

УДК 536.758

И. И. Наркевич, проф., д-р физ.-мат. наук;
 Е. В. Фарафонтова, ассист., канд. физ.-мат. наук
 (БГТУ, г. Минск)

ПОЛНАЯ СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ ДЛЯ РАСЧЕТА СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ СИСТЕМЫ С УЧЕТОМ НЕОДНОРОДНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛ В МИКРОЯЧЕЙКАХ МЕТОДА УСЛОВНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ

Для расчета свободной энергии молекулярной системы с помощью ранее полученного статистического выражения

$$F = -kT \ln Z = -kT \ln \int \exp \left\{ -\beta \left[\sum_{i=1}^M \epsilon_i + \sum_{i,j=1}^M \phi_{ij} \right] \right\} \prod_{i=1}^M \rho_i \, d\mathbf{r}_i \quad (1)$$

нужно численным методом рассчитать энтропийный параметр A . Он интегральным образом выражается через потенциалы средних сил, которые находятся в результате численного решения системы интегральных уравнений вида:

$$\exp \left\{ -\beta \left[\sum_{i=1}^M \epsilon_i + \sum_{i,j=1}^M \phi_{ij} \right] \right\} \rho_i = \int \exp \left\{ -\beta \left[\sum_{i=1}^M \epsilon_i + \sum_{i,j=1}^M \phi_{ij} \right] \right\} \rho_j \, d\mathbf{r}_j \quad (2)$$

При численном решении (2) и последующем расчете параметра A нужно рассчитывать энергию взаимодействия выделенной молекулы в микроячейке ω_i или ω_j со всеми другими молекулами системы, статистически распределенными в остальных $M - 1$ микроячейках модифицированного (за счет вакантных микроячеек) метода условных распределений ($M = V/\omega$, ω – объем микроячейки).

Для сокращения компьютерного времени расчета этой энергии используем потенциалы ϕ_m средних сил только для первых ($m = 1$) и вторых ($m = 2$) координационных сфер, а для третьих ($m = 3$) и четвертых ($m = 4$) соседей используем средние потенциалы $\bar{\phi}_m$, которые рассчитываются аналитически с учетом неоднородностей в распределении молекул в микроячейках. Потенциал $\phi(x)$, определяющий вклад всех остальных молекул ($m > 5$) рассчитаем, как и ранее, аналитически с помощью принципа суперпозиции, предполагая, что эти молекулы образуют сплошную среду с однородным распределением за пределами сферической полости радиуса b . В результате полный потенциал $\bar{\phi}_i$ в точке расположения выделенной молекулы в микроячейке ω_i будет рассчитываться по следующей формуле:

$$\bar{\phi}_i = \sum_{j \in \omega_i} \phi_{ij} + \sum_{c \in \omega_i} \bar{\phi}_{ic} + \sum_{c \in \omega_i} \bar{\phi}_{ic} + \sum_{c \in \omega_i} \bar{\phi}_{ic} \quad (3)$$