

АССОЦИАТИВНАЯ МОДЕЛЬ ФЛЮИДА И ЕЕ ТЕРМОДИНАМИКА

© 2022 г. Ю. К. Товбин^{а,*}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 30.10.2021 г.

После доработки 07.11.2021 г.

Принята к публикации 08.11.2021 г.

Для самосогласованного описания термодинамических функций трехагрегатных систем сформулирована ассоциативная модель паро-жидкостной системы, обеспечивающая учет связанных состояний молекул и их колебательных движений (основной вид теплового движения в твердых фазах). Данная модель одновременно учитывает исключенный соседями объем, доступный для движения любой молекулы флюида, и ее колебательные движения в гармоническом и ангармоническом приближениях, что обеспечивает единый способ расчета термодинамических функций в различных агрегатных состояниях. Уравнения ассоциативной модели паро-жидкостной системы построены в терминах корреляционных функций (КФ) для дискретно-континуальной версии модели решеточного газа в кластерном подходе, как и в цепочке уравнений для паро-жидкостных систем Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона (ББГКИ). Кластерный подход служит альтернативным методом построения уравнений для КФ относительно метода построения цепочки уравнений ББГКИ и позволяет учесть связанные состояния молекул, которые были исключены, как в теории неидеальных газов Урселла–Майера и в цепочке уравнений ББГКИ. В обоих случаях использование КФ исключает из прямого рассмотрения статистическую сумму системы Q , что приводит к проблеме неоднозначности путей расчета термодинамических функций паро-жидкостной системы. Обсуждены необходимость учета связанных состояний молекул флюида и связь новой теории с теорией неидеальных газов Урселла–Майера и с цепочкой ББГКИ. Рассмотрены способы расчета термодинамических функций паро-жидкостной системы.

Ключевые слова: термодинамические функции, связанные состояния молекул, межмолекулярные колебания, паро-жидкостная система, модель решеточного газа, квазихимическое приближение, интегральные уравнения жидкости, стохастические методы моделирования

DOI: 10.31857/S0044453722070330

1. ВВЕДЕНИЕ

Проведенный недавно анализ основ классической термодинамики [1] с позиции статистической термодинамики [2, 3] выявил ряд ключевых рассогласований, которые влияют на построение уравнений физико-химических процессов для малых систем, как для равновесных, так и для неравновесных процессов, включая области параметров вблизи состояний равновесия. В первую очередь, это касается корректного использования данных о временах релаксации, которые необходимо учитывать в теории всех физико-химических процессов, так как их учет меняет правила работы с термодинамическими и статистическими уравнениями на этапе вывода условий фазового равновесия искривленных границ раздела фаз. Последние разработки статистической термодинамики позволили существенно расширить области ее применения, обеспечив выход на самосогласованное описание трехагрегатных систем, что включает в себя не только единый способ рас-

чета молекулярных распределений в газообразном, жидком и твердом состояниях вещества, но и обеспечивает равноточное описание всех трех границ раздела фаз: газ–жидкость, газ–твердое и твердое–жидкость [4–6]. Для реализации корректного описания трехагрегатных систем необходимо: 1) использовать одинаковые модели для их статистического описания, 2) эти модели должны удовлетворять условию самосогласованности описания скоростей элементарных стадий. Таким образом, выражения для констант равновесия не зависят от способа их получения: через приравнивание скоростей стадий в прямом и обратном направлениях или непосредственно через подсчет равновесных распределений молекул в изучаемой системе.

В твердом теле колебательное движение атомов – основной вид их теплового движения [7, 8]. В паро-жидкостных системах преимущественно обсуждаются поступательное и вращательное движения, тогда как колебательное движение от-

носится только к молекулам в идеальном газе [9]. Поэтому центральный вопрос при использовании единых моделей статистического описания трехагрегатных систем – возможность учета колебательных движений молекул в связанных состояниях системы пар–жидкость при расчете термодинамических функций (ТФ). Этот вопрос относится к широкой области плотностей флюида вне области параметров идеального газа, и с ним связан вопрос о возможности выделения колебательных движений молекул в связанных состояниях из общего коллективного кинетического вклада.

В разделе 2 обсуждается необходимость учета связанных состояний молекул флюида, что послужило обоснованием перехода к ассоциативной модели флюида [10]. Известное для разреженного пара представление о существовании физически связанных групп частиц флюида, формирующих ассоциаты, расширено на весь диапазон плотностей паро-жидкостной системы (раздел 3). В плотных флюидах представления об ассоциатах характеризуют локальные флуктуации плотности. Данная модель требует учета взаимного влияния разных видов движений молекул, что приводит даже для простейшего парного потенциала взаимодействия между молекулами к многочастичным эффектам: исключенный объем есть функция от локальных конфигураций ближайших соседей, а учет колебаний меняет парную природу потенциалов взаимодействия на многочастичную. Наличие многочастичных эффектов резко усложняет расчет ТФ паро-жидкостных систем (раздел 4), так как к ним не применим прямой метод расчета статистической суммы системы Q в силу сложности их построения. Поэтому для паро-жидкостных систем активно используется метод корреляционных функций (КФ), который исключает из прямого рассмотрения статсумму Q , что приводит к проблеме неоднозначности путей расчета ТФ-системы. На неоднозначность путей расчета свободной энергии $F = -kT \ln Q$ и энтропии S через корреляционные функции флюида было указано в известной книге И.З. Фишера [11]. В отсутствие выражения для Q расчет F и энтропии S возможен косвенно по термодинамическим связям, либо сложными процедурами по КФ. Использование приближенных выражений при расчете КФ приводит к отсутствию автоматических гарантий эквивалентности обоих путей. Позже это вопрос нигде не анализировался. Неэквивалентность путей расчета ТФ-системы недавно была продемонстрирована в рамках дискретных КФ [12], применяемых в модели решеточного газа (МРГ) [13–15]. В разделе 5 проанализированы существующие пути расчета ТФ, включая использование кинетической теории для получения равновесных распределений и концепцию о модельной свободной энергии, по-

строенной на рассматриваемом произвольном множестве КФ, используемых в конкретном приближении.

2. УЧЕТ КОЛЕБАНИЙ В ТРЕХАГРЕГАТНЫХ СИСТЕМАХ

На необходимость учета колебательных движений в плотных газах и относительно разреженной жидкости указывало экспериментальное измерение теплоемкости C_V при постоянном объеме атомов аргона как функции температуры [16] (см. также [17], где приведены эти данные, а также другие примеры процессов димеризации атомов и молекул в газе и жидкости). При высоких температурах величина теплоемкости приближается сверху к 3 кал/(моль К), как для газа; при низких температурах C_V приближается снизу к 6 кал/(моль К), как для твердых тел. При этом в критической температуре C_V равна 4.5 кал/(моль К). Впоследствии величина C_V в критической области была уточнена при изучении критических явлений [13, 14]. Но самый главный результат [16] заключается в том, что данные по температурной зависимости C_V в широком диапазоне плотностей однозначно трактуются как экспериментальное доказательство необходимости учета межмолекулярных колебаний в плотных газах и жидкостях, помимо поступательного движения атомов.

Лишь в 1939 г. появились работы [18–20], в которых впервые обратили внимание на то, что в используемой теории неидеальных газов Урселла–Майера [21–23] колебания отсутствуют. Теория Урселла–Майера отражала влияние потенциальных взаимодействий молекул, находящихся в поле действия соседней частицы, на вероятности их относительных смещений, которые никак не связаны с колебательными движениями связанных в ассоциат молекул. Эти различия очевидны при рассмотрении времен релаксаций поступательного и колебательного движений: для газа характерное время равно 10^{-13} – 10^{-12} с (для колебательного) и 10^{-10} – 10^{-9} с (для поступательного движений). Позже к этому вопросу возвращались в работах [13, 24–26]. В указанных работах было отмечено, что в неидеальных газах присутствуют реальные физические группы молекул (ассоциаты) с их внутренними свойствами, описываемыми внутренними статистическими суммами, т.е. в паровой фазе молекулы по мере увеличения плотности формируют связанные между собой димеры, тримеры, и т.д. разные ассоциаты (или кластеры), вплоть до малых капель или аэрозолей. Этот фактор играл важную роль в кинетических процессах и привел к появлению так называемых газо-кинетических моделей, в которых учитыва-

лись заселенности отдельных колебательных уровней и эволюция их заселенностей.

На сегодняшний день можно выделить три направления, как правило, не связанных между собой, кроме области разреженных газов, из-за различий в интересах исследований и методах расчета, в которых используется теория газов с учетом колебаний ассоциатов: А) уравнение состояния разреженных газов (см. например, [27–29]), Б) кинетическая теория газов (на основе уравнения Больцмана и метода Чепмена–Эскога [30–32]) с газо-кинетическими моделями, В) теория аэрозолей [33]. В направлении А рассматриваются равновесные распределения, Б – процессы переноса с использованием функции распределения скоростей и В – перераспределение масс (без детализации распределения скоростей). Общим для них является аддитивное рассмотрение смеси компонентов, состоящих из ассоциатов, отличающихся своими размерами и внутренней структурой.

В жидкости характерное время колебательного движения сохраняется, а для поступательного движения оно увеличивается на 3–5 порядков, что связано с резким уменьшением возможного трансляционного перемещения молекул вследствие резкого уменьшения свободного объема, доступного центру масс молекулы. Понятие свободного объема было введено еще в 1896 г. Эгером [34] на основе работ Ван-дер-Ваальса (1873) (вместо “свободного объема” часто используется обратное понятие “исключенный объем”).

В трактовке Френкеля [35] жидкость рассматривается как разрыхленное состояние твердого тела: локальные колебания атомов и их перескоки со сменой координат. В жидкой фазе все частицы находятся в связанном состоянии, и колебания – главный вид их теплового движения. Учебник [17] отражает оба направления: теория свободного объема в модели Леннард–Джонса–Девоншайра [36] и осцилляторные модели жидкости Френкеля.

В подходе [37, 38] идеи о колебаниях для жидкого состояния были основаны на методах нелинейной механики [39]. Известно [40, 41], что в связанном состоянии частицы могут совершать разнообразные колебательные движения (периодические, аперриодические и хаотические). Сложность траекторий резко увеличивается с ростом числа связанных частиц. В работах [37, 38] новые результаты, полученные в механике сильно нелинейных систем, были соотнесены со сложным типом движения молекул в жидкой фазе. Это позволило выразить характерные времена локальных структурных перестроек в жидкостях через “активационную” температурную зависимость. Однако, все результаты [39, 41] относятся к *изолированным* системам с малым числом степеней свободы.

Для реальных флюидов это означает рассмотрение изолированных ансамблей (кластеров). Для них запрещен обмен как энергией, так и частицами с другими окружающими молекулами, поэтому аналогия с реальной жидкостью возможна только на очень малых интервалах времени порядка одного столкновения между молекулами.

Общезвестно, что колебания – основной вид движения в твердых телах [42–44]. Этому вопросу посвящены многие монографии. Поэтому здесь обратим внимание только на одну специфику [45], заключающуюся в том, что учет колебательных движений приводит к *нелокальности* химического потенциала в плотных фазах. Выражение для химического потенциала твердого тела содержит вклад от коллективных колебаний атомов [45]:

$$\mu(K) = (\partial F / \partial N_K)_{T, V_K} = E_0 - \beta^{-1} \left\{ \ln(Q_K) - \int_{v_K^{\min}}^{v_K^{\max}} g(v, K) \ln[1 - \exp(-\beta h \omega)] dv \right\},$$

где Q_K – локальный вклад решеточной части (без колебаний), $g(v, K)$ – функция распределения частот. Традиционно фактор нелокальности химического потенциала не обсуждается в физико-химической литературе, хотя в практических целях давно используют аппроксимации колебательного спектра в виде суперпозиции вкладов от эйнштейновского (локального) и дебаевского (коллективного) спектров [43].

Сегодня расчеты функции распределения частот $g(v, K)$ проводятся достаточно активно, но они, в основном, ограничены объемными упорядоченными структурами. Уже для простейшего разупорядоченного бинарного сплава симметрия пропадает, и решение задачи сталкивается с большими вычислительными сложностями [46]. Неупорядоченные системы, в том числе и дефектные твердые тела, по-прежнему остаются с качественной интерпретацией колебательных спектров.

Расчеты колебательных спектров в гармоническом приближении традиционно рассматриваются при обсуждении термодинамики разреженных газов [47, 48] и в твердых телах [42–46]. Методы решений уравнений для определения частот гармонических колебаний одинаковы как для изолированных молекул, так и для твердого тела, рассматриваемого как большая многоатомная молекула. Промежуточные плотности отвечают наличию в системе неидеального газа и жидкости, а также неупорядоченных твердых тел.

Недавно был разработан приближенный подход с аппроксимацией полного спектра колебательных движений в дефектном кристалле и жидкости, учитывающий влияние локальных конфигураций на колебательный спектр вещества [49] как в гармоническом, так и в ангармоническом

приближениях. Это позволяет практически полностью перенести на жидкое состояние учет колебаний с разбиением на коллективные и локальные колебания, как в твердых телах. Ранее ангармонические колебательные вклады были учтены в разработках для бездефектных твердых тел в работах [50–52].

Отметим специфику расчетов с учетом колебательных движений стохастическими методами Монте-Карло (МК) и молекулярной динамики (МД). Она заключается в том, что априори формально указанные методы могут включать в свои алгоритмы расчет колебательных спектров, но это настолько увеличивает время расчетов, что традиционно метод МК не учитывает колебания практически во всех своих вариантах, кроме специально ориентированных задач на колебания [53]. Ситуация с методом молекулярной динамики аналогичная, хотя он может специально использоваться для расчета колебательного спектра в твердых телах. При этом вводят специальные техники построения функций распределений частот для расчета ТФ бездефектного кристалла или кластера [54–56].

Наконец, в рамках использования МРГ для описания конденсированных фаз (адсорбционных, абсорбционных, твердых и жидких растворов и т.д.) традиционно считается [13, 15, 57–63], что внутренние колебательные движения отделяются от конфигурационных состояний частиц системы, и колебания разделяются на внутри- и межмолекулярные. Мотивацией для такого разделения служит различие указанных частот, как правило, на порядок и больше. Однако, при таком разделении сами межмолекулярные колебания, как правило, исключаются из рассмотрения. Этот прием позволяет использовать параметры внутренних статсумм компонентов в качестве подгоночных параметров модели, но физический смысл таких аппроксимаций требует уточнений. В работе [64] впервые поставлен вопрос о необходимости явного учета влияния межмолекулярных колебаний на конфигурационные состояния частиц смеси, что изменило вид уравнений в кластерном подходе (КП) на равновесное распределение компонентов смеси.

Но *ключевыми в теории паро-жидкостных систем* были подходы без учета колебаний: неидеальные газы на основе статсуммы (Урселл–Майер), и цепочка Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона (ББГКИ) на основе метода КФ.

Таким образом, существующее мнение об активном и адекватном учете колебательных движений в статистических теориях конденсированных сред (для трехагрегатных состояний) в равновесии и в кинетике не соответствует действительности. Между учетом колебаний в молекулах, ассоциатах, аэрозолях в разреженном газе и в твердом

бездефектном теле существует пробел для всех промежуточных состояний по плотности и по температуре. Чтобы исключить этот пробел, была предложена новая ассоциативная модель флюида [10].

3. АССОЦИАТИВНАЯ МОДЕЛЬ ФЛЮИДА

Традиционно состояние паро-жидкостной системы описывается гамильтонианом с парным потенциалом взаимодействия между частицами [11, 21–23, 27, 45]:

$$H = \sum_{1 \leq i \leq N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \varepsilon_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad (1)$$

где \mathbf{p}_i и m_i – импульс и масса i -й частицы, $1 \leq i \leq N$, N – число частиц системы, ε_{ij} – энергия парного взаимодействия частиц с координатами \mathbf{r}_i и \mathbf{r}_j .

Уравнения для неидеального газа получаются интегрированием по импульсам всех частиц системы. Это позволяет отделить конфигурационный интеграл $Q_N(\text{con})$, и дает выражение для статистической суммы системы Q_N :

$$Q_N = \langle \exp[-\beta H(\{p, r\})] \rangle = \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3N/2} \frac{Q_N(\text{conf})}{N!}, \quad (2)$$

$$Q_N(\text{con}) = \int_V \cdots \int_V d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \times \exp\left(-\beta \sum_{1 \leq i < j \leq N} \varepsilon_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)\right), \quad (3)$$

где h – постоянная Планка, $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B – постоянная Больцмана; множитель $(2\pi mk_B T/h^2)^{3/2}$ в степени числа частиц N представляет собой результат интегрирования по импульсам каждой поступательно движущейся частицы в объеме системы V , при заданной температуре T ; фигурные скобки $\{\dots\}$ означают полную совокупность величин.

Аналогично для жидкости при построении цепочки уравнений ББГКИ [11, 27, 65–68] сначала проводится усреднение по всем импульсам системы, затем вводят КФ и исключают статсумму Q_N .

Для учета присутствия ассоциатов вследствие притяжения между собой молекул пара, приводящих к появлению димеров, тримеров и т.д. вплоть до расслаивания фаз, в зависимости от температуры и давления, необходимо перегруппировать слагаемые гамильтониана (1), чтобы внутренние связи в ассоциатах были учтены явным образом. Молекулы пара участвуют в трех типах движения (поступательном, вращательном и колебательном), и каждое из них вносит свой вклад в ТФ. Тогда гамильтониан (1) для паро-жидкостной системы разбивается на группы ассоциатов разного размера:

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_{n=1}^{n_{\max}} H_n + H_{\text{phase}}, \\
 H_n &= \sum_{1 \leq i \leq n} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{1 \leq i < j \leq n} \varepsilon(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \\
 &= H_{\text{tran}}(n) + H_{\text{rot}}(n) + H_{\text{vib}}(n) + H_{\text{lat}}(n),
 \end{aligned} \tag{4}$$

здесь H_n – гамильтониан ассоциата размера n (n – число частиц мономера), H_{phase} – гамильтониан жидкой фазы; n_{\max} – максимальный размер ассоциатов ($n_{\max} = 1 + z$), учитываемых в дискретном виде [10]. Слагаемые $H_{\text{tran}}(n)$, $H_{\text{rot}}(n)$, $H_{\text{vib}}(n)$ представляют собой, соответственно, вклады поступательного, вращательного и колебательного движений ассоциата n ; $H_{\text{lat}}(n) = \sum_{1 \leq i < j \leq n} \varepsilon_0(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ – “решеточный” вклад в полную энергию ассоциата K , состоящий из межчастичных потенциалов, нижний символ 0 означает, что рассматривается только основное состояние системы при $T = 0$ К. Отдельные вклады равны: $H_{\text{tran}}(n) = \mathbf{P}_n^2/2M_n$, \mathbf{P}_n и M_n – импульс и масса кластера n , $H_{\text{rot}}(n) = 1/2 \sum_{\delta} I_{\delta} \Omega_{\delta}^2$, I_{δ} – главный момент инерции, $\delta = x, y, z$; Ω_{δ} – компонента δ угловой скорости; $H_{\text{vib}}(n)$ – классический гамильтониан колебательного движения ассоциата K , состоящий из членов кинетической и потенциальной энергии частиц. Эти вклады хорошо известны для разреженного газа [23, 27–29], но главный вопрос в том, чтобы они согласовались между собой при любой плотности системы.

Ассоциативная модель [10] служит дискретно-континуальной версией модели МРГ, в которой есть одновременный учет исключенного объема и колебательных движений молекул в связанном состоянии со своими соседями [69]. В ней вводятся эффективные движения ассоциатов по аналогии с движением в газовой фазе:

$$\begin{aligned}
 Q_f^i(r_i | k, \sigma) &= Q_f^i(r_i | k, \sigma)_{\text{tran}} Q_f^i(r_i | k, \sigma)_{\text{rot}} \times \\
 &\times Q_f^i(r_i | k, \sigma)_{\text{vib}},
 \end{aligned} \tag{5}$$

где символ (k, σ) отражает число узлов, занятых соседями k , и их конфигурацию σ относительно центральной частицы сорта i в узле f . Изменение состояния занятости любого из соседних узлов k, σ меняет потенциал, в котором движется центральная частица i , и соответственно меняются ее три типа эффективных движений. Описание моделей для сомножителей (5) приведены в работе [69].

При расчете поступательного движения $Q_f^i(r_i | k, \sigma)_{\text{tran}}$ учитывается размер ассоциата через число связанных соседей k , участвующий в данном движении вместе с центральной частицей (это отражается через сомножитель $(2\pi(1+k)mk_B T/h^2)^{3/2}$

вместо $(2\pi mk_B T/h^2)^{3/2}$), а также влияние конфигурации соседних частиц σ на свободный объем $v(\theta)$, доступный центральной частице. В работе [70] была предложена геометрическая (пирамидальная) схема учета влияния соседей на величину исключенного объема, которая приводит к многочастичному характеру величины доступного объема. В зависимости от способа расположения соседей средняя величина $v(\theta)$ выражается как $v(\theta) = \sum_{k, \sigma} b(k, \sigma) v(k, \sigma) \Lambda'_A(k, \sigma)$, где $b(k, \sigma)$ и $v(k, \sigma)$ – весовой фактор и величина доступного объема конфигурации (k, σ) , $\Lambda'_A(k, \sigma)$ – вероятность появления конфигурации (k, σ) , которая зависит от используемого приближения учета эффектов корреляции. В квазихимическом приближении (КХП) функции $\Lambda'_A(k) = [t_{AA}(k)]^k [t_{AV}(k)]^{z-k}$ выражаются через условные парные вероятности $t_{ij} = \theta_{ij}/\theta_i$, где θ_{ij} – вероятность нахождения двух частиц сорта i и j на соседних узлах. Это приводит к тому, что статсумма трансляционного движения ассоциата $Q_{\text{tran}}(v(k, \sigma))$ является многочастичным параметром модели МРГ [69, 70]. Аналогично вводится статсумма вращательного движения $Q_f^i(r_i | k, \sigma)_{\text{rot}}$ [69].

Расчет колебательного движения осуществляется на основе квазидимерной модели колебаний в связанном состоянии [69, 71]. Эта модель обобщает модель Ми для жидкой фазы [72] на случай произвольных плотностей флюида вплоть до пара. В квазидимерной модели первая частица димера представляет собой центральную частицу ассоциата, а вторая частица квазидимера относится ко всей первой координационной сфере (к.с.) со своими массами m_A , расположенными в неприводимой конфигурации (k, σ) . Из всех соседних узлов к.с. выделена одна частица А, которая формирует димер, относящийся при малых плотностях к $k = 1$. Остальные частицы к.с. $1 \leq k \leq z - 1$ изменяют эффективную массу димера по мере роста плотности (при $k = 0$ колебания отсутствуют, $k = z$ отвечает бездефектному твердому телу). Данная модель отражает локальное колебание центральной частицы в поле фиксированных соседей. В этой схеме эффективная масса димера запишется как [49, 69, 71]

$$(\mu_f^A(k, \sigma))^{-1} = (m_f^A)^{-1} + \left[m_{g(1)}^A + \sum_{\alpha^*} m_g^A(k, \sigma) \right]^{-1}, \tag{6}$$

где нижние индексы g указывают на положение соседей вокруг центрального узла f ; символ α^* означает, что указанный ближайший узел $g(1)$ исключен из полного перечня соседних конфигураций (k, σ) – он относится к димеру, соответствующему $k = 1$.

Аналогично строится механический модуль деформации для конфигурации $W_f^A(k, \sigma)$, составленной из вкладов от взаимодействий центральной частицы со всеми своими соседями $W_f^A(k, \sigma) = W_{fg(1)}^{AA} + \sum_{\alpha^*} W_{fg}^{AA}(k, \sigma)$, где справа каждое из слагаемых по всем парам связей представляет собой вторую производную от используемой потенциальной функции Ми ($n - m$) [49, 71].

Статсумма колебательного движения $Q_f^i(r_i | \sigma)_{\text{vib}}$ рассчитывается через частоту колебаний $\nu_f^i(k, \sigma)$ в квазидименной модели в виде

$$Q_A^{\text{vib}}(k, \sigma) = \left(2sh[\beta h \nu_f^i(k, \sigma)/2] \right)^{-\phi_f^A}, \quad (7)$$

$$\nu_f^i(k, \sigma) = \frac{1}{2\pi} \left(W_f^A(k, \sigma) / (d(\theta) \mu_f^A(k, \sigma)) \right)^{1/2},$$

где функция $\phi_f^A = 1 + 2(n_f^A - 1)/(z - 1)$ характеризует число колебательных степеней свободы молекулы i в узле f [73], а функция $d(\theta) = 1 + 2t_{AA}(\theta)$ представляет собой корректировочную функцию, описывающую переход от димера к объемной фазе в выражении для частоты колебаний (при использовании КХП она в первом приближении может быть заменена на $d(\theta) = 1 + 2k_A/z$), $t_{AA}(\theta)$ — условная вероятность нахождения частицы A рядом с другой частицей A .

По построению $Q_{\text{vib}}(k, \sigma)$ зависит от многочастичной конфигурации z соседей для каждой центральной частицы в группе связанных мономеров. Дополнительно учитывается влияние колебательного движения в связанных ассоциатах на среднее значение энергии взаимодействия с соседними частицами — учет ангармоничности колебаний [10], меняющих величину параметра решеточной структуры [49]. Исходный парный потенциал Ми или Леннард-Джонса (Л-Д) поразному для каждого кластера (k, σ) перенормируется к многочастичным параметрам $\epsilon_i(k, \sigma)$ [15]. Этот эффект одинаково важен как для малых плотностей, так и для больших, особенно по мере увеличения температуры. В общем случае в плотных фазах следует более детально учитывать природу колебательных движений, которые можно аппроксимировать через локальные и коллективные вклады [74], т.е. величина $\phi_f^A(k)$, выше отражающая только локальные степени свободы, должна модифицироваться с учетом коллективных колебаний.

Таким образом, все молекулярные параметры ассоциативной модели флюида при дискретно-континуальном описании фазы в МРГ являются многочастичными, учет которых невозможен без использования многочастичных КФ.

4. ПРОБЛЕМА РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ПАРОВО-ЖИДКОСТНОЙ СИСТЕМЫ С МНОГОЧАСТИЧНЫМИ ПОТЕНЦИАЛАМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Основной принцип работы статистической теории с многочастичными КФ состоит в том, что, если в равновесных или кинетических уравнениях справа появляются КФ более высокого порядка, чем размерность КФ слева, то для них необходимо построение новых дополнительных уравнений большей размерности [65, 75] (см. также [11, 13–15, 31, 66–69]). Данный принцип одинаково распространяется на континуальные и дискретные распределения частиц. Поэтому построенные многочастичные параметры ассоциативной модели флюида требуют применения методов расчета, обеспечивающих учет корреляции порядка k не меньше, чем порядок n для многочастичных молекулярных параметров МРГ. В противном случае при $k < n$ возможно рассогласование при описании ТФ разными методами.

На неоднозначность путей расчета энтропии S и, соответственно, свободной энергии ($F = U - TS$) через КФ давно указано в книге [11]. Суть в том, что исключение статистической суммы Q в методе КФ исключает возможность прямого расчета F по формуле $F = -k_B T \ln Q$. Это требует обходных путей расчета F и S на основе КФ. Оказалось, что ТФ разделяются на два типа: первые ТФ напрямую связаны с КФ, а вторые ТФ — через термодинамические связи или через полную функцию распределений, работа с которой невозможна в силу ее большой размерности. Поэтому в силу необходимости использования приближенных выражений для КФ задача расчета энтропии S и F становится неоднозначной.

Первый путь расчета энтропии S связан с использованием предварительного расчета внутренней энергии U или давления $P \equiv P_{\text{vir}}$ на основе парной КФ $g(r)$. Эти две функции напрямую связаны с КФ. Тогда, если известна зависимость парной КФ от температуры, то

$$\frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2} k_B T + \frac{2\pi N}{v} \int_0^\infty \epsilon(r) \frac{\partial g(r)}{\partial T} r^2 dr \quad \text{или}$$

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{k_B}{v} - \frac{2\pi}{3v^2} \int_0^\infty \epsilon(r) \frac{\partial g(r)}{\partial T} r^3 dr,$$

где $\epsilon(r)$ — потенциал Ми или Л-Д, v — удельный объем. После этого энтропия может быть подсчитана интегрированием одного из известных термодинамических соотношений:

$$T (\partial S / \partial T)_V = (\partial U / \partial T)_V \quad \text{или}$$

$$(\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V.$$

Второй путь основан на том, что энтропия может быть выражена только через самую старшую КФ θ_N , которая относится ко всей системе из N частиц [1, 76, 77]: $S = S_0 - k_B \langle \ln \theta_N(r_1 \dots r_N) \rangle$, где S_0 – энтропия идеального газа, а угловые скобки – усреднение по распределению Гиббса. Данная формула отражает все корреляции в системе. Для нее можно явно выразить все вклады корреляций с помощью так называемых “корреляционных потенциалов” [11]:

$$-k_B T \ln \theta_N(r_1, \dots, r_N) = \Psi_N(r_1, \dots, r_N) + \sum_{1 \leq i \leq N} \Psi_N(r_1, \dots, r_{i-1}, r_{i+1}, \dots, r_N) + \dots + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Psi_2(r_i, r_j) + \sum_{1 \leq i \leq N} \Psi_1(r_i),$$

где определены следующие связи:

$$\begin{aligned} \Psi_1(r) &= -k_B T \ln \theta_1(r_1), \\ \Psi_2(r_1, r_2) &= -k_B T \ln [\theta_2(r_1, r_2) / \theta_1(r_1)\theta_1(r_2)], \\ \Psi_3(r_1, r_2, r_3) &= -k_B T \ln [\theta_3(r_1, r_2, r_3) \theta_1(r_1)\theta_1(r_2) \times \\ &\times \theta_1(r_3) / (\theta_2(r_1, r_2)\theta_2(r_1, r_3)\theta_2(r_3, r_2))] \end{aligned}$$

и т.д. Вклады в энтропию идут от всех корреляций между разными группами частиц, что позволяет записать следующее выражение для расчета энтропии:

$$TS = TS_0 + N \sum_{2 \leq i \leq N} \frac{1}{i! v^{i-1}} \times \int \dots \int \Psi_i(r_1, \dots, 0) \theta_i(r_1, \dots, 0) dr_1 \dots dr_{i-1}. \quad (8)$$

В конкретных расчетах всегда приходится иметь дело с выбранным приближением по точности учета эффектов корреляции. Если ограничиться случаем однородной фазы, то выражение (8) для энтропии существенно упрощается, так как оно зависит только от парных корреляций

$$[11]: S = S_0 - \frac{2\pi k}{v} N \int_0^\infty g(r) \ln g(r) r^2 dr.$$

Точно также расчет свободной энергии F может быть выполнен через внутреннюю энергию (как обратная операция к получению величины U из $F: U = -T^2(\partial(F/T)/\partial T)_{V,N}$ либо через S , так как $S = -(\partial F/\partial T)_{V,N}$).

В силу приближенности используемых уравнений на парную КФ, получаемых из разных решений на молекулярные распределения, конечные значения ТФ по двум способам могут быть разными.

Следствие к [11]: указанная неоднозначность расчета функций S и F в [11] присуща всем другим корреляторам размерности больше двух. В литературе этот вопрос не обсуждался из-за сложности решений интегральных уравнений (ИУ) на молекулярные распределения.

Замечания к [11]: 1) не указана важная термодинамическая связь для поиска F через химпотенциал: $\mu = \partial F/\partial N_{T,V}$; 2) автор почему-то утверждает, что в уравнениях ББГКИ есть учет колебаний. Данное утверждение повторено также в [67], хотя в тексте раздела 3 [65] однозначно указано, что цепочка уравнений ББГКИ при малых плотностях переходит в уравнения для неидеальных газов Урселла–Майера, только более простым путем без сложных комбинаторных операций. (Выше подчеркнуто, что теория Урселла–Майера не включает в себя колебания.)

Анализ дискретных распределений молекул на основе КФ в МРГ проводится много проще, и здесь проблему неоднозначности расчета ТФ исследовать легче. В настоящее время получены первые оценки [12] по сравнению использования аналитических выражений для свободной энергии, которые построены в КХП на жесткой решетке, и при отказе от условия жесткости решетки. Сравнились величины F , полученные напрямую через КФ и через значения химпотенциала, полученного из КФ с помощью термодинамических связей. Эти сравнения показывают, что отличия в численных значениях F существуют, и степень их отклонения зависит от температуры, плотности и других молекулярных параметров модели. Если отказаться от учета исключенного объема и колебаний, то отличия невелики, если же учитывать специфику жидкого состояния, включая исключенный объем и колебаний, то даже для жесткой решетки отличия становятся большими. Этот пример показывает, что указанная ранее проблема неоднозначности расчета ТФ реально существует, и ею нельзя пренебрегать в теориях любых неидеальных систем.

Из данного факта следуют также вопросы по смежным ситуациям, в частности, проблема обоснования типа используемого потенциала или что означают эффективные парные потенциалы [66, 78, 79] (такие потенциалы получаются путем усреднений по многочастичным конфигурациям), и как размерность конфигураций, по которым проводится это усреднение, влияет на точность расчета S и F и соответственно поверхностного натяжения σ (как избытка свободной энергии на границе фаз). Выше отмечено, что энтропия определяется по максимальному числу частиц в системе, и это автоматически переносится на размерность ансамблей частиц в конкретных приближениях (от того, сколько частиц в ансамбле должно быть при данном учете корреляций, зависит расчет энтропии).

Другой вопрос – сохраняется ли известное равенство давлений $P_{vir} = P_{ther}$ в теории жидкости [65, 75], полученное в отсутствие учета колебаний, или при учете связанных состояний $P_{vir} \neq P_{ther}$. Для решения этого вопроса необходим

выход на двухмасштабные шкалы процесса усреднений.

Указанные проблемы возникли вследствие использования метода КФ, и они не обсуждались из-за сложности решения интегральных уравнений. Но их решение необходимо для дальнейшего развития теории конденсированных систем во всех агрегатных состояниях.

5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМ С УЧЕТОМ КОЛЕБАНИЙ

Сформулированная проблема расчета ТФ разупорядоченных систем с учетом колебаний компонентов имеет широкую область приложений: она относится не только к ассоциативной модели флюида, но и ко всем твердым разупорядоченным фазам и ко всем границам раздела в трехагрегатных системах. В данном разделе дана сводка существующих методов расчета равновесных характеристик и их ограничений, чтобы сформулировать пути построения выражений для корректных расчетов ТФ. Можно выделить следующие существующие методы: метод статической суммы, метод КФ, использование кинетической теории путем приравнивания скоростей элементарных стадий в противоположных направлениях, чтобы получить уравнения на равновесные распределения молекул, и численные методы статистики МК и МД.

Метод статсумм. Выше уже обсуждался метод статсумм [1, 14, 23, 28, 57]. Его основное ограничение заключается в сложности самой процедуры построения статсуммы, чтобы она явным образом отражала все необходимые особенности изучаемой системы. (Именно поэтому появились обходные пути для изучения ТФ: к ним относятся метод КФ [65–68] и так называемый метод “неравновесного потенциала” Ландау [80–85].) Для идеальных систем примеры статсумм приведены во всех учебниках [23, 28, 29, 71]. Для неидеальных газов этим методом построена теория Урселла–Майера [21–23, 27]. Метод может быть использован, как для непрерывного описания распределений частиц, так и для дискретных моделей [13, 57–62] с учетом и без учета парных эффектов корреляции.

Учет эффектов корреляции – одна из основных проблем использования метода статсумм. Следует указать на так называемый, “кластерный вариационный метод” (КВМ), который был предложен специально для расширения возможности учета эффектов корреляции [86–91]. До настоящего времени КВМ имеет ограниченную распространенность. Расчет данным методом резко усложняется с ростом размера кластера, который выбирается за “базисный”, и который ап-

роксимирует минимальный размер области, внутри которой учитываются все корреляции. Это позволяет использовать КВМ для корректного приближенного расчета ТФ, так как размер базисного кластера соответствует правилу расчета энтропии через максимальную КФ системы, согласно формуле (8). Этим методом недавно получены решения в модели Изинга во всем диапазоне плотностей и температур [92], которые с точностью 2% отличаются от точного решения Онсагера [93].

Метод КФ. Метод КФ имеет три версии: 1) исходная цепочка БГКИ [65, 66], 2) уравнение Орнштейна–Цернике и ИУ [66–68, 94–99], 3) кластерный подход [15, 63, 64, 79]. Отсутствие статсуммы не позволяет провести прямой расчет свободной энергии F . Но исключение этапа построения статсумм делает этот метод более гибким, что во многих случаях облегчает решение задачи на распределение частиц в пространстве. Поэтому он активно используется как в непрерывном (для ИУ), так и дискретном (для МРГ) описаниях пространственного распределения частиц. С помощью КФ развита вся современная теория жидкого состояния на базе ИУ. Важную роль в развитии теории ИУ сыграли работы Г.А. Мартынова [68, 94–99], который активно использовал их в решении многочисленных задач теории жидкого состояния.

Метод КФ в дискретной решеточной модели был введен С.В. Тябликовым и В.К. Федяниным [100–103] в традиционной версии при условии отделимости внутренних движений от конфигурационных состояний соседей [57–63]. Работа с КФ в дискретном варианте МРГ много проще, чем в теории ИУ, что позволило исследовать многие проблемы не доступные в теории ИУ. Было показано, что КФ и метод статсумм дают эквивалентные результаты для объемной фазы в приближении среднего поля (ПСП) и КХП.

Кластерный подход (КП) в методе КФ был предложен в работе [104] для МРГ как альтернативный подход к методу БГКИ. В его основе сравнительный анализ вероятностей многочастичных КФ, включающих в себя все соседние узлы в к.с. вокруг центральных узлов. Такая структура корреляторов отражает мгновенное состояние кластера, в котором все соседи *одновременно* действуют на центральную частицу, что необходимо для корректного описания кинетики в плотных фазах. КП изначально был ориентирован на описание микронеоднородных систем при любых плотностях в равновесии и в кинетике [15]. С его помощью была показана принципиальная роль эффектов корреляции во всех задачах кинетики от расчета скоростей отдельных стадий до диссипативных коэффициентов и флуктуационных потоков. На основе кластерного подхода была разра-

ботана теория расщепления молекул в сложных микрогетерогенных системах и микрогетерогенная гидродинамика [69], а также были исправлены основы термодинамики искривленных границ и дано описание малых систем [2]. КП допускает описание как дискретного [15], так и континуального распределения молекул [2, 79]. Этот метод позволил расширить учет эффектов парных корреляций на произвольные типы неоднородных систем [15, 105].

Использование кинетической теории для получения равновесных распределений. Равновесные распределения получаются в ходе приравнивания скоростей элементарных стадий в прямом и обратном направлениях для каждой обратимой стадии любого многостадийного процесса. Данный путь может быть реализован только при наличии самосогласованности уравнений. Самый распространенный пример – уравнения для кинетики и равновесия в законе действующих масс. (Гульдберг и Вааге сначала сформулировали закон действующих масс для кинетики и через пять лет – для равновесия [9, 106].)

Другой хорошо известный пример – уравнение изотермы Ленгмюра [107], которое было получено автором из приравнивания скоростей адсорбции и десорбции. Этот же путь использован и для получения уравнения Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) в полислоистой адсорбции [108]. Этот же принцип был основным в работах М.И. Темкина [109–111].

Принцип самосогласованности был реализован в КП – он заложен в основе его процедур усреднений [104]. С его помощью был получен принципиальный результат: условие самосогласования не реализуется во всех приближениях, в которых отсутствует учет эффектов корреляции ближнего порядка [2, 15, 104, 112], т.е. когда есть только унарные КФ.

Данный подход не является активно обсуждаемым в литературе. Это связано со сложностью построения кинетических уравнений и выражений для элементарных стадий многостадийных процессов в конденсированных фазах. Поэтому разработка в последнее время единого подхода для самосогласованного описания трехагрегатных систем в равновесии и кинетике открывает такую возможность [2, 15, 69, 104, 112]. Более того требование самосогласованности равновесных моделей с кинетическими по своей сути является приоритетным в силу естественной необходимости перехода к равновесию через релаксационный этап эволюции любой изучаемой системы.

Численные методы статфизики. Сегодня методы МК и МД – распространенные методы статистической физики для расчета ТФ многих систем. По своей сути, оба метода не оперируют напрямую со статистическими суммами, а работают с

пространственными распределениями молекул. Поэтому они, в известной мере, аналогичны методу КФ и отличаются от него способом генерации распределений молекул в пространстве и последующими процедурами усреднений. В методе МД разыгрывают траектории смещений всех частиц системы по ньютоновским траекториям, а в методе МК случайным образом перебирается координатное пространство многократных интегралов (3). В принципе, предлагались варианты алгоритмов МК [113, 114], в которых напрямую строились энергетические распределения, через которые выходят на расчет свободной энергии, но они не получили широкого распространения из-за большой затраты времени (тем более в них нет учета колебаний, см. последние версии МК [115, 116]). Современные алгоритмы в обоих методах подстраивались под существовавшие в то время решения теории неидеальных газов и жидкости в суперпозиционном приближении [11, 66, 95, 96]. Как следует из анализа состояния всех существующих подходов статфизики, ни один из методов не позволяет проводить расчет ТФ с учетом колебаний неупорядоченных систем, поэтому и численные алгоритмы методов МК и МД также должны контролироваться и адаптироваться к усреднениям, в которых разделяются шкалы смещений и колебаний.

Более того, существующие пособия по расчетам методами МД сконструированы на основе информации о процедурах усреднения прошлого века (см. например, [117]), в которых не отражены принципиальные результаты термодинамики по необходимости учета времен релаксаций процессов переноса импульса и массы [2], что делает их заведомо непригодными для расчета величин поверхностного натяжения. Такое же некорректное отношение дается к процедурам расчета свободной энергии, а для расчета химического потенциала вообще не нашлось никаких процедур усреднений [117].

Тот факт, что стохастические методы расчета не имеют явного преимущества перед методом КФ продемонстрировано в [69] на разных примерах сравнения с методом МД, причем имеется ряд систем, которые недоступны для описания в методе МД, но решаемые методом КФ в МРГ. (Например, это относится к расчету фазовой диаграммы аргона на втором монослое CdCl_2 , расчет критического размера МСМ-41, при котором начинается конденсация, и к расчету тангенциальной компоненты коэффициента теплопроводности.)

Необходимые условия для метода расчета ТФ с учетом колебаний. Для выполнения расчетов по ассоциативной модели флюида и для других неупорядоченных систем в трехагрегатных состояниях необходимы: 1) возможность описания эф-

фективного многочастичного потенциала (с КФ размерности больше двух), 2) самосогласование построенных выражений для равновесного распределения с кинетическими уравнениями. Перечисленные выше существующие методы показывают, что нет такого известного метода, поэтому была необходима его формулировка.

Метод модельной свободной энергии. Чтобы обойти указанные выше проблемы расчета ТФ, воспользуемся априорным построением выражения для свободной энергии F_{mod} через КФ, которые необходимы для описания молекулярных свойств системы. Этот новый путь был предложен в [10] на примере для парных КФ в КХП. Использование концепции модельной свободной энергии F_{mod} , основанной на КФ, исключает сложные комбинаторные построения сомножителей в статсуммах. Общий подход с использованием КФ произвольной размерности отличает его от предыдущих подходов, в которых использовались КФ первого порядка. Среди них хорошо известный так называемый “неравновесный потенциал” Ландау [80–83], в котором учитываются деформационные смещения и разные виды потенциалов, а также вариационный принцип Боголюбова [65], использованный в теории ангармонических кристаллов [51, 52]. Указанные подходы были ориентированы на ПСП, полностью пренебрегающего эффектами корреляции. (Выше отмечено, что использование ПСП нарушает условие самосогласованности.)

Отметим, что работа с выражениями для свободной энергии также проводится в методе возмущения для теории ИУ (см., например, [66]). Однако в теориях ИУ возмущения проводятся по варьированию вида межчастичного потенциала, а не по конфигурациям частиц в пространстве. Реперным состоянием флюида является система с твердыми сферами. В такой системе нет и не может быть никаких связанных состояний. Возмущения включают в себя только поправки к потенциальным взаимодействиям, как в теории неидеальных газов Урселла–Майера. Поэтому связанные состояния не могут появиться в результате включения притягивающих ветвей потенциала. Соответственно, не могут появиться колебания и ангармонизм.

Предложенный вариант расчета ТФ с помощью модельной свободной энергии отражает указанные выше необходимые условия для метода расчета ТФ с учетом колебаний, если используется следующее построение F_{mod} – выражение для модельной свободной энергии должно иметь следующую структуру:

$$F_{\text{mod}} = U_{\text{mod}} - TS_{\text{mod}} = U_{\text{mod}}^{\text{pot}} + U_{\text{mod}}^{\text{kin}} - TS_{\text{mod}}, \quad (9)$$

где $U_{\text{mod}}^{\text{pot}}$ допускает любой вид потенциальных функций, включая многочастичные вклады, слагаемое $U_{\text{mod}}^{\text{kin}}$ для кинетического вклада внутренней энергии строится на основе КП, обеспечивающего условие самосогласованности, и S_{mod} – модельная энтропия, которая рассчитывается на основе КВМ. В этом случае выражения для химпотенциала ($\mu = \partial F_{\text{mod}} / \partial N_{|T,V}$) и давления ($P = -\partial F_{\text{mod}} / \partial V_{|T,N}$) должны быть применимы как в неравновесных условиях, когда эволюция КФ описывается кинетическими уравнениями [2, 15, 69, 112], переходящим в уравнения для равновесия при выполнении принципа самосогласованности, так и в состоянии равновесия.

Приведем выражение для F_{mod} в ассоциированной модели флюида при учете непрямых корреляций, которые соответствуют КФ размера $K_1 = 1 + z$. Этот размер является размером минимального базисного кластера, отвечающего условию самосогласованности в КП. Модельная свободная энергия выражается через полную совокупность всех КФ $\theta_i(k, \sigma)$. Выражение для F_{mod} , нормированное на один узел системы, запишется как

$$F_{\text{mod}} = \sum_{i=A}^V [\theta_i(v_i(ef) + kT \ln \theta_i)] + U_{\text{mod}}^{\text{pot}} - TS_{\text{con}}. \quad (10)$$

Первое слагаемое $v_i(ef)$ описывает эффективный кинетический вклад частицы i в свободную энергию:

$$v_i(ef) = \sum_k \sum_{\sigma} v_i(k, \sigma) b(k, \sigma) \theta_i(k, \sigma),$$

где $v_i(k, \sigma) = -k_B T \ln(Q_i(k, \sigma))$ определено в (5), $b(k, \sigma)$ – статвес конфигурации (k, σ) , $\sum_{\sigma} b(k, \sigma) = C_z^k$; $U_{\text{mod}}^{\text{pot}} = -\sum_i \sum_k \sum_{\sigma} \varepsilon_i(k, \sigma) b_z^{k, \sigma} \theta_i(k, \sigma)$ включает в себя многочастичные энергетические вклады $\varepsilon_i(k, \sigma)$ [15]. Вероятности многочастичных конфигураций $\theta_i(k, \sigma)$ рассчитываются в КВМ.

Выражение для энтропии соответствует структуре (8): отделено слагаемое $kT \ln \theta_i$, описывающее одночастичный вклад S_i в энтропию $S = S_1 + S_{\text{con}}$, слагаемое S_{con} для конфигурационной энтропии оставлено в общем виде в соответствии с аналогом (8) для КВМ в МРГ [92]. Выражение S_{con} является функцией полной совокупности всех КФ $\theta_i(k, \sigma)$ и включает в себя все возможные группы корреляций между частицами для заданного размера базисного кластера равного K_1 . В отсутствие взаимодействия между частицами $S_{\text{con}} = 0$.

Для практической работы в КВМ от выражения (8) переходят к другим переменным (см. [92]), которые дают более эффективную процедуру

ру расчета энтропии. В данном случае минимизация (10) по всем КФ $\theta_i(k, \sigma)$ с учетом их нормировочных связей: от $\theta_{f_1 \dots f_{n-1}}^{i_1 \dots i_{n-1}} = \sum_{i_n} \theta_{f_1 \dots f_{n-1} f_n}^{i_1 \dots i_{n-1} i_n}$ до $\sum_{i_2} \theta_{f_1 f_2}^{i_1 i_2} = \theta_{f_1}^{i_1}$ и $\sum_{i_1} \theta_{f_1}^{i_1} = 1$, здесь n – размер базисного кластера, заменяется на минимизацию F_{mod} по новым переменным.

Уравнение (10) дает аналогичный вид модельной свободной энергии F_{mod} (9) при промежуточных размерностях учета эффектов корреляции от 3 до K_1 , которые более точные, чем КХП. В работе [10] рассмотрено построение F_{mod} с учетом парных корреляции в КХП и альтернативные способы расчета F (см. Приложение).

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Существующие статистические теории неидеального газа и жидкости не учитывают колебательные движения связанных групп частиц. Это потребовало обобщения КП для учета колебательных движений молекул в связанных состояниях (в ассоциатах) для паро-жидкостных систем. С учетом возможности применения нового подхода для описания колебаний в неупорядоченных твердых телах, можно сделать вывод о разработке общего подхода для трехагрегатных систем.

Традиционное использование метода КФ приводит к неоднозначности расчета ТФ энтропии, свободной энергии и, следовательно, к расчету поверхностного натяжения сосуществующих фаз. Концепция модельной свободной энергии F_{mod} позволяет решить проблемы неоднозначного расчета ТФ, если совмещаются учет любых КФ высокой размерности, необходимых для решения данной задачи, и принцип самосогласованности. В конечном итоге, расчет ТФ будет определяться точностью получаемых решений.

Важное достоинство новой ассоциативной модели – возможность учета влияния межмолекулярного взаимодействия на частоты межчастичных колебаний. Такая характеристика важна для расчета скоростей элементарных реакций в жидких фазах в зависимости от концентраций компонентов. В перспективе можно обсуждать и взаимное влияние внутренних и межмолекулярных колебаний в ассоциированных растворах. Данный подход может быть переформулирован на смеси компонентов и на описание границ раздела фаз в трехагрегатных системах. Для границ раздела фаз это исключает так называемые метастабильные состояния в теории конденсации и ее аналогов в разных агрегатных состояниях, а также разделяет понятия полного фазового равновесия и механического равновесия любого текущего механически устойчивого состояния твердого тела.

Новый подход в теории физико-химических процессов приводит к необходимости пересмотра существующих молекулярных теорий и алгоритмов стохастических методов моделирования, что должно повысить точность математического моделирования и позволит прогнозировать изучаемые процессы.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (№ 44.2).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Для перехода к уравнениям [10] следует положить $\theta_i(k, \sigma) = \theta_i C_z^k \Lambda'_A(k)$. В рамках КХП для ассоциативной модели имеем два варианта расчета ТФ [10]: основе КП с последующим использованием термодинамических связей или используя концепцию F_{mod} . Во втором случае нужно минимизировать выражение типа (10) по искомым унарным и парным КФ: $\partial F_{\text{mod}} / \partial \theta_A = 0$ и $\partial F_{\text{mod}} / \partial \theta_{AA}(k) = 0$. Это приводит к новым уравнениям на унарные и парные КФ, отличающихся от аналогичных уравнений для унарных и парных КФ [10, 64], полученными в КП за счет дополнительных вкладов от функций $\partial \Lambda_i(k) / \partial \theta_A$ и $\partial \Lambda_i(k) / \partial \theta_{AA}(k)$. Совмещение этих дополнительных членов с условием самосогласования требует проверки.

В первом варианте расчета на основе КП для бинарной системы $A + B$ получаются уравнения типа (17) из [10], имеющие вид

$$\begin{aligned} \theta_n^B = \theta_A \sum_{k=0}^{z-n} C_{z-n}^k \exp(-\beta v(n+k)) \times \\ \times \exp[-\beta(n+k)\epsilon_{AA}(n+k)] \times \\ \times [t_{AA}(n+k)]^k [t_{AB}(n+k)]^{z-n-k}. \end{aligned} \quad (\text{П1})$$

Слева находится коррелятор с центральной частицей B и n соседними частицами A общей размерности $(1+n)$, а справа парные корреляторы, зависящие от числа соседей n частиц A в первой к.с. Символ $v(n) = \mu_A(n) - \mu_B(n)$ означает разность между химпотенциалами частиц A и B с учетом вкладов внутренних статсумм для n соседей A [10, 64].

Начинается цепочка уравнений (П1) с величины $n = 0$ – локальная изотерма. Для нее $\theta_0^B = \theta_B = 1 - \theta_A$. Это дает

$$\begin{aligned} \theta_B = \theta_A \sum_{k=0}^z C_z^k \exp(-\beta v(k)) \times \\ \times \exp[-\beta(k)\epsilon_{AA}(k)] [t_{AA}(k)]^k [t_{AB}(k)]^{z-k}, \end{aligned} \quad (\text{П2})$$

здесь справа присутствуют все парные функции с разным числом соседей A . Сохраним для иден-

точности записи все функции с их индексами – не будем выносить за сумму величину $\exp(-\beta v(0))$, которую обычно выносят за знак суммы, и учтем $t_{AB}(k) = 1 - t_{AA}(k)$.

Первая парная функция появляется для $n = 1$, здесь $\theta_1^B(1) = \theta_{BA}(1) = \theta_{fg}^{BA}(1) = \theta_{Bfg}^{BA}(1)$. Нижние индексы фиксируют номера узлов fg , на которых находятся частицы (верхние индексы BA).

$$\theta_1^B = \theta_A \sum_{k=0}^{z-1} C_{z-1}^k \exp(-\beta v(1+k)) \times \exp[-\beta(1+k)\epsilon_{AA}(1+k)] \times [t_{AA}(1+k)]^k [t_{AB}(1+k)]^{z-1-k}. \quad (П3)$$

В сумме справа в (П3) отсутствует вклад от слагаемого для частицы A , окруженной только частицами B . Сумма (П3) начинается с вклада от одной соседней частицы A и содержит все другие парные функции до z соседей A включительно. Данное уравнение можно считать уравнением на функцию $t_{AA}(1)$ из первого слагаемого суммы справа.

Для замыкания уравнения нужно определить, как действовать с корреляторами слева:

$\theta_{Bfg}^{BA}(1) = \theta_{gf}^{AB}(av)$, т.к. запись корреляторов определена от центра f к соседу g , а относительно состояния узла g в данной системе ничего не определено, т.к. по его соседям проведено полное усреднение. Поэтому единственным способом определения состояния данного узла является использование его среднего значения.

Тот же принцип продолжается дальше для всех соседей, $n \geq 2$ – имеем уравнения (П1). Правая часть (П1) имеет формально тот же вид – в нем уменьшается число слагаемых с разными числами соседей, и акцент внимания переносится на левую часть.

В общем случае получается, что $\theta_n^B(n) = \theta_{BAA\dots A_n}(n) = \theta_{fg_1g_2\dots g_n}^{BAA\dots A_n}(n)$ – это дает связь типа $t_{fg_1}^{BA}(n) = \theta_{g_1}^A t_{g_1f}^{AB}(av) / \theta_f^B$ для любого n или $\theta_n^B(n) = [\theta_{g_1}^A t_{g_1f}^{AB}(av)]^n / (\theta_f^B)^{n-1}$. И так далее, до последнего уравнения цепочки $n = z$. Всего имеем z уравнений на z неизвестных парных функций.

Уравнения на основе КП удовлетворяют принципу самосогласованности, но для расчета величины свободной энергии F нужно использовать термодинамические связи. Решение замкнутой системы уравнений (П1)–(П3) определяет химический потенциал, который используется для нахождения F по термодинамическим связям $F = F(\mu)$:

$$F(\theta, v) = F(\theta_0, v_0) + \int_{F(\theta_0, v_0)}^{F(\theta, v)} dF = F(\theta_0, v_0) + \int_C \left(\frac{\partial F}{\partial \theta|_v} d\theta + \frac{\partial F}{\partial v|_\theta} dv \right) = F(\theta_0, v_0) + \int_C \mu(\theta, v) d\theta - P(\theta, v) dv, \quad (П4)$$

где первый член необходим в силу произвольности точки отсчета ТФ, символ C означает незамкнутый контур $C(\theta, v)$ от начальной (θ_0, v_0) до конечной (θ, v) точки криволинейного интеграла; здесь $v = V/M$ – объем элементарной ячейки в МРГ, символом P обозначено P_{GD} – давление из уравнения Гиббса–Дюгема $dP_{GD} = \theta_A d\mu/v$.

Путь интегрирования может быть выражен из дифференциального уравнения Гиббса–Дюгема в следующем виде [12]

$$\frac{dv}{d\theta_A} = \frac{\theta_A(\partial\mu/\partial\theta_A)|_v - v(\partial P/\partial\theta_A)|_v}{-\theta_A(\partial\mu/\partial v)|_{\theta_A} + v(\partial P/\partial v)|_{\theta_A}}, \quad (П5)$$

что определяет концентрационную зависимость объема ячейки от плотности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
2. Товбин Ю.К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 408 с. (*Tovbin Yu.K., Small Systems and Fundamentals of Thermodynamics*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2019).
3. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 483.
4. Товбин Ю.К. // Там же. 2020. Т. 94. № 8. С. 1131.
5. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С. // Там же. 2020. Т. 94. Т. 94. № 12. С. 1889.
6. Товбин Ю.К. // Там же. 2021. Т. 95. № 4. С. 655.
7. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.
8. Жданов Г.С. Физика твердого тела. М.: Изд. МГУ, 1961. 502 с.
9. Киреев В.А. Курс физической химии. М.: Химия, 1975. 776 с.
10. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 9. С. 1304.
11. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. М.: ГИФМЛ, 1961. 280 с.
12. Товбин Ю.К., Вотяков Е.В. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 11. С. 1304.
13. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. (Hill T.L. *Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications*. N.Y.: McGraw–Hill Book Comp.Inc., 1956.)
14. Хуанг К. Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с. (Huang K. *Statistical Mechanics*. New York–London: Wiley, 1966)

15. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с. (Tovbin Yu.K. Theory of Physical Chemistry Processes at a Gas–Solid Surface Processes. Boca Raton, FL: CRC Press, 1991.)
16. *Eucken A., Hauck F.* // *Z. Phys. Chem. A.* V. 134. S. 161. 1928.
17. *Мелвин-Хьюз Е.А.* Физическая химия, М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Кн. 2. С. 657. (*Moelwyn-Hughes E.A.* Physical Chemistry. Pergamon Press. London-New York-Paris. 1961)
18. *Frenkel J.* // *J. Chem. Phys.* 1939. V. 7. P. 200.
19. *Band W.* // *Ibid.* 1939. V. 7. P. 324.
20. *Band W.* // *Ibid.* 1939. V. 7. P. 927.
21. *Ursell H. D.* // *Proc. Cambr. Phil. Soc.* 1927. V. 23. P. 685.
22. *Mayer J.E.* // *J. Chem. Phys.* 1937. V. 5. P. 67.
23. *Майер Дж., Геннерт-Майер М.* Статистическая механика. М.: Мир, 1980. (Mayer J.E., Mayer M.G., Statistical Mechanics, New York, 1940.)
24. *Hill T.L.* // *J. Chem. Phys.* 1955. V. 23. P. 617.
25. *Stogryn D.E., Hirschfelder J.O.* // *J. Chem. Phys.* 1959. **31**, 1531.
26. *Семенов А.М., Шпильрайн Э.Э.* // Уравнения состояния газов и жидкостей / Редактор И.И. Новиков. М.: Наука, 1975. С. 77.
27. *Гирифельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с. 3. J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss and R. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids. New York: John Wiley and Sons, Inc, 1954.
28. *Кубо Р.* Статистическая механика. М.: Мир, 1967. 452 с. (Kubo R., Statistical Mechanics. Amsterdam: North-Holland Publ. Comp. 1965.)
29. *Шиллинг Г.* Статистическая физика в примерах. М.: Мир, 1976. 432 с.
30. *Коган М.Н.* Динамика разреженного газа. М.: Наука, 1967. 440 с.
31. *Климонтович Ю.Л.* Статистическая физика. М.: Наука, 1982. 610 с.
32. *Ferziger J.H., Kaper H.G.* Mathematical Theory of Transport Processes in Gases. Amsterdam-London: North-Holland publishing Company, 1972.
33. *Лушиников А.А., Загайнов В.А., Любовцева Ю.С.* // *Журн. физ. химии.* 2018. Т. 92. № 3. С. 501.
34. *Jager G.* // *Wien. Ber.* 1896. V. 105. S. 15.
35. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей, М.–Л., 1945. 594 с.
36. *Lennard-Jones J.E., Devonshire A.F.* // *Proc. Roy. Soc.* 1939. V. 169A. P. 317.
37. *Сырников Ю.П.* // *Физика многочастичных систем.* Киев: Наукова думка, 1987. Вып. 11. С. 83.
38. *Сырников Ю.П.* // *Межвуз. сб. науч. тр. “Растворы – электролитные системы”*, Иваново, 1988. С. 10.
39. *Заславский Г.М.* Стохастичность динамических систем. М.: Наука, 1984. 271 с.
40. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Механика. Т. 1. М.: Наука, 1965.
41. *Лихтенберг А., Либерман М.* Регулярная и стохастическая динамика. М.: Мир., 1984. 528 с.
42. *Борн М., Кунь Х.* Динамическая теория кристаллических структур. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
43. *Лейбфрид Г.* Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.–Л.: ГИФМЛ, 1963. 313 с.
44. *Жирифалько Л.* Статистическая теория твердого тела. М.: Мир, 1975. 382 с. (L.A. Girifalco Statistical Physics of Materials / Jonh Wiley and Sons, New York–London–Sidney–Toronto. 1973)
45. *Хир К.* Статистическая механика, кинетическая теория и стохастические процессы. М.: Мир, 1976. 600 с.
46. *Дин П.* // *Вычислительные методы в теории твердого тела.* М.: Мир, 1975. С. 209. [Dean P., Rev. Mod. Phys. 1972. V. 44. P. 127.]
47. *Герцберг Г.* Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. 648 с.
48. *Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И.* Колебания молекул. М.: Наука, 1972. 700 с.
49. *Товбин Ю.К.* // *Журн. физ. химии.* 2013. Т. 87. № 7. С. 1097.
50. *Лейбфрид Г., Людвиг В.* Теория ангармонических эффектов в кристаллах. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 231 с.
51. *Плакида Н.М.* // *Статистическая физика и квантовая теория поля.* М.: Наука, 1973. С. 238.
52. *Базаров И.П.* Статистическая теория кристаллического состояния. М.: Изд-во МГУ, 1972. 118 с.
53. *Методы Монте-Карло в статистической физике /* Под ред. К.М. Биндера. М.: Мир, 1982. 400 с.
54. *Heino P.* // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. P. 144 302.
55. *Turney J.E., Landry E.S., McGaughey A.J.H., Amon C.H.* // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 79. P. 064301.
56. *Белащенко Д.К., Сиренко А.Н., Тытик Д.Л.* // *Российские нанотехнологии.* 2009. Т. 4. № 9–10. С. 64.
57. *Фаулер Р., Гуггенгейм Э.* Статистическая термодинамика, М.: Изд-во иностр. лит., 1949.
58. *Guggenheim E.A.* Mixtures: The Theory of the Equilibrium Properties of Some Simple Classes of Mixtures Solutions and Alloys. Oxford: Clarendon Press, 1952. 271 p.
59. *Кривоглаз А.Н., Смирнов А.А.* Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958. 388 с.
60. *Пригожин И.Р.* Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия, 1990. 359 с. (Prigogine I.P. The Molecular Theory of Solutions. Interscience Publishers Inc., Amsterdam, New York, 1957).
61. *Хачатурян А.Г.* Теория фазовых переходов и структура твердых тел. М.: Наука, 1974. 384 с.
62. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1982, 334 с.
63. *Товбин Ю.К.* // *Журн. физ. химии.* 1998. Т. 72. № 5. С. 775.
64. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2019. Т. 93. № 4. С. 485.
65. *Боголюбов Н.Н.* Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946. 119 с.

66. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1979. (*Croxton C.A.* Liquid State Physics — A Statistical Mechanical Introduction. Cambridge University Press. Cambridge. 1974.)
67. *Квасников И.А.* Термодинамика и статистическая физика. Т. 2: Теория равновесных систем: Статистическая физика: Учебное пособие. Изд. 2-е, сущ. перераб. и доп. М.: Едиториал УРСС, 2002. 432 с.
68. *Мартынов Г.А.* Классическая статистическая физика. Теория жидкостей. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 326 с.
69. *Товбин Ю.К.* Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с. (*Tovbin Yu.K.* Molecular Theory of Adsorption in Porous Solids. Boca Raton, FL: CRC Press, 2017.)
70. *Товбин Ю.К., Сенявин М.М., Жидкова Л.К.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 304.
71. *Товбин Ю.К.* // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 1. С. 83.
72. *Мелвин-Хьюз Е.А.* Физическая химия, М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Кн. 1.
73. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 10. С. 1666.
74. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2014. Т. 88. № 7–8. С. 1266.
75. *Уленбек Дж., Форд Дж.* Лекции по статистической механике. М.: Мир, 1965. 308 с.
76. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Статистическая физика. Т. 5. М.: Наука, 1964. 568 с.
77. *Климонтович Ю.Л.* Турбулентное движение и структура хаоса. М.: Наука, 1990. 318 с.
78. *Займан Дж.* Модели беспорядка. М.: Мир, 1972. 592 с.
79. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 12. С. 2140.
80. *Ландау Л.Д.* // Собрание научных трудов. Том 1. М.: Наука, 1969. С. 97.
81. *Ландау Л.Д.* // Собрание научных трудов. Том 1. М.: Наука, 1969. С. 123.
82. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* // Собрание научных трудов. Том 1. М.: Наука, 1969. С. 128.
83. *Ландау Л.Д.* // Собрание научных трудов. Том 1. М.: Наука, 1969. С. 234.
84. *Гуфан Ю.М.* Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1982. 304 с.
85. *Толедано Ж.-К., Толедано П.* Теория Ландау фазовых переходов. М.: Мир, 1994. 462 с.
86. *Kikuchi R.* // Phys. Rev. 1951. V. 81. P. 988.
87. Theory and Applications of the Cluster Variation and Path Probability Methods /Eds. J.L. Moran-Lopez and J.M. Sanchez/ New York and London: Plenum Press, 1996. 420 p.
88. *Nijmans J., de Bour J.* // Physica. 1955. V. 21. P. 471.
89. *Хониг Дж.* // Межфазная граница газ–твердое тело. М.: Мир, 1970. С. 316.
90. *Mohri T., Morita T., Kiyokane N., Ishii N.* // J. Phase Equilibria and Diffusion. 2009. V. 30. No. 5. P. 553.
91. *Yamada Y., Mohri T.* // Materials Transactions. 2016. V. 57. № 4. P. 481.
92. *Вотьяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 3. С. 339.
93. *Onsager L.* // Phys Rev. 1944. V. 65. P. 117.
94. *Martynov G.A., Salem R.R.* Electrical Double Layer at a Metal-Dilute Electrolyte Solution Interface/ Lecture Notes in Chemistry 33. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1983. 170 p.
95. *Martynov G.A.* Fundamental Theory of Liquids: Method of Distribution Functions. Bristol: A. Hilger, 1992.
96. *Martynov G.A.* Classical Statistical Mechanics (Fundamental Theories of Physics. V. 89). Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1997.
97. *Мартынов Г.А.* // УФН. 1996. Т. 166. С. 1105.
98. *Мартынов Г.А.* // Теоретическая и математическая физика. 2004. Т. 139. № 2. С. 307.
99. *Мартынов Г.А.* // Теплофизика высоких температур. 2018. Т. 56. № 3. С. 353.
100. *Тябликов С.В., Федянин В.К.* // Физика металлов и металловедение. 1967. Т. 23. С. 193.
101. *Тябликов С.В., Федянин В.К.* // Там же. 1968. Т. 26. № 4. С. 589.
102. *Федянин В.К.* Метод корреляционных функций в модели Изинга. Тарту: Тарт. универ. 1971. 71 стр.
103. *Федянин В.К.* // Статистическая физика и квантовая теория поля. М.: Наука, 1973. С. 238.
104. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 2. С. 284.
105. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1992. Т. 66. С. 1395.
106. *Еремин Е.Н.* Основы химической кинетики. М.: Высш. школа, 1976. 374 с.
107. *Langmuir I.* // J. Amer. Chem. Soc. 1916. V. 38. P. 2217.
108. *Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 309.
109. *Темкин М.И.* // Журн. физ. химии. 1938. Т. 11. С. 169.
110. *Темкин М.И.* // Там же. 1941. Т. 15. № 3. С. 296.
111. *Темкин М.И.* // Там же. 1950. Т. 23. С. 169.
112. *Tovbin Yu.K.* // Progress in Surface Sci. 1990. V. 34. P. 1–236.
113. *Зряков И.Н., Болотин Н.К.* // Теплофизика высоких температур. 1976. Т. 14. № 1. С. 63.
114. *Замалин В.М., Норман Г.Э., Филинов В.С.* Метод Монте-Карло в статистической термодинамике. М.: Наука, 1977.
115. *Шевкунов С.В.* // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. С. 561.
116. *Шевкунов С.В.* // Там же. 2019. Т. 81. № 3. С. 382.
117. *Abraham M.J., van der Spoel D., Lindahl E., Hess B., and the GROMACS Development Team, GRO-MACS User Manual version 2018, www.gromacs.org (2018).*