

Расчет положения особых точек сверхкритической области 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.

E-mail: nikolaev@phys.msu.ru

Статья поступила 01.07.2015, подписана в печать 02.11.2015.

В работе определено положение критической точки, сверхкритической точки и точки максимума флуктуаций на сверхкритической изотерме для системы с потенциалом взаимодействия Леннард-Джонса. Для этого используются известные на настоящее время вириальные коэффициенты для такой системы, а также методы ускоренной сходимости рядов теории возмущений. Полученные результаты сравниваются с данными машинного эксперимента. Установлено, что если в качестве базовой системы использовать систему с положительно определенным потенциалом Вика-Чандлера-Андерсена, то найденные параметры как функции используемого числа вириальных коэффициентов монотонно стремятся к точным значениям. Это выгодно отличает данное разложение от вириального, где стремление не является монотонным. Полученные результаты показывают, что используемый метод дает возможность определить положение всех трех вершин сверхкритического треугольника со степенью точности, соответствующей машинному эксперименту.

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

УДК: 536. PACS: 64.60.-i, 05.40.-a, 05.70.Jk, 61.20.Gy.

Введение

Потенциал взаимодействия Леннард-Джонса в силу своей простоты и удобства широко используется в статистической термодинамике [1–11]. Он является двухпараметрическим и без учета квантовых эффектов для всех веществ должен давать одно и то же значение для сжимаемости в критической точке, что, разумеется, не соответствует действительности [12–14].

Поэтому для систем с потенциалом Леннард-Джонса на протяжении многих лет предпринимались попытки определения положения критической точки, а значит, и сжимаемости в данной точке, чтобы найти разумные границы возможности использования данного потенциала [15–17]. Первоначально точность таких вычислений была невысокой, что создавало иллюзию возможности использования данного потенциала для широкого числа веществ [13, 18].

В последние десятилетия удалось получить достаточно точное положение критической точки для системы с потенциалом Леннард-Джонса методами машинного эксперимента [19–21]. Кроме того, были найдены шестой и седьмой вириальные коэффициенты, которые позволили рассчитать критическую температуру и критическое давление с точностью машинного эксперимента в рамках вириального разложения [22–24]. 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 пара-

метров к точным значениям не является монотонным. Это дает повод для сомнений относительно сходимости вириального разложения в окрестности критической точки [25, 26].

Для решения данных проблем в работе предлагается использовать методы ускоренной сходимости рядов теории возмущений [27–30]. Для сверхкритической точки [31] и точки максимума флуктуаций на сверхкритической изотерме [9] этого вполне достаточно для решения проблемы. Что касается критической точки, то она обладает особенностью, точный характер которой не известен до сих пор, и этот вопрос дискутируется в литературе [13, 14, 25, 32–36].

Вместе с тем 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.

Подчеркнем тот факт, что найденные значения для положения всех 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.

При этом с увеличением учитываемых вириальных коэффициентов точность вычисления положения этих трех точек будет возрастать [30]. Что касается дифференциальных характеристик в самой критической точке, то они в общем случае могут иметь разный характер [25]. 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.

1. Основные характеристики системы с потенциалом Леннард-Джонса в вириальном приближении

Рассмотрим систему из N одинаковых частиц, находящихся в объеме V при температуре T . Пусть потенциал взаимодействия имеет вид

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

где ε и σ — эмпирические параметры, r — расстояние между частицами. Таким образом, мы выбираем потенциал взаимодействия (1) в леннард-джонсовском виде.

Гамильтониан рассматриваемой системы определяется как

$$H = \sum_{1 \leq i \leq N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|q_i - q_j|), \quad (2)$$

где q_i и p_i — векторы координаты и импульса соответственно для i -й частицы, m — ее масса. В результате, используя выражения (1) и (2), можем найти свободную энергию системы

$$F = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int e^{-H/\theta} dp_1 \cdots dp_N dq_1 \cdots dq_N, \quad (3)$$

где $\theta = kT$, k — постоянная Больцмана.

Введем функции Майера

$$f_{ij} = e^{-(1/\theta)\Phi(|q_i - q_j|)} - 1 \quad (4)$$

и осуществим групповое разложение свободной энергии (3) с учетом (4) [30]:

$$F = F_0 + \theta N \sum_{i=2}^{\infty} \frac{1}{i-1} \frac{B_i}{v^{i-1}}, \quad (5)$$

где F_0 — свободная энергия идеального газа, $v = V/N$ — объем в расчете на одну частицу, B_i — вириальные коэффициенты:

$$\begin{aligned} B_2 &= -\frac{1}{2V} \int f_{12} dq_1 dq_2, \\ B_3 &= -\frac{1}{3V} \int f_{12} f_{23} f_{31} dq_1 dq_2 dq_3, \\ &\dots \end{aligned} \quad (6)$$

Из выражения (5) находим давление системы

$$p(\theta, v) = \theta \left(\frac{1}{v} + \sum_{i=2}^{\infty} \frac{B_i}{v^i} \right). \quad (7)$$

Основная трудность вычисления свободной энергии (5) и давления (7) состоит в расчете вириальных коэффициентов (6). Объем вычислений быстро возрастает с ростом номера коэффициента. Долгое время для системы с потенциалом Леннард-Джонса были известны лишь первые пять вириальных коэффициентов [30]. В последнее время получены шестой и седьмой вириальный коэффициенты, а также для некоторых температур значения восьмого вириального коэффициента [22–24].

Положение критической точки определяется как совместное решение уравнения (7) и системы

$$\begin{aligned} \frac{\partial p(\theta, v)}{\partial v} &= 0, \\ \frac{\partial^2 p(\theta, v)}{\partial v^2} &= 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Результаты расчетов согласно (7)–(8) представлены на рис. 1 для критической температуры θ_{rc} ($\theta_{rc} = \theta_c/\varepsilon$), на рис. 2 — для критического давления p_{rc} ($p_{rc} = p_c \cdot \frac{2}{3}\pi\sigma^3/\varepsilon$) и на рис. 3 — для критического объема v_{rc} ($v_{rc} = v_c/\sigma^3$) как функции учитываемого числа вириальных коэффициентов $n = 3, 4, 5, 6, 7$. Здесь $(\theta_{rc}, p_{rc}, v_{rc})$ — приведенные (безразмерные) и (θ_c, p_c, v_c) — абсолютные значения для координат критической точки. Соответствующие точки, рассчитанные в вириальном приближении, изображены треугольниками и соединены линиями для наглядности.

Из рисунков непосредственно видно, что стремление найденных значений координат критической точки как функции учитываемых вириальных коэффициентов к известным из данных машинного эксперимента значениям $(\theta_{rc}, p_{rc}, v_{rc}) = (1.312, 0.268, 1.51)$ [19, 23] не является монотонным. При этом для критического объема согласно рис. 3 имеем заметное расхождение результата, полученного даже при учете семи вириальных коэффициентов, с данными машинного эксперимента.

Для характеристики устойчивости будем использовать изотермический коэффициент устойчивости, определяемый выражением [31]

$$K = - \left(\frac{\partial p(\theta, v)}{\partial V} \right)_{\theta}. \quad (9)$$

Тогда положение сверхкритической точки находится как решение системы уравнений для коэффициента устойчивости (9) [9]

$$\left(\frac{\partial K}{\partial v} \right)_{\theta_{sc}} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 K}{\partial v^2} \right)_{\theta_{sc}} = 0, \quad (10)$$

что дает температуру сверхкритической точки θ_{sc} и ее объем v_{sc} . Подставляя эти решения (10) в уравнение (7), находим давление p_{sc} .

Проведенные расчеты при учете семи вириальных коэффициентов дают следующие значения:

$$(\theta_{rc}, p_{rc}, v_{rc}) = (1.378, 0.308, 2.288). \quad (11)$$

Здесь $\theta_{rc} = \theta_{sc}/\varepsilon$, $p_{rc} = p_{sc} \cdot \frac{2}{3}\pi\sigma^3/\varepsilon$, $v_{rc} = v_{sc}/\sigma^3$.

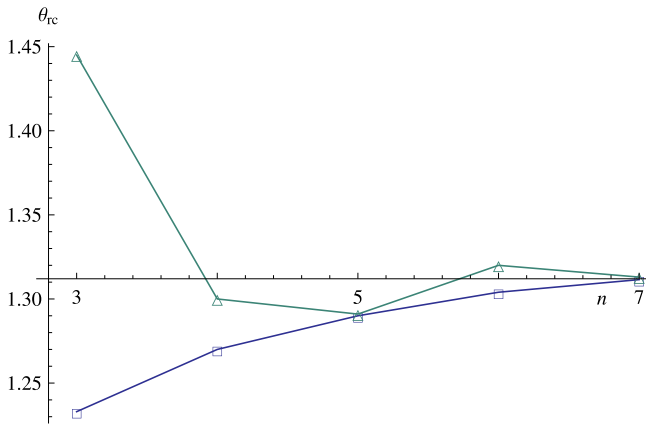


Рис. 1. Зависимость критической температуры от числа учитываемых вириальных коэффициентов

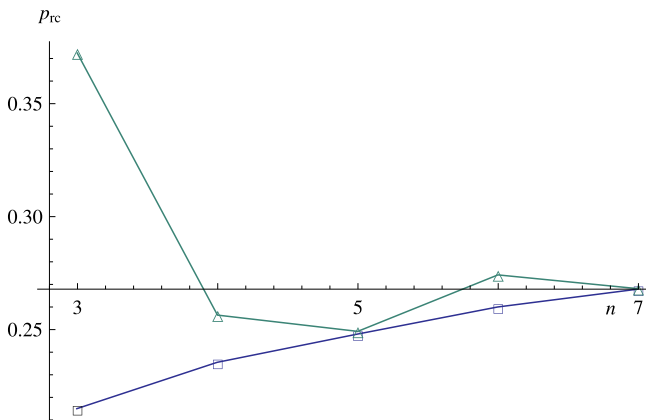


Рис. 2. Зависимость критического давления от числа учитываемых вириальных коэффициентов

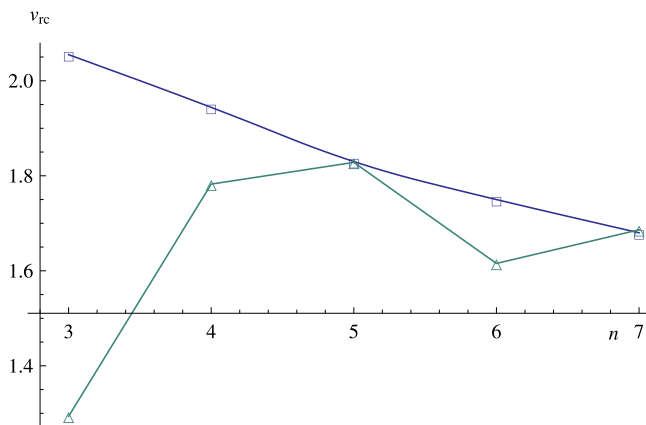


Рис. 3. Зависимость критического объема от числа учитываемых вириальных коэффициентов

Определим теперь положение точки максимума флуктуаций числа частиц на сверхкритической изотерме. Для этого исходим из выражения для флуктуаций числа частиц [29]

$$\frac{\overline{(N - \bar{N})^2}}{\bar{N}} = -\frac{\theta \bar{N}}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_\theta. \quad (12)$$

Линия максимумов флуктуаций на изотермах опре-

деляется условием

$$\left(\frac{\partial (N - \bar{N})^2 / \bar{N}}{\partial V} \right)_\theta = 0. \quad (13)$$

Так как выражение для сверхкритической температуры нами определено выше (мы полагаем $\theta_{\text{msc}} = \theta_{\text{sc}}$), то соотношения (12) и (13) дают выражение для объема при максимуме флуктуаций на сверхкритической изотерме v_{msc} . При учете семи вириальных коэффициентов имеем

$$(\theta_{\text{rmsc}}, p_{\text{rmsc}}, v_{\text{rmsc}}) = (1.378, 0.335, 1.709). \quad (14)$$

Здесь $\theta_{\text{rmsc}} = \theta_{\text{msc}}/\varepsilon$, $p_{\text{rmsc}} = p_{\text{msc}} \cdot \frac{2}{3} \pi \sigma^3 / \varepsilon$, $v_{\text{rmsc}} = v_{\text{msc}} / \sigma^3$.

Таким образом, на основе вириального разложения найдено положение критической точки, представленное на рис. 1–3 для каждой из компонент как функции учитываемого числа вириальных коэффициентов. Также определено положение сверхкритической точки (11) и точки максимума флуктуаций на сверхкритической изотерме (14) при учете семи вириальных коэффициентов.

2. Метод ускоренной сходимости для свободной энергии

Методы ускоренной сходимости рядов теории возмущений позволяют при имеющемся числе известных вириальных коэффициентов получить большую и более точную информацию о фазовой диаграмме вещества [29].

При исследовании в окрестности критической точки для этой цели необходимо использовать достаточно хорошее (хотя и довольно сложное для расчетов) основное приближение, или базовую модель (reference system). В качестве таковой выберем систему с потенциалом вида

$$\Phi_{\text{rs}} = \begin{cases} 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \varepsilon, & 0 \leq r \leq 2^{1/6}, \\ 0, & r > 2^{1/6}, \end{cases} \quad (15)$$

т.е. базовую модель Вика–Чандлера–Андерсена.

Потенциал Вика–Чандлера–Андерсена, согласно (15), является неотрицательно определенным потенциалом. Для него твердые сферы и мягкие сферы соответствуют предельным случаям низких и высоких температур соответственно. Для системы с потенциалом данного типа вычисляем свободную энергию, следуя работе [30]. Предлагаемый метод основывается на учете поведения системы при больших плотностях. При этом однородная и упорядоченная фазы имеют некоторые общие особенности, которые проще установить в рамках исследования упорядоченной фазы [37–39].

Отметим, что выражение (15) может быть обобщено на случай эффективного учета не только ближайших соседей, но и других частиц [29, 38]. Для сложных систем границы выбора основного приближения существенно расширяются [40–42] и зависят от целого ряда факторов [43].

Для исследования системы с потенциалом Леннарда-Джонса используем выражение для свободной энергии вида [28–30]

$$F = F_{rs} - Nm\theta \ln \left(1 - \frac{b_2}{v} - \frac{b_3}{v^2} - \frac{b_4}{v^3} - \dots \right), \quad (16)$$

где F_{rs} — свободная энергия основного приближения, а b_i — некоторые функции температуры, которые находятся по известным вириальным коэффициентам из условия, что при малых плотностях, т.е. при $v \rightarrow \infty$, соотношение (16) должно переходить в вириальное разложение (5). Здесь параметр m — половина эффективного числа ближайших соседей. В общем случае он изменяется от 3 до 6 [29]. В нашем случае мы выбираем $m = 6$.

Из (16) определим выражение для давления как функцию температуры и объема

$$p = p_{rs} + m\theta \frac{\frac{b_2}{v^2} + \frac{2b_3}{v^3} + \frac{3b_4}{v^4} + \dots}{1 - \frac{b_2}{v} - \frac{b_3}{v^2} - \frac{b_4}{v^3} - \dots}. \quad (17)$$

Здесь p_{rs} — давление в системе с потенциалом ВикВикса–Чандлера–Андерсена.

Выражение (17) является искомым и позволяет определить положение всех трех вершин сверхкритического треугольника в рассматриваемом приближении ускоренной сходимости рядов теории возмущений.

3. Расчет положения особых точек при использовании ускоренной сходимости рядов

На основе уравнения (17) и системы (8) вычислим положение критической точки для системы с потенциалом Леннарда-Джонса при учете различного числа вириальных коэффициентов n от 3 до 7 включительно. Результаты расчетов приведены на рис. 1 для критической температуры, рис. 2 для критического давления, рис. 3 для критического объема и изображены квадратами. На всех трех рисунках ось n — число учитываемых вириальных коэффициентов — совпадает с данными машинного эксперимента для соответствующего параметра.

Непосредственно видно, что, в отличие от вириального разложения, в данном случае при использовании метода ускоренной сходимости стремление результатов к точному значению является монотонным. Это позволяет получить для критического объема по методу регрессии результат, совпадающий с данными машинного эксперимента, чего нельзя в противном случае сделать даже при учете семи известных вириальных коэффициентов. В итоге получаем согласие теории и эксперимента для всех трех координат критической точки.

Как показали расчеты, монотонная сходимость имеет место при использовании метода ускоренной сходимости для всех трех рассматриваемых особых точек сверхкритической области. То есть для всех них имеем те же характерные кривые, как и для критической точки согласно рис. 1–3.

Для сверхкритической точки при учете семи вириальных коэффициентов согласно (9), (10) и (17) получаем

$$(\theta_{rsc}, p_{rsc}, v_{rsc}) = (1.378, 0.308, 2.304). \quad (18)$$

Этот результат слабо отличается от полученного методом вириального разложения (11). Он обусловлен двумя факторами. Во-первых, сверхкритическая точка, в отличие от критической, не принадлежит широкому «плато», где давление слабо зависит от объема. Во-вторых, она относится к меньшей по сравнению с критической плотности и поэтому степенной ряд сходится здесь быстрее.

Что касается точки максимума флуктуаций на сверхкритической изотерме, то из двух названных факторов имеет место лишь первый. Поэтому согласно (12), (13) и (17) получается результат

$$(\theta_{rmsc}, p_{rmsc}, v_{rmsc}) = (1.378, 0.333, 1.734). \quad (19)$$

Но и здесь заметное отличие от вириального приближения (14) имеет место лишь для объема.

Итак, на основе найденного по методу ускоренной сходимости выражения для давления (17) найдено положение критической точки, представленное на рис. 1–3 как функция учитываемого числа вириальных коэффициентов, а также сверхкритической точки (18) и точки максимума флуктуаций на сверхкритической изотерме (19) при учете семи вириальных коэффициентов.

Заключение

В настоящей работе определено положение критической точки, сверхкритической точки и точки максимума флуктуаций на сверхкритической изотерме для системы с потенциалом взаимодействия Леннарда-Джонса на основе использования вириального разложения, а также методов ускоренной сходимости рядов теории возмущений. Для этого применялись известные на настоящее время семь вириальных коэффициентов для системы с данным потенциалом взаимодействия.

Вириальное разложение осуществляется стандартным образом. Что касается использования методов ускоренной сходимости, то вначале найдено выражение для свободной энергии базовой системы с потенциалом взаимодействия Викса–Чандлера–Андерсена, а затем и для рассматриваемой системы.

Что касается вириального разложения, то для всех исследуемых точек сверхкритической области получено немонотонное стремление вычисляемых параметров как функции учитываемых вириальных коэффициентов. Для критической точки этот факт известен в литературе для пяти вириальных коэффициентов [25]. Он являлся одним из аргументов против возможности использования аналитических функций для определения положения критической точки.

При использовании методов ускоренной сходимости рядов теории возмущений картина меняется принципиально. Определяемые параметры становятся монотонными функциями учитываемого числа вириальных коэффициентов. Для критической точки это означает возможность использования аналитических функций для определения ее положения. При этом монотонное стремление позволяет эффективно использовать метод регрессии, который дает для критического объема значение, соответствующее машинному эксперименту. Иным способом при известном числе вириальных коэффициентов этого результата найти не удастся.

Таким образом, 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 к устойчивости системы.

Развитый в работе подход применим и для потенциалов более общего вида, которые можно использовать для исследования более сложных систем [41, 42]. Его можно обобщить и на системы, находящиеся во внешних полях [44–49], смеси различных систем и сверхкритические области иной природы [50, 51].

Список литературы

- Ohtori N., Ishii Y. // Phys. Rev. E. 2015. **91**. 012111.
- Vorselaars B. // J. Chem. Phys. 2015. **142**. 114115.
- Cubuk E.D., Schoenholz S.S., Rieser J.M. et al. // Phys. Rev. Lett. 2015. **114**. 108001.
- Николаев П.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2014. № 2. С. 31. (Nikolaev P.N. // Moscow University Phys. Bull. 2014. **69**. P. 134.)
- Benjamin R., Horbach J. // J. Chem. Phys. 2013. **139**. 084705.
- Parrish K.D., Join A., Larkin J.M. et al. // Phys. Rev. B. 2014. **90**. 235201.
- Allbrechtsen D.E., Olsen A.E., Pedersen U.R. et al. // Phys. Rev. B. 2014. **90**. 094106.
- Wang L., Xu N. // Phys. Rev. Lett. 2014. **112**. 055701.
- Николаев П.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2014. № 2. С. 43. (Nikolaev P.N. // Moscow University Phys. Bull. 2014. **69**. P. 146.)
- Zhang H., Peng S., Mao L. et al. // Phys. Rev. E. 2014. **90**. 062410.
- Sharifi-Mood N., Koplik J., Maldarelli C. // Phys. Rev. Lett. 2013. **111**. 184501.
- Николаев П.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2013. № 3. С. 20. (Nikolaev P.N. // Moscow University Phys. Bull. 2013. **68**. P. 196.)
- Barker J.A., Henderson D. // Rev. Mod. Phys. 1976. **48**. P. 587.
- Базаров И.П. Термодинамика. М., 2010.
- Galliero G., Lafitte S., Bessieres D., Bonen C. // J. Chem. Phys. 2007. **127**. 184506.
- Okumara H., Yonezawa F.C. // J. Chem. Phys. 2000. **113**. P. 9162.
- Николаев П.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2012. № 5. С. 3. (Nikolaev P.N. // Moscow University Phys. Bull. 2012. **67**. P. 413.)
- McGrath M.J., Ghogomu J.N., Tsona N.T. et al. // J. Chem. Phys. 2010. **133**. 084106.
- Potoff J.J., Panagiotopoulos A.Z. // J. Chem. Phys. 1998. **109**. P. 10914.
- Peres-Pellitero J.P., Ungerer P., Orkoulas G., Mackie A.D. // J. Chem. Phys. 2006. **125**. 054515.
- Николаев П.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2010. № 3. С. 3. (Nikolaev P.N. // Moscow University Phys. Bull. 2010. **65**. P. 159.)
- Schultz A.J., Kofke D. // J. Chem. Phys. 2009. **130**. 224104.
- Schultz A.J., Kofke D.A. // Mol. Phys. 2009. **107**. P. 2309.
- Schultz A.J., Barlow N.S., Chaudhary V., Kofke D.A. // Mol. Phys. 2013. **111**. P. 535.
- Croxtton C.A. Liquid State Physics — A Statistical Mechanical Introduction. Cambridge, 2009.
- Николаев П.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2008. № 4. С. 12. (Nikolaev P.N. // Moscow University Phys. Bull. 2008. **63**. P. 238.)
- Боголюбов Н.Н., Митропольский Ю.А., Самойленко А.М. Метод ускоренной сходимости в нелинейной механике. Киев, 1969.
- Николаев П.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2011. № 3. С. 3. (Nikolaev P.N. // Moscow University Phys. Bull. 2011. **66**. P. 207.)
- Базаров И.П., Николаев П.Н. Новые методы в теории систем многих частиц. М., 1995.
- Николаев П.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2011. № 6. С. 48. (Nikolaev P.N. // Moscow University Phys. Bull. 2011. **66**. P. 541.)
- Семенченко В.К. Избранные главы теоретической физики. М., 1966.
- Ma S. Modern Theory of Critical Phenomenon. L., 1976.
- Lecoutre C., Gillaument R., Marre R. et al. // Phys. Rev. E. 2015. **91**. 060101(R).
- Hidalgo M., Coutinho K., Canuto S. // Phys. Rev. E. 2015. **91**. 032115.
- Whitelam S., Hedges L.O., Schmit J.D. // Phys. Rev. Lett. 2014. **112**. 155504.
- Luo J., Xu L., Laxaris E. et al. // Phys. Rev. Lett. 2014. **112**. 135701.
- Bazarov I.P., Nikolaev P.N. // Theoretical and Mathematical Physics. 1977. **31**. P. 361.
- Bazarov I.P., Nikolaev P.N. // Theoretical and Mathematical Physics. 1993. **94**. P. 109.
- Nikolaeva O.P. // Russian Physics Journal. 2008. **51**. P. 1174.
- Wu S., Ruan S., Cheng Z. // Phys. Rev. Lett. 2014. **112**. 219503.
- Rovigatti L., Tavares J.M., Sciortino F. // Phys. Rev. Lett. 2013. **111**. 168302.
- Berthier L., Jack R.L. // Phys. Rev. Lett. 2015. **114**. 205701.
- Николаев П.Н. // УФН. 2011. **181**. № 11. С. 1195. (Nikolaev P.N. // Physics — Uspekhi. 2011. **54**. P. 1155.)
- Moldover M.R., Sengers J.V., Gammon R.W., Hocken R.J. // Rev. Mod. Phys. 1979. **51**. P. 78.

45. Akimov M.L., Vagin D.V., Polyakov O.P. et al. // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences*. 2007. **71**. P. 1556.
46. Dzero M., Norman M.R., Paul I. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2006. **97**. 185701.
47. Yalunaka S., Okamoto R., Onuki A. // *Phys. Rev. E* 2013. **87**. 032405.
48. Gerasimenko T.N., Polyakov P.A., Frolov I.E. // *Progress in Electromagnetics Research*. 2014. **47**. P. 41.
49. Yao D.X., Carlson E.W., Campbell D.K. // *Phys. Rev. Lett.* 2006. **97**. 017003.
50. Grabowski C.A., Mukhopadhyay A. // *Phys. Rev. Lett.* 2007. **98**. 207801.
51. Takekoshi K., Ema K., Yao H. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2006. **97**. 197801.

The calculation of singular points in the supercritical region for a system with a Lennard-Jones interaction potential

P. N. Nikolaev

Department of Quantum Statistics and Field Theory, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: nikolaev@phys.msu.ru.

In this work the positions of the critical point, the supercritical point, and the maximum fluctuation point in a supercritical isotherm were found for a system with the Lennard-Jones interaction potential. Virial coefficients and methods based on accelerated convergence of the perturbation-theory series, which are well known for such systems, were used. The results were compared with computer-simulation data. As has been established, if one uses the positively defined Weeks–Chandler–Andersen potential as a reference system, the calculated parameters tend monotonically to exact values as a function of the number of virial coefficients. This decomposition is favorably different from the virial one, where the aspiration is not monotonic. These results indicate that this method makes it possible to determine the positions of the three vertices of the supercritical triangle with an accuracy that is comparable to that of a simulated experiment.

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

PACS: 64.60.-i, 05.40.-a, 05.70.Jk, 61.20.Gy.

Received 01 July 2015.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2016. **71**, No. 1. Pp. 75–80.

Сведения об авторе

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