

УДК 531.19; 539.682

**И. И. Наркевич, Е. В. Фарафонтова, Е. Ю. Козич**  
Белорусский государственный технологический университет

**ИТЕРАЦИОННАЯ ПРОЦЕДУРА РЕШЕНИЯ СИСТЕМЫ ДВУХ  
ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ МАЛОЙ ПОДСИСТЕМЫ МОЛЕКУЛ  
В ПОЛЕ ОСТАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ СРЕДЫ С УЧЕТОМ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ  
В ИХ РАСПРЕДЕЛЕНИИ ПО ОБЪЕМАМ МИКРОЯЧЕЕК**

Для описания структуры и термодинамических свойств макроскопической системы используется ранее предложенная единая статистическая модель кристалла, жидкости и газа. Молекулярная система с парным взаимодействием молекул описывается с помощью межмолекулярного потенциала Леннард-Джонса. В рамках двухуровневого молекулярно-статистического подхода разработана методика учета взаимодействия выделенной молекулы со своим окружением внутри макроскопической системы. Она учитывает взаимодействие молекулы с ближайшими соседями в первой и второй координационных сферах с помощью потенциалов средних сил модифицированного метода условных распределений, а взаимодействие с молекулами на достаточно больших расстояниях, соответствующих третьей и четвертой сферам, описывается с помощью средних потенциалов, которые рассчитываются аналитически. Система молекул, распределенных в четырех первых координационных сферах гранецентрированной решетки, образует малую подсистему по отношению к остальным молекулам всей системы. Влияние молекул окружающей однородной среды на распределение молекул в малой подсистеме учитывается в приближении среднего поля. В результате составлена полная система интегральных и алгебраических уравнений, решение которой позволяет рассчитать унарную и бинарную функции распределения, а также свободную энергию молекулярной системы. Исследована сходимость итерационной процедуры численного решения системы двух интегральных уравнений для потенциалов средних сил первых и вторых соседей. Построена изотерма свободной энергии системы в области существования кристалла и жидкости при температуре, которая меньше температуры критической точки, но больше температуры тройной точки.

**Ключевые слова:** статистическая модель, потенциал средних сил, свободная энергия.

**I. I. Narkevich, E. V. Farafontova, E. Yu. Kozich**  
Belarusian State Technological University

**ITERATIVE PROCEDURE FOR SOLVING THE SYSTEM OF TWO INTEGRAL  
EQUATIONS FOR A SMALL SUBSYSTEM OF MOLECULES, LOCATED  
IN THE FIELD OF THE REST OF MOLECULES CONSIDERING  
THE HETEROGENEITIES IN THEIR DISTRIBUTION**

To describe the structure and thermodynamic properties of a macroscopic system, a single statistical model of a crystal, liquid and gas is used. The molecular system with a pair interaction of molecules is described with the Lennard-Jones potential. Within the framework of a two-level molecular-statistical approach, a method of accounting the interaction of the molecule with its surroundings in a macroscopic system. It takes into account the interaction of the molecule with its nearest neighbors in the first and second coordination spheres with the help of potentials of the medium forces of the modified method of conditional distributions. The interaction with the molecules at large distances corresponding to the third and fourth spheres is described by the average potentials, which are calculated analytically. Molecules which are distributed in the first four coordination spheres of the face-centered lattice create a small subsystem of molecules relative to the rest of the molecules in the system. The influence of the molecular homogeneous external environment on the distribution of molecules in a small subsystem is accounted in the medium field approximation. As a result, a system of integral and algebraic equations was composed. Its solution allows us to calculate the unary and binary distribution functions, as well as the free energy of a molecular system. The convergence of the iterative procedure for the numerical solution of the system of two integral equations for the potentials of average forces was investigated. The isotherm of free energy at a temperature that is less than the temperature of the critical point but higher than the temperature of the triple point was plotted.

**Key words:** statistical model, the potential of medium forces, free energy.

**Введение.** Свободная энергия  $F$  в статистической модели однородной молекулярной системы с центральным взаимодействием, которая разработана в рамках двухуровневого молекулярно-статистического подхода [1] с учетом энергоэнтропийного параметра, определяется по формуле [2]

$$\begin{aligned} F &= U - TS = \\ &= \theta \frac{N}{n} (n \ln n + (1-n) \ln(1-n)) - \\ &\quad - N \frac{An}{2} + N \epsilon_k, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\theta = kT$  – приведенная температура;  $k$  – постоянная Больцмана;  $N$  – число молекул системы;  $\epsilon_k = (i/2)kT$  – среднее значение кинетической энергии молекулы (здесь  $i$  – число степеней свободы молекулы).

Статистическое выражение для энергоэнтропийного параметра  $A$  имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} A &= \frac{\theta}{n^2} \left[ 2n \ln Q - \sum_{j \neq i}^M (2n - n_{ij}^{aa}) \ln \left\langle e^{-\varphi_{ij}(\bar{q}_i)/\theta} \right\rangle_i^* \right] - \\ &\quad - \frac{\theta}{n^2} \left[ \sum_{j \neq i}^M \sum_{\mu, \nu = a, e} n_{ij}^{\mu\nu} \ln \left( \frac{n_{ij}^{\mu\nu}}{n_\mu n_\nu} \right) \right], \end{aligned} \quad (2)$$

где  $Q$  – величина, связанная с нормировочным множителем унарной функции распределения;  $M$  – число одинаковых микроячеек (рис. 1), на которые разделен весь объем  $V$  системы ( $M = V/\omega$ , здесь  $\omega$  – объем микроячеек);  $n_\mu$  или  $n_\nu$  – числа заполнения микроячеек частицами сорта  $\mu$  или  $\nu$ , т. е. концентрации молекул ( $\mu, \nu = a, n_a = N/M = n$ ) и вакантных микроячеек ( $\mu, \nu = e, n_e = (M - N)/M = 1 - n$ );  $n_{ij}^{\mu\nu}$  – двухъячеечные числа заполнения для всевозможных пар микроячеек ( $i, j = 1, 2, \dots, M$ );  $\varphi_{ij}(\bar{q}_{ij})$  – потенциал средних сил взаимодействия молекулы в микроячейке  $\omega_i$  ( $\bar{q}_i \subset \omega_i$ ) с молекулой, распределенной в микроячейке  $\omega_j$ ; угловыми скобками  $\langle \dots \rangle_i^*$  обозначено статистическое усреднение по координатам молекулы в микроячейке  $\omega_i$ , выполненное с помощью вспомогательной нормированной на единицу одночастичной функции  $\hat{F}_{11}^*(\bar{q}_i)$ .

В формуле (2) учтено, что для однородной системы все микроячейки объемом  $\omega_i$  и их числа заполнения  $n_i$  одинаковы ( $\omega_i = \omega, n_i = n$ ), поэтому все нормирующие интегралы  $Q_i$  также равны ( $Q_i = Q$ ). Они выражаются интегральным образом через потенциалы средних сил  $\varphi_1, \varphi_2$  для первых и вторых соседей, средние потен-

циалы  $\bar{\varphi}_3, \bar{\varphi}_4$  для третьих и четвертых соседей, а также через потенциал  $\varphi(x)$  поля, созданного молекулами, находящимися в объеме  $V^*$  за пределами сферической полости некоторого радиуса  $b$  с центром в центре выделенной микроячейки  $\omega_i$ . В связи с этим в исходном выражении для  $Q$  перейдем от суммирования по  $j$  ( $j = 1, 2, \dots, M$ ) к суммированию по координационным сферам  $m$  ( $m = 1, 2, 3, 4$ ) и микроячейкам с номерами  $j$ , принадлежащими этим слоям. Тогда получим:

$$\begin{aligned} Q &= \int_{\omega_i} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{j \neq i}^M \varphi_{ij}(\bar{q}_{ij}) \right\} d\bar{q}_i \approx \\ &\approx \int_{\omega_i} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[ \sum_{k=1}^{12} \varphi_1(\rho_i^k) + \sum_{k=1}^6 \varphi_2(\rho_i^k) + \sum_{k=1}^{24} \bar{\varphi}_3(\rho_i^k) + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sum_{k=1}^{12} \bar{\varphi}_4(\rho_i^k) + \varphi(x) \right] \right\} d\bar{q}_i. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь  $x$  – расстояние от точки с радиус-вектором  $\bar{q}_i$  в микроячейке  $\omega_i$  до ее центра, а  $\rho_i^j$  – модули векторов  $\bar{q}_{ij}$ , т. е. расстояния от этой же точки до центров микроячеек  $\omega_j$ , принадлежащих координационным сферам с номерами  $m$  ( $m = 1, 2, 3, 4$ ),  $M_m$  – число микроячеек, центры которых принадлежат сфере с номером  $m$  ( $M_1 = 12, M_2 = 6, M_3 = 24, M_4 = 12$ ). При записи формулы (3) сделано предположение, что потенциалы средних сил  $\varphi_{ij}(\bar{q}_{ij})$  слабо зависят от ориентации векторов  $\bar{q}_{ij}$  в пределах микроячейки  $\omega_i$  (рис. 1), поэтому искомые потенциалы  $\varphi_1, \varphi_2, \bar{\varphi}_3, \bar{\varphi}_4$  считаются зависящими только от модулей векторов  $\bar{q}_{ij}$ , т. е. от  $\rho_i^j$  (рис. 2).

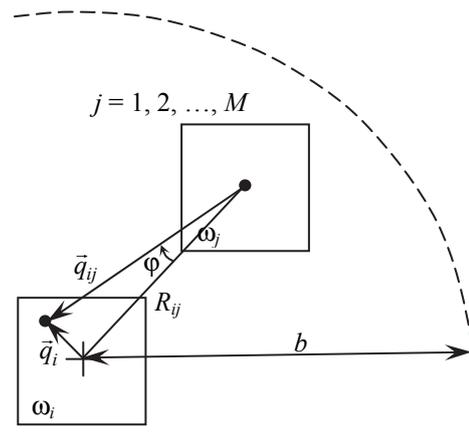


Рис. 1. Схема взаимного расположения молекул и центров микроячеек, на которые мысленно разделена вся макроскопическая система

Для расчета свободной энергии  $F$  системы нужно сначала решить систему двух интегральных уравнений для потенциалов средних сил  $\varphi_m(\rho_i)$  ( $m = 1, 2$ ) [3]:

$$\begin{aligned} & \exp\left\{-\frac{\Phi_m(\rho_i^j)}{\theta}\right\} = \\ & = \frac{n_m^{aa}}{n} \int_{\omega_j} \exp\left\{-\frac{\Phi(r_{ij})}{\theta}\right\} \hat{F}_{11}^{*(m)}(\bar{q}_j) d\bar{q}_j + \\ & + \frac{n_m^{av}}{n} \int_{\omega_i} \exp\left\{-\frac{\Phi_m(\rho_i^j)}{\theta}\right\} \hat{F}_{11}^{*(m)}(\bar{q}_i) d\bar{q}_i, \\ & m = 1, 2. \end{aligned} \quad (4)$$

В уравнениях (4) вспомогательные унарные функции распределения  $\hat{F}_{11}^{*(m)}(\bar{q}_i)$  и  $\hat{F}_{11}^{*(m)}(\bar{q}_j)$  вычисляются по формулам

$$\hat{F}_{11}^{*(m)}(\bar{q}_i) = \frac{\exp\left\{-\frac{1}{\theta} \sum_{j \neq i}^M \Phi_{ij}(\bar{q}_{ij})\right\}}{\int_{\omega_i} \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \sum_{j \neq i}^M \Phi_{ij}(\bar{q}_{ij})\right\} d\bar{q}_i}, \quad (5)$$

$$\hat{F}_{11}^{*(m)}(\bar{q}_j) = \frac{\exp\left\{-\frac{1}{\theta} \sum_{i \neq j}^M \Phi_{ij}(\bar{q}_{ij})\right\}}{\int_{\omega_j} \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \sum_{i \neq j}^M \Phi_{ij}(\bar{q}_{ij})\right\} d\bar{q}_j} \quad (6)$$

и определяют распределение молекул соответственно в микроячейках  $\omega_i$  и  $\omega_j$ , которые являются ближайшими, т. е. первыми ( $m = 1$ ) или вторыми ( $m = 2$ ) соседями в решетке. Они так же, как и  $Q$ , выражаются через потенциалы  $\Phi_1, \Phi_2, \bar{\Phi}_3, \bar{\Phi}_4$ , а также через потенциал  $\Phi(x)$  поля внешней части среды [3].

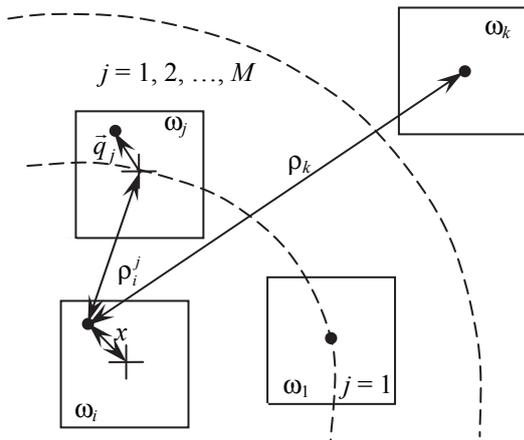


Рис. 2. Схема взаимного расположения молекул системы и центров микроячеек по отношению к центру выделенной микроячейки с номером  $i$

Потенциал  $\Phi(x)$  внешней однородной сплошной среды объемом  $V^* = V - V_n = 3/4\pi b^3$

рассчитывается с помощью принципа суперпозиции:

$$\begin{aligned} \Phi(x) &= \sum_{k=56}^M n_k \langle \Phi(\rho_k) \rangle = \frac{1}{v} \sum_{k=56}^M \omega \langle \Phi(\rho_k) \rangle = \\ &= \frac{4}{v} \int \left( \frac{1}{\rho^{12}} - \frac{1}{\rho^6} \right) dV^* = \frac{4}{v} (\Phi_{12}^*(x) - \Phi_6^*(x)), \quad (7) \end{aligned}$$

где средние потенциалы сил отталкивания  $\Phi_{12}^*$  и притяжения  $\Phi_6^*$  имеют следующий вид:

$$\Phi_{12}^*(x) = \frac{\pi}{5} \left( \frac{2b(b^2 + x^2)(b^4 + 6b^2x^2 + x^4)}{(b-x)^8(b+x)^8} + \frac{(b-x)^9 + (b+x)^9}{9(b-x)^9(b+x)^9} \right);$$

$$\Phi_6^*(x) = \pi b \left( \frac{1}{(b-x)^2(b+x)^2} + \frac{b^2 + 3x^2}{3(b+x)^3(b-x)^3} \right).$$

В формуле (5) исключено суммирование по 55 микроячейкам, центры которых находятся внутри сферической полости радиуса  $b$ .

В интегральные уравнения (4) входят двухъячеечные  $n_m^{aa}$ ,  $n_m^{av}$  числа заполнения пар микроячеек  $\omega_i$  и  $\omega_j$  частицами сорта  $a$  (это молекулы реальной системы) или  $v$  (это квазичастицы, которые не взаимодействуют с реальными молекулами и между собой, описывая тем самым состояния с вакантными микроячейками, т. е. вакансиями).

Средние потенциалы  $\bar{\Phi}_3$  и  $\bar{\Phi}_4$  для микроячеек, центры которых принадлежат третьей и четвертой координационным сферам, рассчитаны аналитически, т. е. путем усреднения потенциала Леннард-Джонса по сферам радиуса  $r_0$  с помощью ступенчатых унарных функций  $\hat{F}_{11}^*$ , которые постоянны внутри этих сфер и равны нулю в остальных точках микроячеек [4]:

$$\begin{aligned} \bar{\Phi}(\rho) &= 4 \left( \frac{1}{(\rho^2 - r_0^2)^6} + \frac{7,2r_0^2}{(\rho^2 - r_0^2)^7} + \right. \\ & \left. + \frac{14,4r_0^4}{(\rho^2 - r_0^2)^8} + \frac{8,53r_0^6}{(\rho^2 - r_0^2)^9} - \frac{1}{(\rho^2 - r_0^2)^3} \right), \quad (8) \end{aligned}$$

где  $\rho$  – расстояние от выделенной в микроячейке  $\omega_i$  молекулы до центра какой-либо другой микроячейки.

**Основная часть.** Система интегральных уравнений (4) решалась с помощью метода последовательных приближений [4]. Для этого задавались некоторые начальные (пробные)

потенциалы средних сил  $\varphi_1^{(0)}(\rho)$  и  $\varphi_2^{(0)}(\rho)$ , а также значение радиуса  $r_0^{(0)}$  для пробной ступенчатой функции  $\hat{F}_{11} = \text{const}$ . Средние потенциалы  $\bar{\varphi}_3(\rho)$  и  $\bar{\varphi}_4(\rho)$ , а также потенциал  $\varphi(x)$  рассчитывали по формулам (8) и (7) соответственно. При этом радиус  $b$  сферической полости определяли так, чтобы ее объем был равен объему 55 микроячеек, центры которых находятся внутри этой полости, т. е.

$$\frac{4}{3}\pi b^3 = 55\omega \Rightarrow b = \sqrt[3]{\frac{165\omega}{4\pi}}. \quad (9)$$

Все эти пробные величины подставляли в правые части интегральных уравнений (4) и находили первое приближение потенциалов  $\varphi_1^{(1)}(\rho)$ ,  $\varphi_2^{(1)}(\rho)$ . Результаты первого приближения снова подставляли в уравнения (4) и находили их решения во втором приближении ( $i = 2$ ). Итерации продолжали до тех пор, пока относительное среднеквадратичное отклонение  $\varepsilon_i$  двух последовательных приближений для искомого потенциала средних сил не оказывалось меньше заданной точности  $\varepsilon^*$  (в выполненных расчетах  $\varepsilon^* \leq 10^{-5}$ ). Для определения радиуса  $r_0$  в первом и последующих приближениях использовали условие, согласно которому среднеквадратичные отклонения для искомой унарной функции  $\hat{F}_{11}(x)$ , выраженной через найденные потенциалы  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ ,  $\bar{\varphi}_3$ ,  $\bar{\varphi}_4$ ,  $\varphi(x)$ , и аппроксимационной ступенчатой функции  $\hat{F}_{11} = \text{const}$  должны быть равны, т. е.

$$\int_{\omega} r^2 \hat{F}_{11} d\omega = \int_{\omega} r^2 \hat{F}_{11}(x) d\omega \Rightarrow r_0^2 = \frac{5}{3} \int_{\omega} r^2 \hat{F}_{11}(x) d\omega. \quad (10)$$

Параллельно с решением системы интегральных уравнений на каждом шаге итерационной процедуры рассчитывали значение свободной энергии по формуле (1) с учетом (2). Численные расчеты выполняли с помощью разработанной ранее компьютерной программы «Описание фазовых переходов» в интегрированном пакете Mathematica.

Сходимость итерационной процедуры к искомому решению подтверждается графиком зависимости  $\varepsilon_i$  от номера  $i$  итераций, который представлен на рис. 3 для температуры  $\theta = 1$  и молекулярных объемов, соответствующих кристаллическому состоянию ( $\nu < 1$ ) и жидкости при  $\nu > 1$ . Температура  $\theta = 1$  меньше

экспериментального значения для температуры критической точки ( $\theta_{кр} \approx 1,26$ ), но больше температуры тройной точки ( $\theta_{тр} \approx 0,7$ ).

Из рис. 3 видно, что вдали от линии плавления ( $\nu = 0,8$ ;  $\nu = 0,9$ ) относительная погрешность  $\varepsilon$  двух последовательных решений системы интегральных уравнений для потенциалов средних сил монотонно и достаточно быстро уменьшается, что указывает на хорошую сходимость итерационной процедуры численного решения (решения с точностью  $\varepsilon \approx 10^{-5}$  получены при  $i \approx 30$ ). По мере приближения к точке плавления ( $\nu = 0,975$ ) сходимость ухудшается и решение найдено только с точностью  $\varepsilon = 10^{-3}$  на 76-й итерации. В области жидкого состояния для получения решения достаточно выполнить 15–20 итераций.

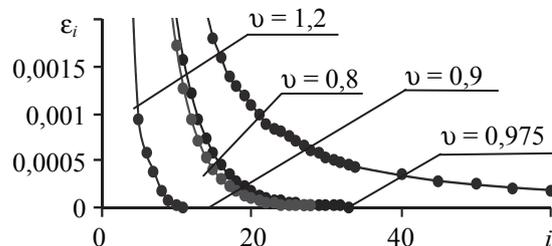


Рис. 3. Зависимость относительной погрешности  $\varepsilon_i$  решений интегральных уравнений от номера  $i$  итерации при температуре  $\theta = 1$  в областях кристаллического ( $\nu = 0,8$ ;  $\nu = 0,9$ ;  $\nu = 0,975$ ) и жидкого ( $\nu = 1,2$ ) состояний вещества

На рис. 4 представлена изотерма свободной энергии  $f = F/N$  в области кристалла ( $\nu < 1$ ) и жидкости ( $\nu \geq 1,025$ ) при температуре  $\theta = 1$ .

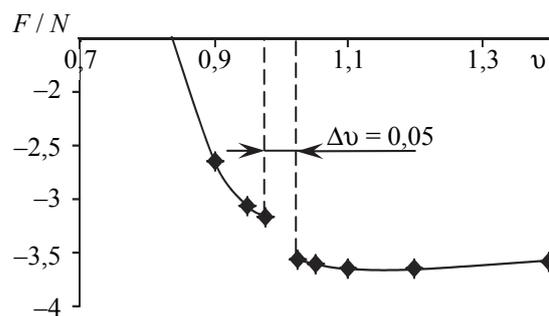


Рис. 4. Изотерма свободной энергии  $f = F/N$ , приходящейся на одну молекулу системы, при температуре  $\theta = 1$

Следует отметить, что в узкой области объемов ( $0,975 \leq \nu \leq 1,025$ ) решение системы интегральных уравнений методом итераций не найдено. Это означает, что в этой области молекулярная система не может находиться в однородном (гомогенном) состоянии, т. е. имеет место

фазовый переход кристалл – жидкость (ширина гетерогенной области ( $\Delta v \approx 0,05$ )).

**Заключение.** Разработанная методика численного решения системы двух интегральных уравнений для потенциалов средних сил взаимодействия выделенной молекулы среды с молекулами, распределенными в микроячейках первой и второй координационных сфер гранцентрированной кубической решетки, реализована с учетом неоднородного распределения молекул в микроячейках третьей и четвертой координаци-

онных сфер. Влияние остальных молекул окружающей однородной среды учитывается в приближении среднего поля. Эта методика реализована в виде компьютерной программы расчета энтропийного параметра и свободной энергии молекулярной макроскопической конденсированной системы с неоднородным распределением плотности, которая может быть модифицирована для изучения равновесных свойств малых систем частиц, в частности наноразмерных частиц сферической формы.

### Литература

1. Наркевич И. И. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.14. СПб., 1993. 242 л.
2. Наркевич И. И., Фарафонтова Е. В. Единая статистическая модель кристаллического, жидкого и газообразного состояний вещества // Вести НАН Беларуси. Сер. физ.-мат. наук. 2011. № 3. С. 71–79.
3. Расчет свободной энергии и других термодинамических функций молекулярных систем с помощью единой статистической модели кристалла, жидкости и газа: НИР / Белорус. гос. технол. ун-т; рук. темы И. И. Наркевич. Минск, 2014. 40 с. № ГР 20142149.
4. Наркевич И. И., Фарафонтова Е. В., Клышко В. Б. Полная система уравнений для расчета свободной энергии системы с учетом неоднородного распределения молекул в микроячейках метода условных распределений // Труды БГТУ. 2014. № 6: Физ.-мат. науки и информатика. С. 41–43.

### References

1. Narkevich I. I. *Molekulyarno-statisticheskaya teoriya neodnorodnykh kondensirovannykh sred*. Dis. dokt. fiz.-mat. nauk [Molecular-statistical theory of the inhomogeneous condensed matter. Doct. Diss.]. St. Petersburg, 1993. 242 p.
2. Narkevich I. I., Farafontova E. V. Optional statistical model of crystalline, liquid and gaseous states of matter. *Vesti NAN Belarusi* [Vesti NAS of Belarus], series Physical-mathematical sciences, 2011, no. 3, pp. 71–79 (In Russian).
3. Calculation of the free energy and other thermodynamic functions of molecular systems with the help a single statistical model of a crystal, liquid and gas: NIR. Minsk, 2014. 40 p. No. SR 20142149.
4. Narkevich I. I., Farafontova E. V., Klyshko V. B. Full system of equations for the calculation of the free energy of the system, taking into account the inhomogeneous distribution of molecules in microcells of the method of conditional distributions. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 6: Physical-mathematical sciences and informatics, pp. 41–43 (In Russian).

### Информация об авторах

**Наркевич Иван Иванович** – доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Narkevich@belstu.by

**Фарафонтова Елена Валерьевна** – кандидат физико-математических наук, ассистент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Farafontova@belstu.by

**Козич Екатерина Юрьевна** – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

### Information about the authors

**Narkevich Ivan Ivanovich** – D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Professor, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Narkevich@belstu.by

**Farafontova Elena Valer'yevna** – Ph. D. (Physics and Mathematics), assistant, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Farafontova@belstu.by

**Kozich Ekaterina Yur'yevna** – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Поступила 02.03.2015