

СТАТЬИ ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Фазовый переход в системах частиц с неотрицательно определенным потенциалом взаимодействия

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 29.06.2017, подписана в печать 13.07.2017.

В работе получены уравнения для вычисления параметров фазового перехода в системах частиц с неотрицательно определенным потенциалом взаимодействия. В основу положено параметризованное распределение Гиббса. Оно учитывает особенности неотрицательно определенного потенциала взаимодействия и приводит к соответствующей цепочке уравнений Боголюбова. При данном подходе получается удобный способ нахождения свободной энергии системы. Исследованы фазовый переход в системе твердых сфер и зависимость давления фазового перехода от температуры для аргона при больших давлениях на основе развитого метода.

Ключевые слова: теория классических ансамблей, термодинамические функции и уравнения состояния, фазовые переходы.

УДК: 536. PACS: 05.20.Gg, 05.70.Ce, 05.70.Fh.

Введение

Значительный прогресс в построении статистической теории жидкости, отмеченный в последние годы, позволил поставить вопрос о создании статистической теории фазовых переходов при экстремальных давлениях, т. е. в сверхкритической области [1–18]. Для этих целей необходима информация о свойствах достаточно реалистической базовой модели, которая здесь применима.

Непосредственное использование для этих целей системы твердых сфер является весьма грубым приближением. Выбор другой, более реалистической модели трудно подобрать таким образом, чтобы она одинаково хорошо подходила для произвольных веществ и решала проблему описания плотных жидкостей. Поэтому в настоящей работе предлагается разработанная общая схема решения данной проблемы для достаточно широкого класса потенциалов, интересных для решения данной задачи.

Вместе с тем нет причин отказываться от весьма точных результатов, полученных для системы твердых сфер [19–36]. Их целесообразно использовать как основное приближение для неотрицательно определенных потенциалов. В результате имеется реальная возможность построения статистической термодинамики как однородной [37–45], так и упорядоченной [46–57] фаз с весьма высокой степенью точности. А это является залогом успеха построения количественной теории фазовых переходов [58–63].

При построении статистической термодинамики систем с неотрицательно определенным потенциалом взаимодействия мы исходим, с одной сторо-

ны, из потребностей статистической теории жидкостей Вика–Чандлера–Андерсона, а с другой — из необходимости описания также фазового перехода однородная — упорядоченная фазы. Поэтому мы будем ориентироваться на потенциалы мягких сфер [37], потенциал типа Баркера–Хендерсона, потенциал Вика–Чандлера–Андерсона, а также на обобщенный потенциал, эффективно учитывающий дальний порядок в однородной фазе при больших плотностях. Все эти потенциалы, кроме первого, при низких температурах дают результаты, соответствующие результатам для системы твердых сфер. Для систем с такими потенциалами приближение твердых сфер является вполне естественным. Что касается системы мягких сфер, то для получения точных результатов здесь необходимо ввести дополнительные ограничения [36].

В работе [20] получено весьма точное уравнение состояния однородной системы твердых сфер на основе использования метода Эйлера ускоренной сходимости для ряда свободной энергии по степеням плотности. Что касается упорядоченной фазы, то здесь статистическая термодинамика строится на основе метода корреляционного разложения по связным кластерам [49]. В результате имеется полное теоретическое описание всей фазовой диаграммы для системы твердых сфер, включая метастабильные области с точностью современного машинного эксперимента [20].

Потенциал твердых сфер является частным случаем неотрицательно определенного потенциала взаимодействия между частицами. Это во многом упро-

щает построение статистической термодинамики для потенциалов такого типа, когда система твердых сфер используется как основное приближение.

Что касается учета притягивающей части потенциала, то ее можно осуществить для сверхкритической области в рамках стандартной высокотемпературной теории возмущений [36] либо на основе использования одного из вариантов теории возмущений корреляционного типа для функций распределения [49].

При низких температурах учет притягивающей части потенциала в настоящее время осуществляется достаточно эффективными способами. В результате предлагаемый подход допускает естественное обобщение на потенциалы произвольного типа.

1. Статистическая термодинамика систем с неотрицательно определенным потенциалом взаимодействия

Рассмотрим систему из N одинаковых одноатомных молекул, находящихся в макроскопическом объеме V , потенциал взаимодействия между которыми $\Phi(q_i, q_j)$ обладает свойством

$$\Phi(q_i, q_j) \geq 0, \quad (1)$$

где i и j — номера частиц ($i, j = \overline{1, N}, i \neq j$). В этом случае говорят, что он является неотрицательно определенным потенциалом. Положение каждой молекулы определяется заданием трех декартовых координат q_i^α ($\alpha = 1, 2, 3$) вектора q_i .

Для потенциалов данного типа функция Майера

$$f(q_i, q_j) = \exp\left[-\frac{1}{\theta}\Phi(q_i, q_j)\right] - 1, \quad (2)$$

согласно (1), является ограниченной функцией:

$$-1 \leq f(q_i, q_j) \leq 0. \quad (3)$$

Здесь $\theta = kT$, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана. Таким образом, ряды теории возмущений с использованием функций (2) при наличии условия (3) существенно легче представить в виде быстро сходящихся рядов, чем в общем случае.

Если $\Phi_0(q_i, q_j)$ — потенциал взаимодействия для базовой системы, то

$$\Phi(q_i, q_j) = \Phi_0(q_i, q_j) + \Delta\Phi(q_i, q_j), \quad (4)$$

где

$$\Delta\Phi(q_i, q_j) = \Phi(q_i, q_j) - \Phi_0(q_i, q_j). \quad (5)$$

Теперь потенциальная энергия рассматриваемой системы

$$U = \frac{1}{2} \sum_{1 \leq i \neq j \leq N} \Phi(q_i, q_j) \quad (6)$$

с учетом (4) и (5) может быть записана в виде

$$U = U_0 + \Delta U, \quad (7)$$

где

$$U_0 = \frac{1}{2} \sum_{1 \leq i \neq j \leq N} \Phi_0(q_i, q_j), \quad (8)$$

$$\Delta U = \frac{1}{2} \sum_{1 \leq i \neq j \leq N} \Delta\Phi(q_i, q_j). \quad (9)$$

То есть мы разделяем потенциальную энергию (6) на сумму потенциальных энергий (7) базовой системы (8) и дополнительную часть (9), которая вносит относительно небольшой вклад в конфигурационный интеграл системы.

Осуществим λ -преобразование для конфигурационного интеграла вида

$$Q(\lambda) = \int \exp\left[-\frac{1}{\theta}U_0\right] \prod_{1 \leq i \neq j \leq N} (1 + \lambda f(q_i, q_j)) dq_1 \cdots dq_N. \quad (10)$$

Здесь и далее

$$f(q_i, q_j) = \exp\left[-\frac{1}{\theta}\Delta\Phi(q_i, q_j)\right] - 1.$$

Тогда

$$Q(0) = Q_0 = \int \exp\left[-\frac{1}{\theta}U_0\right] dq_1 \cdots dq_N \quad (11)$$

— конфигурационный интеграл базовой системы,

$$Q(1) = Q = \int \exp\left[-\frac{1}{\theta}U\right] dq_1 \cdots dq_N \quad (12)$$

— конфигурационный интеграл рассматриваемой системы.

Введем теперь параметризованные s -частичные функции распределения Боголюбова согласно соотношениям

$$F_s(\lambda, q_1, \dots, q_s) = \frac{V^s}{Q(\lambda)} \int \exp\left[-\frac{1}{\theta}U_0\right] \times \prod_{1 \leq i \neq j \leq N} (1 + \lambda f(q_i, q_j)) dq_{s+1} \cdots dq_N. \quad (13)$$

Введенные данным способом параметризованные функции (10)–(13) позволяют получить удобное для построения теории возмущений выражение для свободной энергии системы

$$F = F_0 - \theta \frac{N(N-1)}{2V^2} \int_0^1 d\lambda \int \frac{f(q_1, q_2)}{1 + \lambda f(q_1, q_2)} \times F_2(\lambda, q_1, q_2) dq_1 dq_2. \quad (14)$$

Здесь F_0 — свободная энергия базовой системы.

Таким образом, для получения выражения свободной энергии системы (14) необходимо знать свободную энергию F_0 базовой системы и двухчастичную параметризованную функцию распределения $F_2(\lambda, q_1, q_2)$. Для определения последней функции рассмотрим параметризованное конфигурационное распределение

$$D = D(\lambda, q_1, \dots, q_s) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{\theta}U_0\right] \prod_{1 \leq i \neq j \leq N} (1 + \lambda f(q_i, q_j))}{Q(\lambda)}. \quad (15)$$

Для $\lambda = 0$ оно переходит в конфигурационное распределение Гиббса базовой системы, а при $\lambda = 1$ — рассматриваемой системы. Для (15) используем

стандартную процедуру нахождения цепочки уравнений Боголюбова и в результате в статистическом пределе получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_s}{\partial q_1^\alpha} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial (U_{0s} + U_{1s})}{\partial q_1^\alpha} F_s + \\ + \frac{1}{v\theta} \int \frac{\partial (\Phi_0(q_1, q_{s+1}) + \Phi_1(\lambda, q_1, q_{s+1}))}{\partial q_1^\alpha} \times \\ \times F_{s+1}(\lambda, q_1, \dots, q_{s+1}) dq_{s+1} = 0, \quad s = 1, 2, 3, \dots, \end{aligned} \quad (16)$$

где

$$U_{0s} = \frac{1}{2} \sum_{1 \leq i \neq j \leq s} \Phi_0(q_i, q_j), \quad (17)$$

$$U_{1s} = \frac{1}{2} \sum_{1 \leq i \neq j \leq s} \Phi_1(\lambda, q_i, q_j), \quad (18)$$

$$\Phi_1(\lambda, q_i, q_j) = -\theta \ln [1 + \lambda f(\lambda, q_i, q_j)], \quad (19)$$

$v = V/N$ — объем, приходящийся на одну частицу. Выражение (17) определяет потенциальную энергию s независимых частиц базовой системы, а (18) дает дополнительную потенциальную энергию этой системы за счет параметризации, приводящей к появлению эффективного потенциала (19).

Функции F_s должны удовлетворять условиям ослабления корреляций

$$F_s(\lambda, q_1, \dots, q_s) - \prod_{1 \leq i \leq s} F_1(\lambda, q_i) \rightarrow 0, \quad (20)$$

когда все $|q_i - q_j| \rightarrow \infty$. Они должны также удовлетворять условиям нормировки

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \int_V F_1(\lambda, q) dq = 1, \quad (21)$$

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \int_V F_{s+1}(\lambda, q_1, \dots, q_{s+1}) dq_{s+1} = F_s(\lambda, q_1, \dots, q_s). \quad (22)$$

При решении системы уравнений (16) при условиях (20), (21) используем предположение о малости корреляционных интегралов по сравнению с остальными членами уравнений [49]. Для однородной фазы данное приближение соответствует разложению по степеням плотности, а для упорядоченной — обобщению приближения самосогласованного поля. В итоге имеем способ получения решения цепочки уравнений (16) для однородной и упорядоченной систем. Это позволяет описать всю фазовую диаграмму системы с неотрицательно определенным потенциалом взаимодействия, включая фазовый переход однородная — упорядоченная фазы.

Определив свободную энергию системы согласно (14), мы полностью решили задачу построения статистической термодинамики систем с неотрицательно определенным потенциалом взаимодействия.

2. Фазовый переход

Применим разработанный выше метод для исследования фазового перехода в системе твердых сфер.

В этом случае естественно использовать в качестве базовой модели решение уравнения самосогласованного поля для данной системы.

Для однородной фазы уравнение самосогласованного поля дает значение для одночастичной функции распределения, равное константе. В данном случае в качестве основного приближения мы выбираем приближение идеального газа, для которого $U_0 \equiv 0$. Если получать решение для двухчастичной функции распределения методом разложения по степеням плотности, то выражение (14) переходит в разложение для свободной энергии по степеням плотности.

Далее, следуя методу ускоренной сходимости рядов теории возмущений, изложенному в [20], найдем весьма точное выражение для однородной фазы системы твердых сфер.

Уравнение самосогласованного поля имеет также периодическое решение, которое мы используем как основное приближение. Основная особенность данного решения заключается в том, что при $v \rightarrow v_0$ ($v_0 = \sigma^3/\sqrt{2}$ — объем в расчете на одну частицу при плотной упаковке, σ — диаметр твердых сфер) основная асимптотика для свободной энергии имеет вид

$$F \rightarrow -3\theta N \ln \left[1 - \frac{v_0}{v} \right]. \quad (23)$$

Это дает главную асимптотику для давления

$$\frac{pv_0}{\theta} \rightarrow \frac{3}{1 - \frac{v_0}{v}}. \quad (24)$$

При $v \rightarrow v_0$ асимптотики (23) и (24) дают главный вклад и в термодинамический потенциал F , и в выражение для давления p соответственно.

Для упорядоченной фазы аналитическое выражение для термодинамических функций можно получить, осуществив разложение рядов теории возмущений по степеням $1 - v_0/v$. Обычно ограничиваются несколькими членами ряда для описания уравнения состояния в стабильной области. Что же касается метастабильной области, то число членов ряда здесь необходимо значительно увеличить. Мы будем использовать численные результаты с учетом корреляций до второго порядка включительно.

Для описания фазового перехода необходимо перейти от свободной энергии $F(\theta, V)$ к потенциалу Гиббса $G(\theta, p)$. Проще всего это сделать, задав $G(\theta, p)$ параметрически:

$$\begin{aligned} G(\theta, V) = F(\theta, V) - V \frac{\partial F(\theta, V)}{\partial V}, \\ p(\theta, V) = - \frac{\partial F(\theta, V)}{\partial V}. \end{aligned} \quad (25)$$

Фазовый переход определится как пересечение потенциалов Гиббса $G(\theta, p)$ для однородной и упорядоченной фаз, найденных из (25) для однородной и упорядоченной фаз.

Уравнение состояния системы твердых сфер, содержащее фазовый переход, изображено на рис. 1. Рассчитанные значения параметров фазового пере-

хода — давление фазового перехода $p\nu_0/\theta = 8.322$, приведенная плотность начала кристаллизации $\nu_0/\nu = 0.667$, приведенная плотность начала плавления $\nu_0/\nu = 0.737$.

Представленная на рис. 1 кривая полностью соответствует данным машинного эксперимента в пределах его точности.

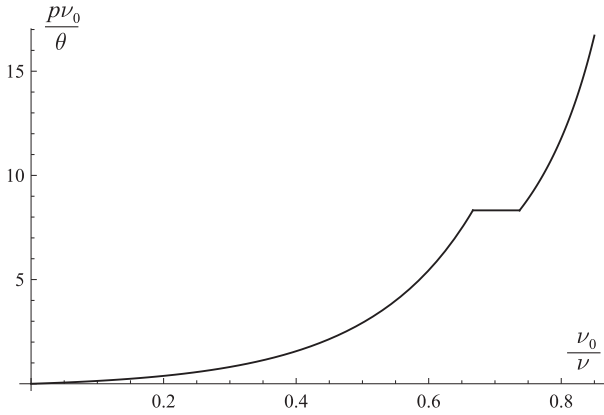


Рис. 1. Уравнение состояния системы твердых сфер

В качестве второго примера использования предлагаемого подхода рассмотрим систему частиц с потенциалом взаимодействия вида

$$\Phi(r) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{a}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + \left(\frac{\sigma}{a}\right)^6 \right], & r \leq a, \\ 0, & r > a. \end{cases} \quad (26)$$

При $a = \sigma$ он переходит в потенциал Баркера–Хендерсона, а при $a = 2^{1/6}\sigma$ — в потенциал Вика–Чандлера–Андерсона [64].

Для решения задачи с потенциалом (26) в качестве основного приближения, или базовой системы, выбираем систему твердых сфер. Что касается определения эффективного диаметра твердых сфер, то берем его в приближении Вика–Чандлера–Андерсона [64]. Параметр a в модели Вика–Чандлера–Андерсона выбирается из условия, чтобы в данной точке сила взаимодействия двух частиц равнялась нулю, что соответствует положению равновесия для кристаллической структуры в приближении ближайших соседей.

В настоящей работе параметр a выбирается как точка равновесия для кристаллической структуры с учетом всех координационных сфер. То есть уже в основном приближении мы учитываем коллективные эффекты. Это позволяет получить весьма точную модель, описывающую фазовый переход при высоких температурах и давлении. Для проверки эффективности полученных результатов на рис. 2 приведено сопоставление экспериментальных данных зависимости давления фазового перехода от температуры для аргона при высоком давлении (изображены точками [65]) и теоретических расчетов. Непосредственно видно хорошее согласие теории и эксперимента.

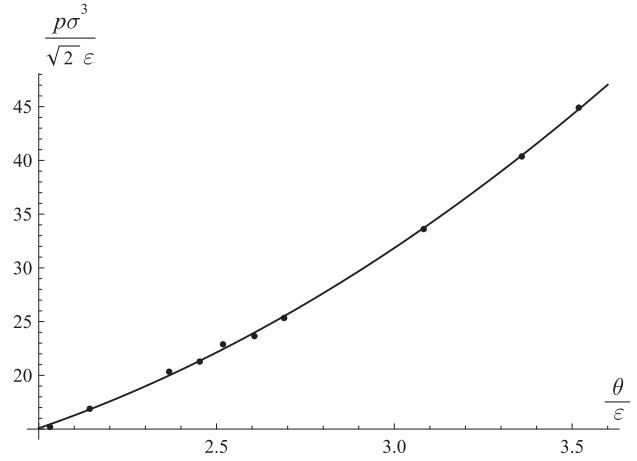


Рис. 2. Зависимость давления фазового перехода от температуры для аргона при высоком давлении. Точками обозначены данные эксперимента, сплошная линия — результаты теоретических расчетов

Так как в последнем случае мы изучаем область высоких температур, то учет притягивающей части потенциала осуществлен в рамках стандартной термодинамической теории возмущений.

Заключение

В работе предложен метод исследования фазового перехода упорядоченная — однородная фазы для систем частиц с неотрицательно определенным потенциалом взаимодействия. Для этого используется выражение для свободной энергии системы, которое вычисляется на основе информации о базовой системе и двухчастичной параметризованной функции Боголюбова.

Для вычисления двухчастичной функции распределения осуществлен переход от параметризованного конфигурационного распределения Гиббса к цепочке уравнений. Предлагаемый подход позволяет найти функции распределения как решение данной цепочки в рамках теории возмущений. Во многих случаях это более простая задача, чем непосредственное вычисление конфигурационного интеграла.

При расчете фазовой диаграммы системы твердых сфер в качестве основного приближения используется решение уравнения самосогласованного поля. Для однородной фазы задача в этом случае сводится к вычислениям рядов по степеням плотности. В упорядоченной фазе необходимо периодическое решение уравнения самосогласованного поля. Для определения двухчастичной параметризованной функции распределения используется разложение цепочки уравнений по корреляционным интегралам.

Системы с более сложными неотрицательно определенными потенциалами взаимодействия исследуются уже на основе использования системы твердых сфер как базовой. Это значительно улучшает сходимость рядов теории возмущений при определении двухчастичной функции распределения, а значит, и свободной энергии системы,

В качестве конкретного примера применения разработанного метода используется неотрицательно определенный потенциал общего вида, который включает в себя как частные случаи потенциал Баркера–Хендерсона и Вика–Чандлера–Андерсона. Кроме того, он эффективно учитывает в общем случае коллективные эффекты в системах многих частиц.

Развитый в работе подход применим и для неотрицательно определенных потенциалов общего вида при учете квантовых эффектов. Для систем, находящихся во внешних полях, и для смесей различных частиц предложенный метод допускает очевидное обобщение.

Список литературы

1. Sun H., Kang D., Dai J., Ma W. et al. // J. Chem. Phys. 2016. **144**. 124503.
2. Winey J.M., Gupta Y.M. // J. Chem. Phys. 2016. **145**. 054504.
3. Dalladay-Simpson P., Howie R.T., Gregoryanz E. // Nature. 2016. **529**. P. 63.
4. Wilson M. // Physics Today. 2016. **69**, N 8. P. 15.
5. Николаев П.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2016. № 1. С. 60. (Nikolaev P.N. // Moscow University Phys. Bull. 2016. **71**. P. 75.)
6. Midya J., Das S.K. // J. Chem. Phys. 2017. **146**. 044503.
7. Marsellini M., Fernandes F.M., Dedovets D., Deville S. // J. Chem. Phys. 2017. **146**. 144504.
8. Arai S., Tanaka H. // Nat. Phys. 2017. **13**. P. 503.
9. Николаев П.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2015. № 2. С. 32. (Nikolaev P.N. // Moscow University Phys. Bull. 2015. **70**. P. 107.)
10. Kim E.-J., Hollerbach R. // Phys. Rev. E. 2017. **95**. 062107.
11. Banuti D.T., Raju M., Ihme M. // Phys. Rev. E. 2017. **95**. 052120.
12. Николаев П.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2014. № 2. С. 43. (Nikolaev P.N. // Moscow University Phys. Bull. 2014. **69**. P. 146.)
13. Wang L., Yang S., Dove M.T., Fomin Yu. D. et al. // Phys. Rev. E. 2017. **95**. 032116.
14. Dong X. // Physics Today. 2017. **70**, N 4. P. 23.
15. Николаев П.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2014. № 2. С. 31. (Nikolaev P.N. // Moscow University Phys. Bull. 2014. **69**. P. 134.)
16. Ohtori N., Miyamoto S., Ishii Y. // Phys. Rev. E. 2017. **95**. 052122.
17. Asiaee A., Benjamin M. // J. Chem. Phys. 2016. **145**. 084506.
18. Cabral B.J.C., Rivelino R., Coutinho K., Canuto S. // J. Chem. Phys. 2015. **142**. 024504.
19. Anikeenko A.V., Medvedev N.N. // Phys. Rev. Lett. 2007. **98**. 235504.
20. Николаев П.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2017. № 1. С. 23. (Nikolaev P.N. // Moscow University Phys. Bull. 2017. **72**. P. 23.)
21. Karayiannis N.Ch., Laso M. // Phys. Rev. Lett. 2008. **100**. 050602.
22. Bruna M., Chapman S.J. // Phys. Rev. E. 2012. **85**. 0111032.
23. Николаев П.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2013. № 3. С. 20. (Nikolaev P.N. // Moscow University Phys. Bull. 2013. **68**. P. 196.)
24. Zhang K., Fan M., Liu Y., Schroers J. et al. // J. Chem. Phys. 2015. **143**. 184502.
25. Goos H.H. // J. Chem. Phys. 2016. **144**. 164506.
26. Ustinov E.A. // J. Chem. Phys. 2017. **146**. 034110.
27. Николаев П.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2012. № 5. С. 3. (Nikolaev P.N. // Moscow University Phys. Bull. 2012. **67**. P. 413.)
28. Van Megen W., Schöpe H.J. // J. Chem. Phys. 2017. **146**. 104503.
29. Pieprzyk S., Branka A.S., Heyes D.M. // Phys. Rev. E. 2017. **95**. 062104.
30. Thomeywork A.L., Abbott J.L., Aarts D.G.A.L., Dullens R.A.P. // Phys. Rev. Lett. 2017. **118**. 158001.
31. Cianci C., Smith S., Grima R. // Phys. Rev. E. 2017. **95**. 052118.
32. Николаев П.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2011. № 6. С. 48. (Nikolaev P.N. // Moscow University Phys. Bull. 2011. **66**. P. 541.)
33. Ikeda A., Berthier L., Parisi G. // Phys. Rev. E. 2017. **95**. 052125.
34. Bannerman M.N., Lue L., Woodcock L.V. // J. Chem. Phys. 2010. **132**. 084507.
35. Николаев П.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2011. № 3. С. 3. (Nikolaev P.N. // Moscow University Phys. Bull. 2011. **66**. P. 207.)
36. Юхновский И.Р., Головкин М.Ф. Статистическая теория классических равновесных систем. Киев, 1980.
37. Cervantes L.A., Jaime-Munoz G., Benavides A.L., Torres-Arenas J. et al. // J. Chem. Phys. 2015. **142**. 114501.
38. Николаев П.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2010. № 3. С. 3. (Nikolaev P.N. // Moscow University Phys. Bull. 2010. **65**. P. 159.)
39. Feng C., Schultz A.J., Chaudhary V.C., Kofke D.A. // J. Chem. Phys. 2015. **143**. 044504.
40. Barlow N.S., Schultz A.J., Weinstein S.J. // J. Chem. Phys. 2015. **143**. 071103.
41. Orea P., Romero-Martinez A., Basurto E. et al. // J. Chem. Phys. 2015. **143**. 024504.
42. Weiss V.C. // J. Chem. Phys. 2015. **143**. 144503.
43. Mick J.R., Barhaghi M.S., Jackman B. et al. // J. Chem. Phys. 2015. **143**. 114504.
44. Николаева О.П. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2008. № 2. С. 20. (Nikolaeva O.P. // Moscow University Phys. Bull. 2008. **63**. P. 101.)
45. Ruppeiner G., Dyjack N., McAloon A., Stoops J. // J. Chem. Phys. 2017. **146**. 224501.
46. Dhabal D., Nguyen A.H., Singh M., Khatua P. et al. // J. Chem. Phys. 2015. **143**. 164512.
47. Николаев П.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2008. № 4. С. 12. (Nikolaev P.N. // Moscow University Phys. Bull. 2008. **63**. P. 238.)
48. Sasaki S., Caupin F., Balibar S. // Phys. Rev. Lett. 2007. **99**. 205302.
49. Bazarov I.P., Nikolaev P.N. // Theoretical and Mathematical Physics. 1993. **94**. P. 109.
50. Yurchenko S.O., Kryuchkov N.P., Iulev A.V. // J. Chem. Phys. 2015. **143**. 034506.
51. Tian C., Liu F., Cai L. et al. // J. Chem. Phys. 2015. **143**. 174506.
52. Bazarov I.P., Nikolaev P.N. // Theoretical and Mathematical Physics. 1979. **41**. P. 1116.

53. Герасименко Т.Н., Поляков П.А. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2012. № 3. С. 56. (Gerasimenko T.N., Polyakov P.A. // Moscow University Phys. Bull. 2012. **67**. P. 296.)
54. Vorselaars B. // J. Chem. Phys. 2015. **142**. 114115.
55. Takahashi K., Takahashi L., Baran J.D., Tanaka Y. // J. Chem. Phys. 2017. **146**. 204104.
56. Бычков М.Е., Савченко А.М., Садовников Б.И. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2015. № 6. С. 55. (Bychkov M.E., Savchenko A.M., Sadovnikov B.I. // Moscow University Phys. Bull. 2015. **70**. P. 484.)
57. Nikolaeva O.P. // Russian Physics Journal. 2008. **51**. P. 1174.
58. Heyes D.M., Branka A.C. // J. Chem. Phys. 2015. **143**. 234504.
59. Isobe M., Krauth W. // J. Chem. Phys. 2015. **143**. 084509.
60. Bharadwaj A.S., Singh Y. // Phys. Rev. E. 2017. **95**. 032120.
61. Nikolaev P.N. // Soviet Physics Journal. 1977. **20**. P. 400.
62. Loscar E.S., Ferrara C.G., Grigera T.S. // J. Chem. Phys. 2016. **144**. 134501.
63. Li B., Qian G., Oganov A.R. et al. // J. Chem. Phys. 2017. **146**. 214502.
64. Weeks J.D., Chandler D., Andersen H.C. // J. Chem. Phys. 1971. **54**, N 12. P. 5237.
65. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М., 1979.

Phase transition in particle systems with a nonnegatively defined 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.

We have obtained equations for calculating the parameters of phase transitions in particle systems with a nonnegatively defined interaction potential. The parametrized Gibbs distribution is part of the basis of our derivation. It takes the features of a nonnegatively defined interaction potential into account and leads to the corresponding Bogolyubov chain of equations. Using this approach, we obtain a convenient method for finding the free energy of the system. On the basis of this method, we have studied the phase transition in a system of hard spheres and the dependence of the phase-transition temperature on the temperature of argon at high pressures.

Keywords: classical ensemble theory, thermodynamic functions, equations of state, phase transitions.

PACS: 05.20.Gg, 05.70.Ce, 05.70.Fh.

Received 29 June 2017.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2018. **72**, No. 3. Pp. 263–268.

Сведения об авторе

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