовых переходов подробно не исследовались. В силу нелинейности уравнений модель имеет сложное поведение и невозможно сделать какие-либо выводы априори. Также отметим, что уравнения RISM применяются для решения физических задач, например, для предсказания структуры жидкости [Pettitt, Rossky, 1982], исследования фазовых переходов [Kovalenko, Hirata, 2001], исследования химических реакций [Kinney et al., 1984]. Учитывая то, что теория имеет множество приложений, которые подробно описаны в обзорах [Monson, Morriss, 1990; Hirata et al., 2003], необходимо также исследовать границы применимости и внутренние особенности модели.

Цель этой статьи – представить метод, который позволит построить параметрический портрет уравнений RISM или, другими словами, на плоскости параметров плотности и температуры определить области с разным поведением модели.

Предлагаемый нами подход основан на методе продолжения решения по параметру [Давиденко, 1953], который позволяет получить все связанные решения исследуемой системы уравнений, задавшись некоторыми начальными условиями. Однако применение метода продолжения по параметру связано с трудностями вычислительного характера. Прежде всего необходимо решать систему нелинейных интегральных уравнений многократно. Эта особенность менее критична для малых систем уравнений. В разделе 2.2 показано, как можно уменьшить размерность системы уравнений при описании симметричных молекул. Таким образом, с одной стороны, можно изучать особенности RISM, а с другой – иметь дело с системами уравнений малых размерностей. В разделе 2.3 выведены явные формулы уравнений и матрицы Якоби для частного случая трех уравнений, в которых отсутствуют операции обращения матриц. Такое упрощение системы позволило получить быстрый практический метод, который описан в разделе 2.4.

Другая особенность метода продолжения решения по параметру требует процедуры преодоления особых точек, в которых детерминант матрицы Якоби обращается в нуль, и дальнейшее движение по параметру, как и численное решение системы нелинейных уравнений, становится невозможным. В разделе 2.5 осуществлен переход к зависимости системы уравнений от изотер-

мической сжимаемости и температуры, для которой также получены явные формулы уравнений и матрицы Якоби. Как и в аналогичном подходе в исследованиях уравнений для простых жидкостей [Tikhonov, Sarkisov, 2000], при переходе к другой параметрической зависимости уравнений RISM к матрице Якоби добавляется одноранговая матрица, которая снимает вырождение.

Численная схема предлагаемого метода описана в разделе 2.6. Подробное численное исследование модели осталось за рамками статьи, однако приведены несколько изотерм обратной изотермической сжимаемости метана, полученные расчетами с помощью предлагаемого метода, которые демонстрируют нелинейное поведение уравнений в различных замыканиях и отличия уравнений RISM от уравнений простых жидкостей. Показано, что выбор уравнения замыкания значительно влияет на поведение модели. Результаты работы обсуждаются в разделе 3.

2. Теория

2.1. Уравнения RISM

Подход RISM [Chandler, Andersen, 1972] сводит описание статистической системы молекул, взаимодействие которых зависит от их взаимной ориентации, к описанию системы через парные радиальные взаимодействия составляющих молекулы атомов. Таким образом, ставится задача найти атом-атомные бинарные функции распределения $g_{ij}(r)$ для всех типов парных взаимодействий в системе, которые удовлетворяют двум дополняющим друг друга матричным интегральным уравнениям.

Уравнение SSOZ является разложением полных атом-атомных радиальных корреляционных функций $h_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1$ на прямые $c_{ij}(r)$ и непрямые $\gamma_{ij}(r) = h_{ij}(r) - c_{ij}(r)$ корреляционные функции и записывается в виде матричного уравнения

$$\mathbf{h} = \mathbf{w}\mathbf{c}\mathbf{w} + \rho\mathbf{w}\mathbf{c}\mathbf{h}, \quad (2.1)$$

где элементами матриц $\mathbf{h} = \{\tilde{h}_{ij}(k)\}$ и $\mathbf{c} = \{\tilde{c}_{ij}(k)\}$ являются Фурье-образы полных и прямых корреляционных функций соответственно. Диагональная матрица ρ задает плотности атомов ρ_i .

Элементами блочно-диагональной матрицы $\mathbf{w} = \{\tilde{w}_{ij}\}$ являются Фурье-образы внутримолекулярных корреляционных функций. В случае жестких связей между атомами, при условии, что атомы принадлежат одной молекуле, элементы матрицы задаются в виде

$$\tilde{w}_{ij}(k) = \begin{cases} 1, & i = j, \\ \sin(kl_{ij})/kl_{ij}, & i \neq j, \end{cases}$$

где l_{ij} – расстояние между атомами i и j . Если атомы i и j принадлежат разным молекулам, то $\tilde{w}_{ij}(k) = 0$.

Второе уравнение, которое дополняет уравнение (2.1), называется уравнением замыкания и имеет вид

$$h_{ij}(r) = C(\gamma_{ij}(r)) + \gamma_{ij}(r). \quad (2.2)$$

Точное уравнение замыкания нельзя записать в виде конечного выражения. Однако предложено несколько приближенных формул. Чтобы сравнить разные приближения, мы рассмотрим три замыкания:

- замыкание Перкуса–Йевика (PY) [Percus, Yevick, 1958]

$$C(\gamma_{ij}(r)) = \exp[-\beta u_{ij}(r)][1 + \gamma_{ij}(r)] - \gamma_{ij}(r) - 1; \quad (2.3)$$

- гиперцепное замыкание (HNC) [van Leeuwen et al., 1959]

$$C(\gamma_{ij}(r)) = \exp[-\beta u_{ij}(r) + \gamma_{ij}(r)] - \gamma_{ij}(r) - 1; \quad (2.4)$$

- частично линеаризованное гиперцепное замыкание (PLHNC) [Kovalenko, Hirata, 1999]

$$C(\gamma_{ij}(r)) = \begin{cases} \exp[-\beta u_{ij}(r) + \gamma_{ij}(r)] - \gamma_{ij}(r) - 1 & \text{для } h(r) \leq 0, \\ -\beta u_{ij}(r) + \gamma_{ij}(r) & \text{для } h(r) > 0. \end{cases} \quad (2.5)$$

Здесь $\beta = 1/(k_B T)$ – множитель Больцмана, $u_{ij}(r)$ – парный потенциал взаимодействия.

В дальнейшем для краткости мы будем опускать аргумент радиальных корреляционных функций.

2.2. Редукция по симметрии

Минимальная размерность уравнения (2.1) определяется количеством химически различных атомов. В симметричных молекулах невозможно различить некоторые атомы. Например в молекулах воды, метана, бензола невозможно различить атомы водорода. Корреляционные функции таких атомов одинаковые. В работе [Bertagnoli et al., 1985] подробно рассмотрены условия, которые позволяют привести уравнение (2.1) к минимальной размерности. Мы же опишем процедуру редукции по симметрии.

Пусть N – суммарное количество атомов, составляющих молекулы разных веществ моделируемой жидкости. Например, для раствора хлорида натрия в воде $N = 5$. Атомы образуют M групп S^α так, что неразличимые атомы принадлежат одной группе, и в каждой группе нет двух различных между собой атомов.

$$S^\alpha = \{s_j^\alpha\}, \alpha = 1 \dots M, j = 1 \dots n^\alpha,$$

где n^α – количество атомов в группе S^α .

Определим матрицу $\mathbf{T} = \{t_{i\alpha}\}$, где

$$t_{i\alpha} = \begin{cases} (n^\alpha)^{-1/2}, & \text{если } i \in S^\alpha, \\ 0, & \text{если } i \notin S^\alpha, \end{cases}$$

которая обладает свойствами $\mathbf{T}^T = \mathbf{T}^{-1}$ и $\mathbf{T}^T \mathbf{T} = \mathbf{I}$.

С помощью оператора \mathbf{T} представим матрицы корреляционных функций в виде

$$\mathbf{c} = \mathbf{T} \mathbf{C} \mathbf{T}^T, \mathbf{C} = \{\tilde{c}_{ij} \sqrt{n^\alpha n^\beta} : \forall i \in S^\alpha, \forall j \in S^\beta\},$$

$$\mathbf{h} = \mathbf{T}^T \mathbf{H} \mathbf{T}, \mathbf{H} = \{\tilde{h}_{ij} \sqrt{n^\alpha n^\beta} : \forall i \in S^\alpha, \forall j \in S^\beta\}.$$

Сделаем подстановку этих определений в (2.1) и, умножив получившееся уравнение справа на \mathbf{T} и слева на \mathbf{T}^T , снова получим уравнение SSOZ размерности M

$$\mathbf{H} = \Omega \mathbf{C} \Omega + \mathbf{p} \Omega \mathbf{C} \mathbf{H}, \quad (2.6)$$

где элементы диагональной матрицы \mathbf{p} являются плотностью отдельного атома из соответствующей группы S^α

$$\mathbf{p} = \mathbf{T}^T \rho \mathbf{T} = \text{diag}\{\rho_i : \forall i \in S^\alpha\},$$

а элементами матрицы $\Omega = \mathbf{T}^T \mathbf{wT} = \{\tilde{v}_{ij}\}$ являются «эффективные» внутримолекулярные корреляционные функции, определяющие жесткие корреляции внутри группы неразличимых атомов (диагональные элементы)

$$\tilde{v}_{\alpha\alpha}(k) = 1 + \frac{2}{n^\alpha} \sum_{i=1}^{n^\alpha-1} \sum_{j=i+1}^{n^\alpha} \sin(kl_{ij}^{\alpha\alpha}) / (kl_{ij}^{\alpha\alpha})$$

и корреляции между разными группами неразличимых атомов (боковые элементы)

$$\tilde{v}_{\alpha\beta}(k) = \sqrt{\frac{1}{n^\alpha n^\beta}} \sum_{i=1}^{n^\alpha} \sum_{j=1}^{n^\beta} \sin(kl_{ij}^{\alpha\beta}) / (kl_{ij}^{\alpha\beta}), \quad \alpha \neq \beta,$$

где $l_{ij}^{\alpha\beta}$ – это расстояния между i -м атомом группы S^α и j -м атомом группы S^β .

2.3. Частный случай двуцентровых жидкостей

В этой работе мы ограничились случаем двуцентровых жидкостей. Этому случаю соответствует минимальная размерность уравнений RISM, не сводящаяся к уравнению Орнштейна–Цернике для простых жидкостей. В то же время, благодаря редукции по симметрии, двуцентральной системой можно описать не только двухатомные молекулы, но и ряд органических веществ с симметричными молекулами.

В частном случае двуцентровых жидкостей можно аналитически найти явное выражение для полных корреляционных функций в (2.1) и явное выражение матрицы Якоби системы (2.1)–(2.2). Для этого введем вспомогательные обозначения:

$$\mathbf{s} = \begin{pmatrix} n & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{nm} & 0 \\ 0 & 0 & m \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \mathbf{s} \begin{pmatrix} \tilde{c}_{11} \\ \tilde{c}_{12} \\ \tilde{c}_{22} \end{pmatrix},$$

$$\Gamma = \begin{pmatrix} \gamma_x \\ \gamma_y \\ \gamma_z \end{pmatrix} = \mathbf{s} \begin{pmatrix} \tilde{\gamma}_{11} \\ \tilde{\gamma}_{12} \\ \tilde{\gamma}_{22} \end{pmatrix} = \mathbf{s} \begin{pmatrix} \tilde{h}_{11} \\ \tilde{h}_{12} \\ \tilde{h}_{22} \end{pmatrix} - \mathbf{X},$$

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{v}_{11} \\ \tilde{v}_{12} \\ \tilde{v}_{22} \end{pmatrix},$$

где n – количество неразличимых атомов в первой группе, m – количество неразличимых атомов во второй группе.

Из (2.6) выразим γ_x , γ_y и γ_z в явном виде как функции от x , y и z :

$$\Gamma = \frac{1}{1 - \rho f_4} \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \end{pmatrix} - X, \quad (2.7)$$

где ρ – плотность жидкости, и промежуточные функции f_1 , f_2 , f_3 и f_4 выражаются линейным образом через компоненты матрицы \mathbf{X}

$$\begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \\ f_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^2 & 2ab & b^2 & -\rho ar \\ ab & b^2 + ac & bc & -\rho br \\ b^2 & 2bc & c^2 & -\rho cr \\ a & 2b & c & -\rho t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ t \end{pmatrix},$$

$$t = xz - y^2, r = ac - b^2.$$

Матрица Якоби в этом случае запишется в виде:

$$\mathbf{J} = \left[\frac{1}{(1 - \rho f_4)^2} \begin{pmatrix} A^2 & 2AB & B^2 \\ AB & B^2 + AC & CB \\ B^2 & 2CB & C^2 \end{pmatrix} - \mathbf{I} \right], \quad (2.8)$$

где

$$A = a - \rho rz, B = b + \rho ry, C = c - \rho rx.$$

Явная запись позволяет разработать более эффективную и устойчивую процедуру для решения уравнений RISM для частного случая двуцентровых молекул.

2.4. Метод продолжения по параметру

Основной целью параметрического анализа системы (2.7) и (2.2) является построение зависимости от параметров ρ и T некоторого термодинамического функционала от решений. Мы будем рассматривать зависимость нормированной обратной сжимаемости χ^{-1} от плотности ρ при постоянной температуре T

$$\chi^{-1} = \chi^{-1}(\rho, T) \Big|_{T=\text{const}}, \quad (2.9)$$

где

$$\chi = \left[1 - 4\pi\rho \sum_{i,j} \int_0^\infty r^2 c_{ij}(r) dr \right]^{-1}. \quad (2.10)$$

Функции $c_{ij}(r)$ выражаются через Γ из (2.2), как

$$\mathbf{C} = \mathbf{C}(\mathbf{s}^{-1}\mathcal{H}^{-1}\Gamma), \quad (2.11)$$

где \mathcal{H} – синус-преобразование Фурье. Введем оператор \mathcal{R}

$$\mathcal{R}f(r) = 4\pi \int_0^\infty f(r) r^2 dr, \quad (2.12)$$

тогда для случая двуцентральной жидкости соотношение (2.10) можно записать в виде

$$\chi^{-1} = 1 - \rho \mathbf{e} \mathcal{R} \mathbf{C}(\mathbf{s}^{-1}\mathcal{H}^{-1}\Gamma), \quad (2.13)$$

где

$$\mathbf{e} = (n^2, 2nm, m^2).$$

Таким образом, чтобы построить искомую зависимость (2.9), сначала мы должны построить зависимость

$$\Gamma = \Gamma(\rho), \quad (2.14)$$

которая неявным образом задается системой (2.7) и (2.2). Обозначим ее как

$$Z(\Gamma, \rho) = 0, \quad (2.15)$$

где Z – нелинейный оператор.

Подставляя (2.14) в (2.15) и дифференцируя полученное тождество, получим уравнение движения по параметру ρ

$$\frac{d\Gamma}{d\rho} = -\mathbf{J}_z^{-1} \frac{\partial Z}{\partial \rho}, \quad (2.16)$$

$$\mathbf{J}_z = \mathbf{J} \mathcal{H} \mathbf{J}_c, \quad (2.17)$$

где \mathbf{J} – матрица Якоби (2.8), \mathbf{J}_c – матрица Якоби уравнения (2.2)

$$\mathbf{J}_c = \frac{\partial}{\partial \Gamma} C(\mathbf{s}^{-1} \mathcal{H}^{-1} \Gamma) \mathbf{s}^{-1} \mathcal{H}^{-1}. \quad (2.18)$$

Параметрическая зависимость $\Gamma = \Gamma(\rho)$ является решением системы обыкновенных дифференциальных уравнений (2.16) при заданных начальных условиях

$$\Gamma(\rho_0) = \Gamma_0.$$

2.5. Переход к зависимости от обратной изотермической сжимаемости и температуры

Специфика системы (2.16) заключается в том, что в точках бифуркации решений (2.15) матрица Якоби \mathbf{J} становится особенной. Для того чтобы преодолеть трудности, связанные с бифуркацией решений при обращении в нуль производных $d\Gamma/d\rho$, перейдем к зависимости уравнений от (χ^{-1}, T) аналогично тому, как такой переход выполнен для уравнения Орнштейна–Цернике в работе [Tikhonov, Sarkisov, 2000]. Для этого выразим ρ из (2.13)

$$\rho = \rho(\Gamma, \chi^{-1}) = \frac{1 - \chi^{-1}}{d}, \quad (2.19)$$

$$d = \mathbf{e} \mathcal{R} C(\mathbf{s}^{-1} \mathcal{H}^{-1} \Gamma),$$

и, подставив в (2.16), получим χ^{-1} -параметрическую нелинейную систему уравнений

$$K(\Gamma, \chi^{-1}) = 0. \quad (2.20)$$

Аналогично ρ -параметрической системе запишем уравнение движения по параметру χ^{-1}

$$\frac{d\Gamma}{d\chi^{-1}} = -\mathbf{J}_k^{-1} \frac{\partial K}{\partial \chi^{-1}}, \quad (2.21)$$

где

$$\mathbf{J}_k = (\mathbf{J} \mathcal{H} - \mathbf{Y} \mathbf{e} \mathcal{R}) \mathbf{J}_c, \quad (2.22)$$

$$\mathbf{Y} = \frac{1 - \chi^{-1}}{(d + f_4 \chi^{-1} - f_4)^2} \left[f_4 \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \end{pmatrix} - rt \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix} \right].$$

Матрица Якоби χ^{-1} -параметрической системы уравнений (2.22) состоит из двух слагаемых. Левое слагаемое $\mathbf{J}_{s\mathcal{H}\mathcal{J}_c}$ есть матрица Якоби ρ -параметрической системы уравнений (2.17), которая становится вырожденной в точках бифуркации решений. Правое слагаемое $\mathbf{Y}e\mathcal{R}\mathcal{J}_c$ является одноранговой матрицей, поскольку формируется умножением вектора-столбца \mathbf{Y} на вектор-строку \mathbf{e} . Эта одноранговая матрица снимает вырождение аналогично тому, как это происходит в уравнениях для простых жидкостей при переходе к зависимости от обратной изотермической сжимаемости [Tikhonov, Sarkisov, 2000].

Зависимость $\chi^{-1} = \chi^{-1}(\rho)$ находится путем численного интегрирования (2.16) и последующего вычисления функционала (2.13). По мере приближения к точке поворота правая часть (2.13) уменьшается. Как только правая часть уменьшится достаточно, чтобы удовлетворять условию

$$\left| \frac{d\rho}{d\chi^{-1}} \right| < 1, \quad (2.23)$$

осуществляется переход к нахождению обратной зависимости $\rho = \rho(\chi^{-1})$, соответственно путем интегрирования (2.21) и вычисления (2.19). Возврат к построению прямой зависимости происходит тогда, когда правая часть (2.21) уменьшается настолько, чтобы условие (2.23) перестало выполняться.

2.6. Схема численного интегрирования

Методы численного решения задачи Коши накапливают ошибку с увеличением длины траектории. Чтобы избежать этой проблемы, в методе продолжения решения по параметру можно реализовать возврат на кривую. Для этого очередная полученная в ходе интегрирования точка рассматривается как начальное значение для численного решения соответствующей системы (2.15) или (2.20). Далее будем рассматривать только ρ -параметрические уравнения, при этом все рассуждения справедливы также и для χ^{-1} -параметрических уравнений.

Так как в схеме с возвратом на кривую точность интегрирования становится некритичной, в качестве правой части уравнения движения по параметру (2.16) можно использовать ее приближительную оценку, полученную как конечная разность по предыдущим точкам траектории.

$$\frac{d\Gamma}{d\rho} = -J_z^{-1} \frac{\partial}{\partial \rho} Z(\rho_i) \approx \frac{\Gamma^i - \Gamma^{i-1}}{\rho^i - \rho^{i-1}} = \frac{\Delta\Gamma^i}{\Delta\rho^i}.$$

Тогда численная процедура по методу Эйлера будет

$$\hat{\Gamma}^{i+1} = \Gamma^i + \frac{\Delta\Gamma^i}{\Delta\rho^i} h,$$

где h – шаг интегрирования по ρ , $\hat{\Gamma}^{i+1}$ – приближенное значение Γ^{i+1} при $\rho = \rho^i + h$.

Получив точку $(\hat{\Gamma}^i, \rho^i)$, решим систему (2.15) при $\rho = \rho^i$ методом Ньютона–Крылова [Kelley, 1995] с начального приближения $G_0 = \hat{\Gamma}^i$.

$$G_{j+1} = G_j + \Delta G_j,$$

$$\Delta G_j = -J_z^{-1} Z(G_j). \quad (2.24)$$

Тогда точку (Γ^i, ρ^i) мы получим с любой наперед заданной точностью ξ , взяв $\Gamma^i = G_j$ как только выполнится условие

$$\|Z(G_j)\| \leq \xi.$$

Процедура Ньютона–Крылова предполагает неточное решение линеаризованной системы (2.24). Это возможно благодаря тому, что точность вычисления поправки ΔG_j не влияет на результат, а только на скорость сходимости. Чтобы вычислить поправку используется один из итерационных методов подпространств Крылова. В наших расчетах мы применили стабилизированный метод бисопряженных градиентов [van der Vorst, 1992]. Решение линеаризованной системы прекращается, как только выполнится условие

$$\|Z(G_i) + J_z \Delta G_i\| \leq \eta \|Z(G_i)\|,$$

где η – параметр, определяющий баланс между точностью вычисления поправки и скоростью решения системы уравнений. Для системы уравнений RISM хороший результат дает $\eta = 0,2$.

3. Результаты расчетов и обсуждение

В рамках настоящей статьи мы ограничимся рассмотрением нескольких изотерм обратной нормированной сжимаемости, полученных с использованием каждого из перечисленных в разделе 2.1 уравнений замыкания. Наша цель – показать работоспособность метода и привести примеры значительного отличия поведения RISM от поведения модели простых жидкостей.

Изложенный метод был применен для расчетов изотерм обратной нормированной сжимаемости метана. Парные потенциалы взаимодействия были заданы в форме $\exp - b$

$$u(r) = -Ar^{-6} + Be^{-Cr}.$$

Параметры A , B и C соответствуют VII набору параметров из работы Вильямса [Williams, 1967]. Расстояние между углеродом и водородами принято равным 1,026Å. В численных расчетах неизвестные функции были обрезаны до радиуса $R = 114,688Å$ и аппроксимированы их дискретными значениями с равномерным шагом так, чтобы количество точек сетки $N = 2^n + 1 = 8193$. Для интегрирования дискретных уравнений использовалось быстрое дискретное синус-преобразование Фурье, реализованное в библиотеке fftw [Frigo, Johnson, 2005].

Перейдем к результатам расчетов. Наиболее простая и ожидаемая картина получена для замыкания PLHNC. На рисунке 1 слева приведены изотермы обратной сжимаемости для трех температур: 80К, 200К и 500К. При температуре 500К наблюдается почти монотонный рост обратной сжимаемости с ростом плотности. При температуре 200К есть значительный прогиб при плотностях, близких к критической плотности. При температуре 80К изотермическая сжимаемость терпит разрыв, который разделяет на диаграмме состояний газ и жидкость. В замыкании PLHNC для одних и тех же значений температуры и плотности не наблюдаются множественные решения, и точка разрыва сжимаемости (точка спинодали) также является крайней точкой непрерывного отрезка изотермы.

Рассмотрим корреляционные функции. Справа на рисунке 1 приведены бинарные радиальные функции распределения в точках, отмеченных на изотермах слева. По пикам этих функций можно судить о характерном распределении расстояний между атомами соседних молекул метана. Так, характерное расстояние между углеродами только одно и составляет около 4Å. Такая структура жидкости, при которой между всеми центрами молекул примерно одинаковые расстояния, возникает из-за того, что молекула метана практически является шаром.

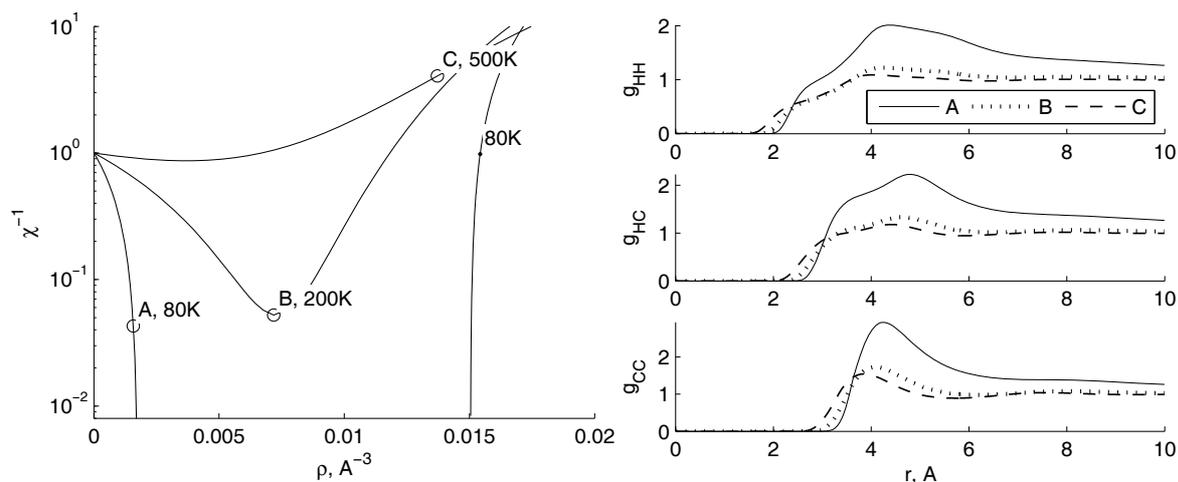


Рис. 1. Решения в приближении PLHNC. Слева – изотермы обратной сжимаемости, справа – бинарные функции распределения (в точке А – сплошная линия, в точке В – штриховая, в точке С – пунктирная)

Между атомами углерода и водорода характерные расстояния $\approx 3,5\text{Å}$ и $\approx 5\text{Å}$, которые соответствуют расположениям ближних и дальних углеродов соседней молекулы. Таким образом, молекулы метана преимущественно повернуты центрами граней образованных водородами тетраэдров к вершинам таких же тетраэдров соседних молекул. Между водородами соседних молекул есть три характерных расстояния: $\approx 2,5\text{Å}$, $\approx 4\text{Å}$ и $\approx 5,5\text{Å}$, которые позволяют определить характерные ориентации молекулы относительно друг друга более детально. Расстояние 4Å соответствует шагу упаковки молекул.

Отметим, что в наших расчетах поведение уравнений RISM в приближении PLHNC аналогично поведению модели простых жидкостей. В случае других замыканий результаты расчетов выявили дополнительные особенности в поведении уравнений RISM. Так, для замыкания PY получены значения обратной сжимаемости больше 1 на изотерме при 50K и малых плотностях (см. рис. 2 слева). Такие значения сжимаемости не характерны для газового состояния. Действительно, бинарные функции распределения в точке А, лежащей на этой изотерме (см. рис. 2 справа), имеют нефизические значения меньше нуля. Поведение при температурах 160K , 220K аналогично поведению уравнений для простых жидкостей. В метастабильной области в газовом состоянии есть бифуркация решений. Полученные результаты подтверждают неприменимость замыкания PY в RISM.

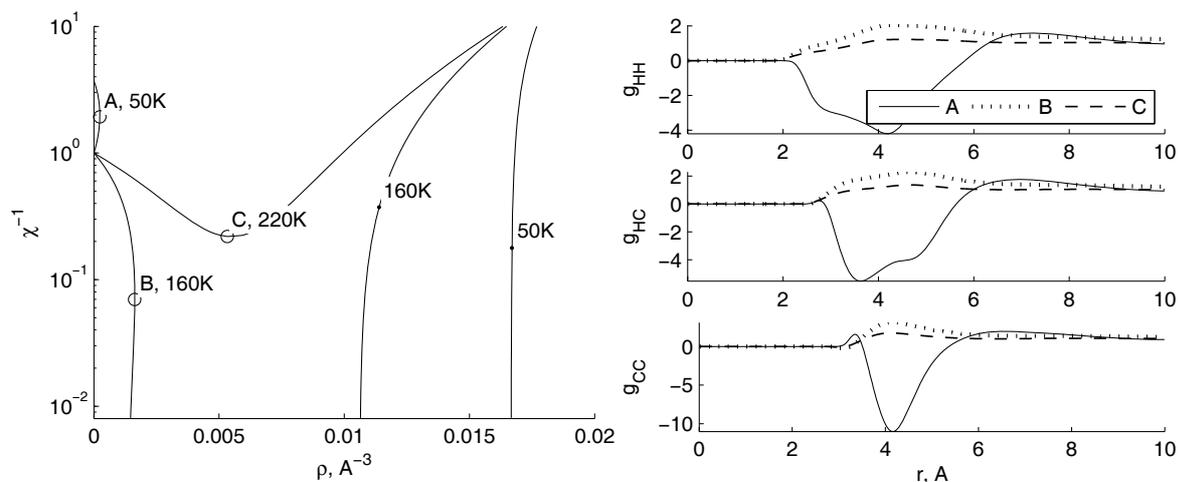


Рис. 2. Решения в приближении PY. Слева – изотермы обратной сжимаемости, справа – бинарные функции распределения (в точке А – сплошная линия, в точке В – штриховая, в точке С – пунктирная)

Наиболее сложная картина возникает в случае HNC. На рисунке 3 слева изображена изотерма обратной сжимаемости в HNC при температуре 6290К. Таким образом, видно, что бифуркация решения возникает даже при температуре выше критической. При этом в точке бифуркации происходит излом изотермы. Для случая простых жидкостей бифуркации решений выше критической точки не наблюдаются и являются особенностью модели RISM в приближении HNC. Графики решений в точках А, В и С при одинаковой плотности $0,0057 \text{ \AA}^{-3}$, но разной обратной сжимаемости, изображенные на рисунке 3 справа, показывают, что в точке с меньшей обратной сжимаемостью бинарные функции распределения имеют более длинную асимптотику. При этом высота пиков функций в точке А располагается между высотами пиков функций в двух других точках. Обратим внимание, что функции $g_{HH}(r)$ отличны от нуля в области малых радиусов во всех рассмотренных точках, что нехарактерно для бинарных функций распределения.

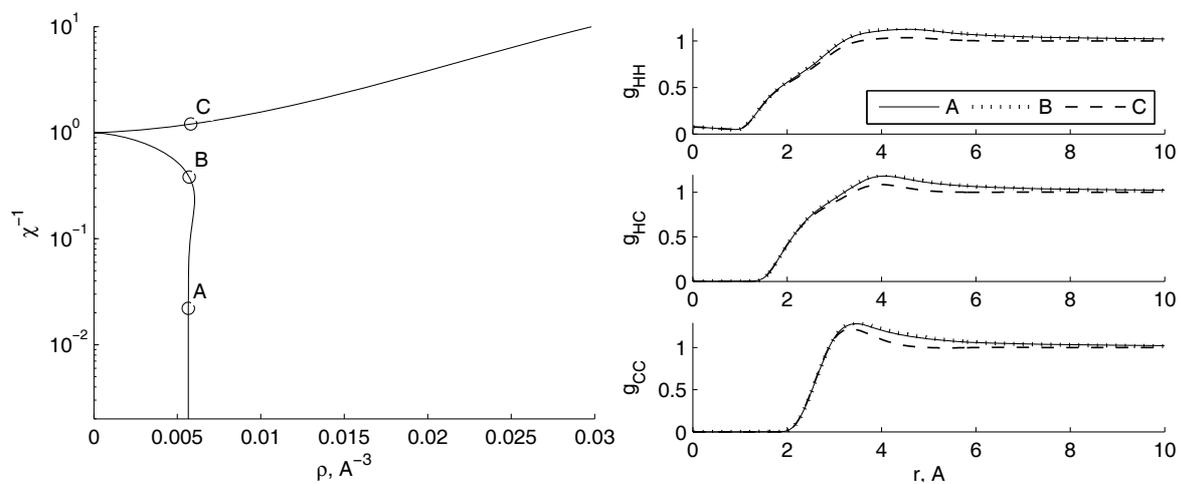


Рис. 3. Решения в приближении HNC. Слева – изотерма обратной сжимаемости при температуре 6290К, справа – бинарные функции распределения (в точке А – сплошная линия, в точке В – штриховая, в точке С – пунктирная)

4. Заключение

В настоящей статье описан метод, который позволяет получить все связанные решения уравнений RISM и построить параметрический портрет модели молекулярных жидкостей. Метод применен для расчетов изотерм обратной сжимаемости метана с использованием нескольких замыканий. Результаты расчетов позволили выявить поведение, которое появляется только в уравнениях RISM и не свойственно для модели простых жидкостей. В частности, показано, что с замыканием PY в области малых температур и плотностей появляются нефизические решения. Можно сделать вывод, что это замыкание не пригодно для изучения молекулярных жидкостей методом RISM.

Расчетами показано, что наличие или отсутствие бифуркаций решений существенно зависит от выбора уравнения замыкания. Это позволяет поставить задачу исследования переходов от одного поведения к другому в зависимости от выбора значения границы стыковки линейной и нелинейной части замыкания. Действительно, уравнения (2.4) и (2.5) можно обобщить одной формулой:

$$C(\gamma_{ij}(r)) = \begin{cases} \exp[-\beta u_{ij}(r) + \gamma_{ij}(r)] - \gamma_{ij}(r) - 1 & \text{для } h(r) \leq p, \\ -\beta u_{ij}(r) + \gamma_{ij}(r) & \text{для } h(r) > p. \end{cases} \quad (4.1)$$

При $p=0$ формула (4.1) эквивалентна формуле PLNHC, а при $p \rightarrow \infty$ – HNC. Представляет интерес, двигаясь по параметру p , исследовать возникновение бифуркаций решений в уравнениях RISM.

Список литературы

- Bertagnolli H., Hausleithner I., Steinhauser O.* Symmetry reduction of the rism equation // *Chemical Physics Letters*. 1985. Vol. 116. P. 465 – 470.
- Chandler D., Andersen H. C.* Optimized cluster expansions for classical fluids. II. Theory of molecular liquids // *Journal of Chemical Physics*. 1972. Vol. 57. P. 1930–1937.
- Frigo M., Johnson S. G.* The design and implementation of FFTW3 // *Proceedings of the IEEE. Special issue on “Program Generation, Optimization, and Platform Adaptation”*. 2005. Vol. 93. P. 216–231.
- Hirata F., Sato H., Kinoshita M., Kovalenko A., Chong S.-H.* *Molecular Theory of Solvation* / Ed. by Hirata. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2003.
- Kelley C. T.* *Iterative Methods for Linear and Nonlinear Equations* // SIAM: 1995.
- Kinney W. A., Coghlan M. J., Paquette L. A.* Iclaisen rearrangement of 6-alkenyl-2-methylene-tetrahydropyrans. A new approach to annulated 4-cyclooctenones and a stereospecific synthesis of precapnelladiene // *Journal of the American Chemical Society*. 1984. Vol. 106. P. 6868–6870.
- Kovalenko A., Hirata F.* First-principles realization of a van der Waals-Maxwell theory for water // *Chemical Physics Letters*. 2001. Vol. 349. P. 496–502.
- Kovalenko A., Hirata F.* Self-consistent description of a metal–water interface by the Kohn–Sham density functional theory and the three-dimensional reference interaction site model // *Journal of Chemical Physics*. 1999. Vol. 110. P. 10095–10112.
- Leeuwen J. M. J. van, Groeneveld J., Boer J. de.* New method for the calculation of the pair correlation function. I // *Physica*. 1959. Vol. 25. P. 792–808.
- Monson P. A., Morriss G. P.* Recent progress in the statistical mechanical mechanics of interaction site fluids // *Advances in Chemical Physics*. 1990. Vol. 77. P. 451–550.
- Percus J. K., Yevick G. J.* Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates // *Physical Review*. 1958. Vol. 110. P. 1–13.
- Pettitt B. M., Rossky P. J.* Integral equation predictions of liquid state structure for waterlike intermolecular potentials // *The Journal of Chemical Physics*. 1982. Vol. 77. P. 1451–1457.
- Tikhonov D. A., Sarkisov G. N.* Singularities of solution of the Ornstein–Zernike equation within a gas–liquid transition region // *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2000. Vol. 74. P. 470–476.
- Vorst H. A. van der.* Bi-cgstab: A fast and smoothly converging variant of BI-CG for the solution of nonsymmetric linear systems // *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*. 1992. Vol. 13. P. 631–644.
- Williams D. E.* Nonbonded potential parameters derived from crystalline hydrocarbons // *Journal of Chemical Physics*. 1967. Vol. 47. P. 4680–4684.
- Давиденко Д. Ф.* О новом методе численного решения систем нелинейных уравнений // *Доклады АН СССР*. 1953. Т. 88. С. 601–602.