

Г. С. БОКУН, В. С. ВИХРЕНКО, И. И. НАРКЕВИЧ, Л. А. РОТТ

## МЕТОД ПОТЕНЦИАЛОВ СРЕДНИХ СИЛ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ БИНАРНЫХ СИСТЕМ

(Представлено академиком АН БССР М. А. Ельяшевичем)

Эффективность предложенного метода потенциалов средних сил при замыкании бесконечной цепочки уравнений, определяющей коррелятивные функции условных распределений, была показана в работах (1) на примере построения термодинамики молекулярной системы с центральным межчастичным взаимодействием.

Представляет несомненный интерес обобщение данного метода на многокомпонентные и, в частности, бинарные смеси, тем более, что такое обобщение не является тривиальным и сопряжено с преодолением трудностей принципиального характера.

Запишем определяющие уравнения для унарной и бинарной функций двухкомпонентной смеси в  $F_{11}$ -приближении, когда объем системы  $V$  разбивается на  $N$  равных ячеек ( $N = N_a + N_b$ ,  $N_a$  и  $N_b$  — числа частиц соответственно сортов  $a$  и  $b$ ) и в каждой из них находится по одной частице (2)

$$\frac{\partial F_{11}(q_\mu^1)}{\partial q_\mu^1} + \frac{1}{\theta} \sum_{i \neq 1}^N \int_{v_i} \sum_{\nu} n_\nu \frac{\partial \Phi(q_\mu^1, q_\nu^i)}{\partial q_\mu^1} F_{11}^{(1)}(q_\mu^1, q_\nu^i) dq_\nu^i = 0, \quad (1)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial F_{11}^{(1)}(q_\mu^1, q_\nu^i)}{\partial q_\nu^i} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \Phi(q_\mu^1, q_\nu^i)}{\partial q_\nu^i} F_{11}^{(1)}(q_\mu^1, q_\nu^i) + \\ & + \frac{1}{\theta} \sum_{j \neq 1, i}^N \int_{v_j} \sum_{\eta} n_\eta \frac{\partial \Phi(q_\nu^i, q_\eta^j)}{\partial q_\nu^i} F_{11}^{(11)}(q_\mu^1, q_\nu^i, q_\eta^j) dq_\eta^j = 0. \quad (2) \end{aligned}$$

$\mu, \nu, \eta = a, b$ ;  $v = V/N$ ,  $\theta = kT$ ,  $n_\nu = N_\nu/N$  — концентрация компонента  $\nu$ ,  $\Phi(q_\mu^1, q_\nu^i)$  — парный потенциал взаимодействия частиц сортов  $\mu$  и  $\nu$ .

Унарная функция  $F_{11}(q_\mu^1)$  определяет плотность вероятности нахождения произвольной молекулы сорта  $\mu$  около точки  $q^1 \subset v_1$ . Бинарная функция  $F_{11}^{(1)}(q_\mu^1, q_\nu^i)$  определяет плотность вероятности того, что две произвольные молекулы сортов  $\mu$  и  $\nu$  оказываются соответственно около точек  $q^1 \subset v_1$  и  $q^i \subset v_i$ .

Как и в случае однокомпонентной системы, используем условные функции, смысл которых следует из теоремы умножения вероятностей

$$\begin{aligned} F_{11}^{(1)}(q_\nu^i | q_\mu^1) &= F_{11}^{(1)}(q_\mu^1, q_\nu^i) / F_{11}(q_\mu^1), \\ F_{11}^{(11)}(q_\eta^j | q_\mu^1, q_\nu^i) &= F_{11}^{(11)}(q_\mu^1, q_\nu^i, q_\eta^j) / F_{11}^{(1)}(q_\mu^1, q_\nu^i). \end{aligned} \quad (3)$$

Уравнения (1) и (2) запишем сейчас через введенные условные функции

$$\frac{\partial \ln F_{11}(q_{\mu}^1)}{\partial q_{\mu}^1} + \frac{1}{\theta} \sum_{i \neq 1}^N \int_{v_j} \sum_{\nu} n_{\nu} \frac{\partial \Phi(q_{\mu}^1, q_{\nu}^i)}{\partial q_{\mu}^1} F_{11}^{(1)}(q_{\nu}^i | q_{\mu}^1) dq_{\nu}^i = 0, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \ln F_{11}^{(1)}(q_{\nu}^i | q_{\mu}^1)}{\partial q_{\nu}^i} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \Phi(q_{\nu}^i, q_{\mu}^1)}{\partial q_{\nu}^i} + \\ & + \frac{1}{\theta} \sum_{j \neq 1, i}^N \int_{v_j} \sum_{\eta} n_{\eta} \frac{\partial \Phi(q_{\nu}^i, q_{\eta}^j)}{\partial q_{\nu}^i} F_{11}^{(11)}(q_{\eta}^j | q_{\mu}^1, q_{\nu}^i) dq_{\eta}^j = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Интегральные члены в (4), (5) имеют смысл средних сил и можно ввести их потенциалы согласно соотношениям

$$\frac{\partial \Phi_{1i}(q_{\mu}^1)}{\partial q_{\mu}^1} = \int \sum_{\nu} n_{\nu} \frac{\partial \Phi(q_{\mu}^1, q_{\nu}^i)}{\partial q_{\mu}^1} F_{11}^{(1)}(q_{\nu}^i | q_{\mu}^1) dq_{\nu}^i, \quad (6)$$

$$\frac{\partial \Phi_{1i}(q_{\mu}^1 | q_{\eta}^j)}{\partial q_{\mu}^1} = \int \sum_{\nu} n_{\nu} \frac{\partial \Phi(q_{\mu}^1, q_{\nu}^i)}{\partial q_{\mu}^1} F_{11}^{(11)}(q_{\nu}^i | q_{\mu}^1, q_{\eta}^j) dq_{\nu}^i. \quad (7)$$

Здесь  $\Phi_{1i}(q_{\mu}^1)$  — потенциал средней силы, действующей на молекулу сорта  $\mu$ , расположенную в точке  $q^1$  ячейки  $v_1$ , со стороны ячейки  $v_i$ , в которой может находиться частица сорта  $a$  или  $b$ . Потенциал  $\Phi_{1i}(q_{\mu}^1 | q_{\eta}^j)$  имеет тот же смысл, но при дополнительном условии, что в точке  $q^j \in v_j$  находится частица сорта  $\eta$ .

С учетом обозначений (6) и (7) запишем формальные решения уравнений (4), (5)

$$F_{11}(q_{\mu}^1) = C_{\mu} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{j \neq 1}^N \Phi_{1j}(q_{\mu}^1) \right\}, \quad (8)$$

$$\begin{aligned} F_{11}^{(1)}(q_{\nu}^i | q_{\mu}^1) &= C_{\nu}^i(q_{\mu}^1) \times \\ &\times \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[ \Phi(q_{\mu}^1, q_{\nu}^i) + \sum_{j \neq 1, i}^N \Phi_{1j}(q_{\nu}^i | q_{\mu}^1) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (9)$$

Как и в случае конденсированной однокомпонентной системы, полагаем, что фиксирование частицы в первой ячейке слабо изменяет усредненное воздействие со стороны частицы, находящейся в  $j$ -й ячейке, на частицу, расположенную в точке  $q^i$  ячейки  $v_i$ . Кроме того, полагаем, что это воздействие не зависит также и от сорта частицы, фиксированной в первой ячейке. Ввиду сказанного аппроксимация потенциалов средних сил в случае многокомпонентной и, в частности, бинарной системы имеет вид

$$\Phi_{ij}(q_{\nu}^i | q_{\mu}^1) = \Phi_{ij}(q_{\nu}^i). \quad (10)$$

Зависимость  $C_{\nu}^i(q_{\mu}^1)$  от координаты следует из требования равенства двух возможных представлений бинарной функции

$$F_{11}^{(1)}(q_{\mu}^1, q_{\nu}^i) = F_{11}^{(1)}(q_{\nu}^i | q_{\mu}^1) F_{11}(q_{\mu}^1) = F_{11}^{(1)}(q_{\mu}^1 | q_{\nu}^i) F_{11}(q_{\nu}^i). \quad (11)$$

Привлекая (8), (9) и (10) и после разделения переменных в (11), получим

$$C_{\nu}^i(q_{\mu}^1) = \lambda_{\mu\nu}^i \exp \{ \Phi_{1i}(q_{\mu}^1) / \theta \}. \quad (12)$$

$\lambda_{\mu\nu}^{1i}$  — постоянная разделения переменных в (11), зависящая как от взаимного Расположения первой и  $i$ -й ячеек, так и от сортов молекул, находящихся в них.

Соотношения (8) — (10) и (12) позволяют записать

$$F_{11}^{(1)}(q_{\mu}^1, q_{\nu}^i) = C_{\mu\nu}^{1i} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[ \Phi(q_{\mu}^1, q_{\nu}^i) + \sum_{j \neq 1, i}^N (\Phi_{1j}(q_{\mu}^1) + \Phi_{ij}(q_{\nu}^i)) \right] \right\}, \quad (13)$$

$$C_{\mu\nu}^{1i} = C_{\mu} \lambda_{\mu\nu}^{1i}.$$

Далее воспользуемся соотношением для перехода от старших функций к младшим <sup>(2)</sup>

$$F_{11}(q_{\mu}^1) = \sum_{\nu} n_{\nu} \int_{v_i} F_{11}^{(1)}(q_{\mu}^1, q_{\nu}^i) dq_{\nu}^i. \quad (14)$$

Подстановка (8) и (13) в (14) приводит к замкнутой системе интегральных уравнений относительно потенциалов средних сил

$$\exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \Phi_{11}(q_{\mu}^1) \right\} = \int \sum_{v_i} n_{\nu} \frac{C_{\mu\nu}^{1i}}{C_{\mu}} \times \\ \times \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[ \Phi(q_{\mu}^1, q_{\nu}^i) + \sum_{j \neq 1, i}^N \Phi_{ij}(q_{\nu}^i) \right] \right\} dq_{\nu}^i. \quad (15)$$

В (15) входит большее число коэффициентов  $C$ , чем в соответствующую систему уравнений однокомпонентной среды. Их вычисление сопряжено со значительными трудностями, свойственными многокомпонентным смесям.

Для выяснения связи между постоянными  $C_{\mu}$  и  $C_{\nu}$  используем определение конфигурационного интеграла в  $F_{11}$ -приближении <sup>(\*)</sup>

$$Q_N = \sum_{i=1}^N \int_{v_i} dq_{1\mu} \sum_{\text{в.в.п.}} \int_{v_1} dq_k \dots \int_{v_{i-1}} dq_l \int_{v_{i+1}} dq_s \dots \\ \dots \int_{v_N} \exp \left\{ -\frac{U_N}{\theta} \right\} dq_i. \quad (16)$$

Здесь суммирование проводится по всем возможным перестановкам (в. в. п.) всех частиц, кроме первой сорта  $\mu$ , по всем ячейкам, за исключением  $i$ -й.

Учитывая далее определение коррелятивных функций через конфигурационную часть распределения Гиббса <sup>(2)</sup>, перепишем (16):

$$Q_N = \int_{v_1} F_{11}(q_{\mu}^1) dq_{\mu}^1. \quad (17)$$

Из уравнений (17) и (8) следует <sup>(3)</sup>

$$C_{\mu} = Q_N / Q_{\mu} \text{ и } C_{\mu} Q_{\mu} = C_{\nu} Q_{\nu}, \quad (18)$$

где

$$Q_{\mu} = \int_{v_1} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{j \neq 1}^N \Phi_{1j}(q_{\mu}^1) \right\} dq_{\mu}^1. \quad (19)$$

<sup>(\*)</sup>  $q^1, q^2, \dots, q^N$  — координаты произвольных молекул;  $q_1, q_2, \dots, q_N$  — координаты фиксированных молекул.

Для однокомпонентной системы интеграл по молекулярному объему  $v_i$  от дважды условной функции  $F_{11}^{(1)}(q^i|q^1)$  строго равен единице. Аналогичное условие, учитывая аппроксимацию (10), можно приближенно принять и для бинарной смеси в  $F_{11}$ -приближении (взамен аппроксимации для  $C_{\mu\nu}^{1i}$  из (15), использованной в работе (4))

$$\int_{v_i} F_{11}^{(1)}(q^i|q_\mu^1) dq_v^i = 1. \quad (20)$$

Подставляя (9) в (6) после определения  $C_v^i(q_\mu^1)$  из условия нормировки (20), получим систему уравнений относительно потенциалов средних сил. Последняя после интегрирования по координате  $q_\mu^1$  имеет вид

$$\exp\left\{-\frac{1}{\theta} \Phi_{1i}(q_\mu^1)\right\} = C_{1i}^{(\mu)} \prod_v \left( \int_{v_i} \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \left[ \Phi(|q_\mu^1 - q_v^i|) + \sum_{j \neq 1, i}^N \Phi_{ij}(q_v^i) \right] \right\} dq_v^i \right)^{n_v}. \quad (21)$$

Постоянную интегрирования в (21) можно представить в форме

$$C_{1i}^{(\mu)} = \frac{\exp\{-\alpha_{1i}^{(\mu)}/\theta\}}{\prod_v \left( \int_{v_i} \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \sum_{j \neq 1, i}^N \Phi_{ij}(q_v^i)\right\} dq_v^i \right)^{n_v}}. \quad (22)$$

Это позволяет получить новую замкнутую систему уравнений относительно перенормированных потенциалов  $\Phi_{1i}^* = \Phi_{1i} - \alpha_{1i}^{(\mu)}$

$$\exp\left\{-\frac{1}{\theta} \Phi_{1i}^*(q_\mu^1)\right\} = \prod_v \left( \frac{\int_{v_i} \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \left[ \Phi(|q_\mu^1 - q_v^i|) + \sum_{j \neq 1, i}^N \Phi_{ij}^*(q_v^i) \right] \right\} dq_v^i}{\int_{v_i} \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \sum_{j \neq 1, i}^N \Phi_{ij}^*(q_v^i)\right\} dq_v^i} \right)^{n_v}. \quad (23)$$

Неопределенность постоянной  $\alpha_{1i}^{(\mu)}$  переносится на постоянную  $C_\mu$  в выражении (8) для унарной функции; последняя определяется из условия нормировки.

Система (23) уже не содержит неопределенных коэффициентов и может быть решена относительно  $\Phi_{1i}^*(q_\mu^1)$  на ЭВМ методом итераций по схеме, использованной ранее для однокомпонентной среды (1). Знание потенциалов средних сил в свою очередь позволяет определить свободную энергию бинарной смеси.

Белорусский технологический институт  
им. С. М. Кирова

Поступило 25.XII 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. С. Бокун, В. С. Вихренко, И. И. Наркевич, Л. А. Ротт, ДАН БССР, 16, 690, 1972; 17, 1000, 1973; ДАН СССР, 212, 1328, 1973; ЖФХ, 47, 2412, 1973; ФТТ, 15, 3387, 1973. <sup>2</sup> Л. А. Ротт, ЖФХ, 32, 2846, 1958; (см. также гл. V в книге Д. С. Циклис. Расслоение газовых смесей, М., 1969). <sup>3</sup> И. И. Наркевич, Автореф. канд. дис., БГУ, Минск, 1973. <sup>4</sup> В. В. Белов, Э. Т. Брук-Левинсон, Вестн АН БССР, сер. физ.-мат. наук, № 6, 1974.