

УДК 538.9

И. И. Наркевич

Белорусский государственный технологический университет

**ИНТЕГРАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ПОТЕНЦИАЛОВ СРЕДНИХ СИЛ
И СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ
НЕОДНОРОДНОЙ СИСТЕМЫ В РАМКАХ ДВУХУРОВНЕВОГО
МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКОГО МЕТОДА**

В работе используются общие статистические уравнения и формулы, описывающие структуру и равновесные характеристики макроскопических неоднородных конденсированных многокомпонентных молекулярных систем. Они получены в рамках двухуровневого молекулярно-статистического подхода, который базируется на одновременном применении метода коррелятивных функций Боголюбова – Борна – Грина – Кирквуда – Ивона (ББГКИ) и метода условных распределений Л. А. Ротта, а также метода термодинамических функционалов плотности. В этом статистическом подходе однокомпонентная система рассматривается как гипотетическая двухкомпонентная система, состоящая из частиц двух сортов $\mu = a, v$. Частицы сорта a – это реальные молекулы рассматриваемой здесь чистой системы, а фиктивные частицы сорта v используются в статистическом подходе для учета вкладов от тепловых вакансий в кристаллическом состоянии вещества. В результате получена замкнутая система интегральных уравнений для потенциалов средних сил метода условных распределений. Ее решение определяет унарную и бинарную функции распределения молекул однокомпонентной системы, ее конфигурационный интеграл и свободную энергию.

Ключевые слова: методы ББГКИ и Л. А. Ротта, двухуровневый молекулярно-статистический подход, интегральные уравнения для потенциалов средних сил, конфигурационный интеграл, свободная энергия.

I. I. Narkevich

Belarusian State Technological University

**INTEGRAL EQUATIONS FOR THE POTENTIALS SECONDARY FORCES
AND FREE ENERGY INHOMOGENEOUS ONE-COMPONENT SYSTEM
WITHIN TWO-LEVEL MOLECULAR-STATISTICAL METHODS**

We use general statistical equations and formulas, evading the structure and equilibrium characteristics of macroscopic inhomogeneous condensed multicomponent molecular systems. They were obtained as part of a two-level molecular-statistical approach, which is based on the simultaneous application of the method of correlative functions Bogolyubov – Born – Green – Kirkwood – Yvon (BBGKY) and the method of conditional distributions L. A. Rott, as well as the method of thermodynamic density functional. This statistical approach, a one-component system is considered as a hypothetical two-component system, consisting of two kinds of particles $\mu = a, v$. The particles of type a – this is a real molecule net system and fictitious particles varieties considered here v used in the statistical approach to account for the contributions from thermal vacancies in the crystalline state of matter. The result is a closed system of integral equations for the potentials of average forces of the method of conditional distributions. Its solution determines the unary and binary distribution function of the molecules of a single-component system, its configuration integral and free energy.

Key words: BBGKY methods and L. A. Rott, two-level molecular-statistical approach, integral equations for average power potential, configuration integral, free energy.

Введение. На пути последовательного статистического описания структуры и равновесных характеристик конденсированных систем встречаются две серьезные проблемы, которые связаны с неизбежной необходимостью обрыва бесконечной цепочки интегродифференциальных уравнений и последующего решения вопроса о нормировочных множителях для коррелятивных функций распределения молекул разных сортов неоднородной системы. В связи с этим в разработанном ранее

двухуровневом молекулярно-статистическом подходе [1] одновременно используются возможности статистического описания свойств молекулярных систем, которые содержатся в двух независимых статистических методах – методе коррелятивных функций (метод ББГКИ для функций безусловных распределений молекул по всему объему V системы [2] и метод Л. А. Ротта [3] для условных распределений молекул по микрообъемам ω_i , на которые мысленно разделен весь объем V системы,

$V = \sum_{i=1}^M \omega_i$) и методе термодинамических функ-

ционалов плотности [4]. В результате ранее были получены выражения для условных нормированных коррелятивных функций распределения молекул разных сортов μ ($\mu = a, b, \dots$) в первом F_{11} -приближении с учетом наличия вакантных микроячеек (число M ячеек больше числа N реальных молекул системы). Эти ячейки рассматриваются как ячейки, занятые фиктивными частицами сорта ν , которые не взаимодействуют между собой и со всеми реальными молекулами, так что далее μ и $\nu = a, b, \dots, \nu$.

После обрыва бесконечной цепочки на втором уравнении получают приближенные выражения для нормированных на единицу унарной $\hat{F}_{11}(\mathbf{q}_i^\mu)$ и бинарной $\hat{F}_{11}^{(1)}(\mathbf{q}_i^\mu, \mathbf{q}_j^\nu)$ функций распределения, которые содержат одночастичные потенциалы средних сил ϕ_{ik}, ϕ_{jk} и парный потенциал $\Phi_{ij}^{\mu\nu}$ для двух молекул сортов μ и ν , находящихся в двух разных ячейках с номерами i и j соответственно [1, 5, 6]:

$$\hat{F}_{11}(\mathbf{q}_i^\mu) = \frac{1}{Q_i^\mu} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{k \neq i}^M \phi_{ik}(\mathbf{q}_i^\mu) \right\}, \quad (1)$$

$$\hat{F}_{11}^{(1)}(\mathbf{q}_i^\mu, \mathbf{q}_j^\nu) = \frac{1}{Q_{ij}^{\mu\nu}} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\Phi_{ij}^{\mu\nu}(|\mathbf{q}_i^\mu - \mathbf{q}_j^\nu|) + \sum_{k \neq i, j}^M \phi_{ik}(\mathbf{q}_i^\mu) + \sum_{k \neq i, j}^M \phi_{jk}(\mathbf{q}_j^\nu) \right] \right\}, \quad (2)$$

где \mathbf{q}_i^μ и \mathbf{q}_j^ν – радиус-векторы частиц сортов μ и ν , распределенных в ячейках ω_i и ω_j соответственно; $\theta = kT$, k – постоянная Больцмана, T – температура. Нормирующие множители $1/Q_i^\mu$ и $1/Q_{ij}^{\mu\nu}$ определяются следующими выражениями:

$$Q_i^\mu = \int_{\omega_i} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{k \neq i}^M \phi_{ik}(\mathbf{q}_i^\mu) \right\} d\mathbf{q}_i^\mu, \quad (3)$$

$$Q_{ij}^{\mu\nu} = \int_{\omega_i} \int_{\omega_j} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\Phi_{ij}^{\mu\nu}(|\mathbf{q}_i^\mu - \mathbf{q}_j^\nu|) + \sum_{k \neq i}^M \phi_{ik}(\mathbf{q}_i^\mu) + \sum_{k \neq i, j}^M \phi_{jk}(\mathbf{q}_j^\nu) \right] \right\} d\mathbf{q}_i^\mu d\mathbf{q}_j^\nu. \quad (4)$$

Одночастичные потенциалы ϕ средних сил находятся из решения следующей замкнутой системы интегральных уравнений [6]:

$$\frac{n_i^\mu}{Q_i^\mu} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \phi_{ij}(\mathbf{q}_i^\mu) \right\} = \sum_{\nu} \frac{n_{ij}^{\mu\nu}}{Q_{ij}^{\mu\nu}} \int_{\omega_j} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\Phi_{ij}^{\mu\nu} + \sum_{k \neq i, j}^M \phi_{jk}(\mathbf{q}_j^\nu) \right] \right\} d\mathbf{q}_j^\nu. \quad (5)$$

Здесь n_i^μ – числа заполнения одиночных ячеек ω_i частицами сорта μ ($\mu = a, b, \dots, \nu$), которые определяют вероятность того, что в ячейке объемом ω_i статистически распределена частица сорта μ ; $n_{ij}^{\mu\nu}$ – числа заполнения для всевозможных пар ячеек ω_i и ω_j , причем частица сорта μ находится в ячейке ω_i , а частица сорта ν – в ячейке ω_j , что соответствует первому F_{11} -приближению метода условных распределений Л. А. Ротта.

С помощью уравнения Гиббса – Гельмгольца для потенциальной части внутренней энергии системы получено статистическое выражение для конфигурационного интеграла неоднородной многокомпонентной системы [6]:

$$Q_N = \prod_{i=1}^M \omega_i^{-n_i^\nu} \prod_{\mu} \prod_{i=1}^M \left(\frac{Q_i^\mu}{n_i^\mu} \right)^{n_i^\mu} \prod_{\mu, \nu} \prod_{i, j} \prod_{j \neq i} \left(\frac{Q_{ij}^{\mu\nu} n_i^\mu n_j^\nu}{Q_i^\mu Q_j^\nu n_{ij}^{\mu\nu}} \right)^{n_{ij}^{\mu\nu}/2}. \quad (6)$$

Для конфигурационного интеграла Q_N как функционала от дискретных полей одноячеечных n_i^μ и двухъячеечных $n_{ij}^{\mu\nu}$ чисел заполнений решена вариационная задача и установлена связь между бинарными $n_{ij}^{\mu\nu}$ и унарными n_i^μ дискретными полями чисел заполнения ячеек частицами двухкомпонентной системы ($\mu, \nu = a, b$) [6]:

$$n_{ij}^{ab} = \frac{1}{2A_{ij}} \left\{ \left[A_{ij} (n_j^b - n_i^b) - 1 \right] + \sqrt{\left[A_{ij} (n_j^b - n_i^b) - 1 \right]^2 + 4n_i^a n_j^b A_{ij}} \right\}, \quad (7)$$

$$n_{ij}^{aa} = n_i^a - n_{ij}^{ab}, \quad n_{ij}^{bb} = n_j^b - n_{ij}^{ab}, \quad n_{ij}^{ba} = n_i^b - n_j^a + n_{ij}^{ab}, \quad (8)$$

$$\text{где } A_{ij} = Q_{ij}^{aa} Q_{ij}^{bb} / (Q_{ij}^{ab} Q_{ij}^{ba}) - 1. \quad (9)$$

Решение системы (5) с учетом уравнений связи (7–9) определяет потенциалы средних сил для молекул сорта μ ($\mu = a, b$), которые являются функциями радиус-векторов \mathbf{q}_i^μ молекул ($\mathbf{q}_i^\mu \in \omega_i$), распределенных в ячейках ω_i , и функционалами от неоднородного поля унарной плотности, описываемой дискретным полем чисел заполнения n_i^ε ($\varepsilon = 1, 2, \dots, M$), т. е. здесь и далее потенциал

$$\phi_{ij}(\mathbf{q}_i^\mu) \equiv \phi_{ij}(\mathbf{q}_i^\mu, \{n_i^\varepsilon\}); \quad \mu, \varepsilon = a, b. \quad (10)$$

Структура полученных выражений (1), (2) и уравнения (5) указывает на их инвариантность по отношению к сдвигу потенциалов средних сил на произвольные константы, от которых не зависит конфигурационный интеграл Q_N (формула (6)), а следовательно, и свободная энергия системы.

Основная часть. Применим общие соотношения (1)–(10), полученные для многокомпонентных систем, к описанию свойств чистой,

т. е. однокомпонентной системы. В этом случае система формально является двухкомпонентной, состоящей из реальных частиц ($\mu = a$) и фиктивных частиц ($\mu = v$), соответствующих пустым ячейкам (вакансиям). Учтем далее в явном виде, что частицы сорта v не взаимодействуют между собой и с реальными частицами сорта a . Это означает, что в развиваемом статистическом подходе чистая система изоморфна бинарной (двухкомпонентной) системе с парными потенциалами взаимодействия, удовлетворяющими следующим соотношениям:

$$\Phi_{ij}^{aa} \equiv \Phi(|\mathbf{q}_i^a - \mathbf{q}_j^a|), \quad \Phi_{ij}^{av} = \Phi_{ij}^{va} = \Phi_{ij}^{vv} = 0. \quad (11)$$

Выражение (4) для функционалов Q_{ij}^{uv} преобразуем с учетом (11). Получим:

$$\begin{aligned} Q_{ij}^{aa} &= \int_{\omega_i} \int_{\omega_j} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\sum_{k \neq i, j}^M \Phi_{ik}(\mathbf{q}_i^a) + \Phi(|\mathbf{q}_i^a - \mathbf{q}_j^a|) + \sum_{k \neq i, j}^M \Phi_{jk}(\mathbf{q}_j^a) \right] \right\} d\mathbf{q}_i^a d\mathbf{q}_j^a = \\ &= Q_{j(i)}^a \int_{\omega_j} \frac{\exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\Phi(|\mathbf{q}_i^a - \mathbf{q}_j^a|) + \sum_{k \neq i, j}^M \Phi_{ik}(\mathbf{q}_j^a) \right] \right\} d\mathbf{q}_j^a}{Q_{j(i)}^a} \times \\ &\times \exp \left\{ -\frac{\sum_{k \neq i, j}^M \Phi_{ik}(\mathbf{q}_i^a)}{\theta} \right\} d\mathbf{q}_i^a = Q_{j(i)}^a Q_{i(j)}^{a(a)}. \quad (12) \end{aligned}$$

Здесь используются следующие вспомогательные функционалы:

$$Q_{j(i)}^a = \int_{\omega_j} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{k \neq i, j}^M \Phi_{jk}(\mathbf{q}_j^a) \right\} d\mathbf{q}_j^a, \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \Phi_{ij}^{(a)}(\mathbf{q}_i^a) \right\} &= \\ &= \frac{\int_{\omega_j} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\Phi(|\mathbf{q}_i^a - \mathbf{q}_j^a|) + \sum_{k \neq i, j}^M \Phi_{jk}(\mathbf{q}_j^a) \right] \right\} d\mathbf{q}_j^a}{Q_{j(i)}^a}, \quad (14) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_{i(j)}^{a(a)} &= \int_{\omega_i} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\Phi_{ij}^{(a)}(\mathbf{q}_i^a) + \sum_{k \neq i, j}^M \Phi_{ik}(\mathbf{q}_i^a) \right] \right\} d\mathbf{q}_i^a. \quad (15) \end{aligned}$$

Аналогичные преобразования с учетом (11) для остальных функционалов Q_{ij}^{uv} приводят к еще трем соотношениям:

$$Q_{ij}^{vv} = Q_{i(j)}^v Q_{j(i)}^v, \quad (16)$$

$$Q_{ij}^{av} = Q_{i(j)}^a Q_{j(i)}^v, \quad (17)$$

$$Q_{ij}^{va} = Q_{i(j)}^v Q_{j(i)}^a, \quad (18)$$

где

$$Q_{i(j)}^v = \int_{\omega_i} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{k \neq i, j}^M \Phi_{ik}(\mathbf{q}_i^v) \right\} d\mathbf{q}_i^v. \quad (19)$$

Систему интегральных уравнений (5) при $\mu, v = a, v$ перепишем в развернутом виде с учетом соотношений (11)–(19):

$$\begin{aligned} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \Phi_{ij}(\mathbf{q}_i^a) \right\} &= \frac{n_{ij}^{av} Q_i^a}{n_i^a Q_{i(j)}^a} + \\ &+ \frac{n_{ij}^{aa} Q_i^a}{n_i^a Q_{ij}^{aa}} \int_{\omega_j} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\Phi(|\mathbf{q}_i^a - \mathbf{q}_j^a|) + \sum_{k \neq i, j}^M \Phi_{jk}(\mathbf{q}_j^a) \right] \right\} d\mathbf{q}_j^a, \quad (20) \end{aligned}$$

$$\exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \Phi_{ij}(\mathbf{q}_i^v) \right\} = \frac{n_{ij}^{vv} Q_i^v}{n_i^v Q_{i(j)}^v} + \frac{n_{ij}^{va} Q_i^v}{n_i^v Q_{i(j)}^v} = \text{const}. \quad (21)$$

Поскольку $n_{ij}^{vv} + n_{ij}^{va} = n_i^v$ (см. формулы (8) при $b = v$), то уравнение (21) для потенциалов фиктивных частиц сорта v (вакансий) упрощается:

$$\begin{aligned} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \Phi_{ij}(\mathbf{q}_i^v) \right\} &= \\ &= \frac{\int_{\omega_i} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\Phi_{ij}(\mathbf{q}_i^v) + \sum_{k \neq i, j}^M \Phi_{ik}(\mathbf{q}_i^v) \right] \right\} d\mathbf{q}_i^v}{\int_{\omega_i} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{k \neq i, j}^M \Phi_{ik}(\mathbf{q}_i^v) \right\} d\mathbf{q}_i^v}. \quad (22) \end{aligned}$$

Структура уравнения (22) такова, что оно выполняется для любых потенциалов $\Phi_{ik}(\mathbf{q}_i^v) = \text{const}$, как этого и требует уравнение (21). Учитывая свойство инвариантности всех уравнений, выполним перенормировку (сдвиг) потенциалов $\Phi_{ik}(\mathbf{q}_i^v)$ так, чтобы новые потенциалы $\Phi_{ik}^*(\mathbf{q}_i^v)$ были тождественно равны нулю, т. е. $\Phi_{ik}^*(\mathbf{q}_i^v) = 0$. В связи с этим в дальнейшем предстоит решать только уравнения системы (20).

Интегральные уравнения для перенормированных потенциалов средних сил однокомпонентной неоднородной системы. Домножим и разделим интегральный член уравнения (20) на $Q_{j(i)}^a$ и примем во внимание выражение для Q_i^a (формула (3) при $\mu = a$) и

$Q_{i(j)}^a$, которое аналогично формуле (13). Тогда получим:

$$\begin{aligned} & \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\Phi_{ij}(\mathbf{q}_i^a)\right\} = \\ & = \frac{n_{ij}^{av}}{n_i^a} \int_{\omega_i} \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\left[\Phi_{ij}(\mathbf{q}_i^a) + \sum_{k \neq i,j}^M \Phi_{ik}(\mathbf{q}_i^a)\right]\right\} d\mathbf{q}_i^a + \\ & + \frac{n_{ij}^{aa}}{n_i^a} K_{ij} \frac{\int_{\omega_j} \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\left[\Phi_{ij}(\mathbf{q}_i^a - \mathbf{q}_j^a) + \sum_{k \neq i,j}^M \Phi_{jk}(\mathbf{q}_j^a)\right]\right\} d\mathbf{q}_j^a}{\int_{\omega_j} \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\sum_{k \neq i,j}^M \Phi_{jk}(\mathbf{q}_j^a)\right\} d\mathbf{q}_j^a}, \quad (23) \end{aligned}$$

где

$$K_{ij} = \frac{Q_i^a Q_{j(i)}^a}{Q_{ij}^{aa}} = \frac{Q_i^a Q_{j(i)}^a}{Q_{j(i)}^a Q_{i(j)}^{aa}} = \frac{Q_i^a}{Q_{i(j)}^{aa}}. \quad (24)$$

Используя свойство инвариантности, выполним перенормировку всех потенциалов, которые входят в (23) и (24):

$$\begin{aligned} \Phi_{ij}(\mathbf{q}_i^a) &= \Phi_{ij}^*(\mathbf{q}_i) - \delta_{ij}(a), \\ \Phi_{ik}(\mathbf{q}_i^a) &= \Phi_{ik}^*(\mathbf{q}_i) - \delta_{ik}(a), \\ \Phi_{jk}(\mathbf{q}_j^a) &= \Phi_{jk}^*(\mathbf{q}_j) - \delta_{jk}(a). \end{aligned} \quad (25)$$

Подставим (25) во все выражения в уравнении (23), кроме введенного выше функционала K_{ij} . Если в преобразованном после этого уравнении положить

$$\exp\left\{\frac{1}{\theta}\delta_{ij}(a)\right\} = K_{ij}, \quad (26)$$

то получим следующую замкнутую систему интегральных уравнений для перенормированных потенциалов Φ^* :

$$\begin{aligned} & \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\Phi_{ij}^*(\mathbf{q}_i)\right\} = \\ & = \frac{n_{ij}^{aa}}{n_i^a} \left\langle \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\Phi_{ij}^*(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|)\right\} \right\rangle_j^* + \\ & + \frac{n_{ij}^{av}}{n_i^a} \left\langle \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\Phi_{ij}^*(\mathbf{q}_i)\right\} \right\rangle_i^*. \quad (27) \end{aligned}$$

Здесь $\mathbf{q}_i \equiv \mathbf{q}_i^a$, $\mathbf{q}_j \equiv \mathbf{q}_j^a$, а угловые скобки $\langle \dots \rangle_j^*$ означают усреднение по \mathbf{q}_j в ячейке ω_j , выполненное с помощью вспомогательной нормированной на единицу функции:

$$\hat{F}_{11}^*(\mathbf{q}_j) = \frac{\exp\left\{-\frac{1}{\theta}\sum_{k \neq i,j}^M \Phi_{jk}^*(\mathbf{q}_j)\right\}}{\int_{\omega_j} \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\sum_{k \neq i,j}^M \Phi_{jk}^*(\mathbf{q}_j)\right\} d\mathbf{q}_j}. \quad (28)$$

Усредним левую и правую части интегрального уравнения (27) по $\mathbf{q}_i \in \omega_i$. Для этого домножим его на функцию $\hat{F}_{11}^*(\mathbf{q}_i)$ и выполним интегрирование по $\mathbf{q}_i \in \omega_i$. В результате получим интегральное условие

$$\left\langle \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\Phi_{ij}^*(\mathbf{q}_i)\right\} \right\rangle_i^* = \left\langle \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\Phi_{ij}^{(a)}(\mathbf{q}_i)\right\} \right\rangle_i^*, \quad (29)$$

которое утверждает, что среднее значение экспоненты от перенормированного потенциала $\Phi_{ij}^*(\mathbf{q}_i)$ равно среднему значению экспоненты от вспомогательного потенциала $\Phi_{ij}^{(a)*}(\mathbf{q}_i)$, определяемого соотношением (14). Условие (29) можно записать в следующем виде:

$$\frac{Q_i^{a*}}{Q_{i(j)}^{a*}} = \frac{Q_{i(j)}^{a(a)*}}{Q_{i(j)}^{a*}} \Rightarrow \frac{Q_{i(j)}^{a(a)*}}{Q_i^{a*}} = 1. \quad (30)$$

Это означает, что перенормировка (26) для потенциалов Φ накладывает на новые потенциалы Φ^* условие (30). В дальнейшем знак $*$, определяющий перенормированные потенциалы, будем опускать.

При решении системы (27) следует принять во внимание выражения (7), (8) при $b = v$ для вероятностных функций, т. е. чисел заполнения ячеек:

$$\begin{aligned} n_{ij}^{av} &= \frac{1}{2} \left\{ (n_j^v - n_i^v) - A_{ij}^{-1} + \right. \\ & \left. + \sqrt{\left[(n_j^v - n_i^v) - A_{ij}^{-1} \right]^2 + 4n_i^a n_j^v A_{ij}^{-1}} \right\}, \quad (31) \end{aligned}$$

$$n_{ij}^{aa} = n_i^a - n_{ij}^{av}, \quad n_{ij}^{vv} = n_j^v - n_{ij}^{av}, \quad n_{ij}^{va} = n_i^v - n_{ij}^{vv}. \quad (32)$$

Учитывая тот факт, что исходные парные потенциалы определяются соотношениями (11), выражение (9) для коррелятора A_{ij} преобразуется к следующему виду (см. формулы (12)–(19) с учетом того, что потенциалы $\Phi_{ik}^*(\mathbf{q}_i^v) = 0$:

$$\begin{aligned} A_{ij} &= \frac{Q_{ij}^{aa} Q_{ij}^{vv}}{Q_{ij}^{av} Q_{ij}^{va}} - 1 = \frac{Q_{ij}^{aa}}{Q_{i(j)}^a Q_{j(i)}^a} - 1 = \\ &= \frac{Q_{i(j)}^{a(a)}}{Q_{i(j)}^a} - 1 = \left\langle \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\Phi_{ij}^{(a)}(\mathbf{q}_i)\right\} \right\rangle_i^* - 1. \quad (33) \end{aligned}$$

Заметим, что, как и должно быть, коррелятор A_{ij} является инвариантом преобразования (25),

поскольку в соответствии с (33) выражается через среднее значение вспомогательного потенциала $\varphi_{ij}^{(a)}$ (см. формулу (14)).

Функционал свободной энергии однокомпонентной неоднородной системы. Свободная энергия системы также инвариантна относительно перенормировки (25). Поэтому выражение для функционала свободной энергии $F\{n_l^\varepsilon\}$ системы с неоднородными полями чисел заполнения n_l^ε ($\varepsilon = a, v; l = 1, 2, \dots, M$), которое соответствует конфигурационному интегралу (6) при $\mu, \nu = a, v$, запишем сразу через перенормированные потенциалы φ , причем знак * опускаем:

$$F\{n_l^\varepsilon\} = -\theta \ln Q_N = \theta \left\{ \sum_{i=1}^M n_i^v \ln \omega_i - \sum_{i=1}^M \left[\sum_{\mu=a,v} n_i^\mu \ln \frac{Q_i^\mu}{n_i^\mu} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \sum_{\mu, \nu=a,v} n_{ij}^{\mu\nu} \ln \frac{Q_{ij}^{\mu\nu} n_i^\mu n_j^\nu}{Q_i^\mu Q_j^\nu n_{ij}^{\mu\nu}} \right] \right\}. \quad (34)$$

Здесь при $\mu = a$ функционал

$$Q_i^a = \int_{\omega_i} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{j \neq i} \varphi_{ij}(\mathbf{q}_i) \right\} d\mathbf{q}_i \equiv Q_i, \quad (35)$$

а аналогичный функционал при $\mu = v$

$$Q_i^v \equiv \omega_i, \quad (36)$$

поскольку перенормированные потенциалы средних сил для вакансий тождественно равны нулю.

Преобразуем далее соотношения $Q_{ij}^{\mu\nu} / (Q_i^\mu Q_j^\nu)$ с учетом полученных выше выражений (12)–(19) для $Q_{ij}^{\mu\nu}$ и условия (29).

При $\mu = \nu = a$ получим:

$$\begin{aligned} \frac{Q_{ij}^{aa}}{Q_i^a Q_j^a} &= \frac{Q_{j(i)}^a Q_{i(j)}^{a(a)}}{Q_i^a Q_j^a} = \\ &= \frac{\left\langle \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \varphi_{ij}^{(a)}(\mathbf{q}_i) \right\} \right\rangle_i^*}{\left\langle \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \varphi_{ij}(\mathbf{q}_i) \right\} \right\rangle_i^* \left\langle \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \varphi_{ji}(\mathbf{q}_j) \right\} \right\rangle_j^*} = \\ &= \frac{1}{\left\langle \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \varphi_{ji}(\mathbf{q}_j) \right\} \right\rangle_j^*}. \end{aligned} \quad (37)$$

Если при интегрировании в (12) поменять местами порядок интегрирования по ω_i и ω_j , то имеем:

$$\frac{Q_{ij}^{aa}}{Q_i^a Q_j^a} = \frac{Q_{i(j)}^a Q_{j(i)}^{aa}}{Q_i^a Q_j^a} = \frac{1}{\left\langle \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \varphi_{ij}(\mathbf{q}_i) \right\} \right\rangle_i^*}. \quad (38)$$

Из сравнения (37) и (38) следует, что

$$\left\langle \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \varphi_{ij}(\mathbf{q}_i) \right\} \right\rangle_i^* = \left\langle \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \varphi_{ji}(\mathbf{q}_j) \right\} \right\rangle_j^*. \quad (39)$$

Аналогично, учитывая (39), получим:

$$\begin{aligned} \frac{Q_{ij}^{av}}{Q_i^a Q_j^v} &= \frac{1}{\left\langle \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \varphi_{ij}(\mathbf{q}_i) \right\} \right\rangle_i^*} = \frac{Q_{ij}^{va}}{Q_i^v Q_j^a}, \quad (40) \\ \frac{Q_{ij}^{vv}}{Q_i^v Q_j^v} &= 1, \quad (Q_{i(j)}^v = Q_i^v = \omega_i). \end{aligned} \quad (41)$$

Примем во внимание, что поля n_l^ε ($\varepsilon = a, v; l = 1, 2, \dots, M$) взаимосвязаны, поскольку $n_i^a + n_i^v = 1$. В качестве независимого выберем поле чисел заполнения для реальных частиц ($n_l = n_l^a$). Тогда все функционалы будут зависеть только от n_l ($n_l^v = 1 - n_l$), и для свободной энергии (34) чистой (однокомпонентной) неоднородной системы с учетом (37)–(41) получим следующее функциональное выражение:

$$\begin{aligned} F\{n_l\} &= -\theta \left\{ \sum_{i=1}^M [n_i \ln Q_i - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} (n_i + n_j - n_{ij}^{aa}) \ln \langle f_{ij} \rangle_i^* \right] - \\ &\quad \left. - \sum_{i=1}^M \left[\sum_{\mu=a,v} n_i^\mu \ln n_i^\mu + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \sum_{\mu, \nu=a,v} n_{ij}^{\mu\nu} \ln \left(\frac{n_{ij}^{\mu\nu}}{n_i^\mu n_j^\nu} \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (42)$$

Здесь $\langle f_{ij} \rangle_i^* = \left\langle \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \varphi_{ij}(\mathbf{q}_i) \right\} \right\rangle_i^*$, а вероятностные функции $n_{ij}^{\mu\nu}$, определяемые выражениями (31) и (32), следует рассматривать как функционалы только от поля унарных вероятностей n_l ($n_l^v = 1 - n_l$).

Анализируя окончательное выражение (42), заметим, что свободная энергия состоит из двух частей, определяемых выражениями в квадратных скобках под знаком суммирования по индексу i . Первая такая сумма непосредственно зависит от взаимодействия между молекулами рассматриваемой однокомпонентной системы, а вторая, содержащая слагаемые $n_i^\mu \ln n_i^\mu$ и $n_{ij}^{\mu\nu} \ln n_{ij}^{\mu\nu}$, учитывает энтропийный вклад от

унарных и бинарных макроскопических, т. е. сглаженных по микрообъемам ω_i , полей плотностей n_i^u и n_{ij}^{uv} .

В случае однородной системы из (42) получается выражение для свободной энергии, которое используется в работе [7] для статистического описания фазового перехода кристалл – жидкость.

Полученная в результате перенормировки замкнутая система интегральных уравнений (27) совместно с (31)–(33) определяет потенциалы средних сил как функционалы от некоторого поля унарной плотности, а выражение (42) для функционала свободной энергии неоднородной однокомпонентной системы позволяет провести исследование ее термодинамических свойств.

Заключение. Приведем еще один пример возможной перенормировки потенциалов средних сил. В рассмотренной выше перенормировке (26) соблюдается интегральное условие (29), которое перепишем здесь, используя обозначения:

$$f_{ij}(\mathbf{q}_i) \equiv \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\Phi_{ij}(\mathbf{q}_i)\right\}, f_{ij}^{(a)} \equiv \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\Phi_{ij}^{(a)}(\mathbf{q}_i)\right\}.$$

В этих обозначениях условие (29) имеет следующий вид:

$$\langle f_{ij} \rangle_i^* = \langle f_{ij}^{(a)}(\mathbf{q}_i) \rangle_i^*. \quad (43)$$

Потребуем, чтобы для новых потенциалов $\Phi_{ij}^*(\mathbf{q}_i)$ вместо (43) выполнялось соотношение

$$\langle f_{ij}^*(\mathbf{q}_i) \rangle_i^* = \frac{n_{ij}^{aa}}{n_i^a} \langle f_{ij}^{(a)}(\mathbf{q}_i) \rangle_i^* + \frac{n_{ij}^{av}}{n_i^a}, \quad (44)$$

которое позволяет записать и использовать новую замкнутую систему интегральных уравнений:

$$\exp\left\{-\frac{1}{\theta}\Phi_{ij}^*(\mathbf{q}_i)\right\} = \frac{n_{ij}^{aa}}{n_i^a} \left\langle \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\Phi(\|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j\|)\right\} \right\rangle_i^* + \frac{n_{ij}^{av}}{n_i^a}, \quad (45)$$

где

$$n_{ij}^{av} = n_i^a n_j^v P_{ij}^{av}, \quad v = a, v. \quad (46)$$

Функционал свободной энергии выразим через ее плотность $f_i\{n_l\}$:

$$F\{n_l\} = \sum_{i=1}^M f_i\{n_l\} \omega_i. \quad (47)$$

С учетом (44)–(46) и общего выражения (34) плотность $f_i\{n_l\}$ может быть записана в следующем виде:

$$f_i\{n_l\} = -\frac{\theta}{\omega_i} \left\{ n_i \ln Q_i - n_i \ln n_i - (1 - n_i) \ln(1 - n_i) - \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^M \left[(n_i + n_j) \ln \langle f_{ij} \rangle_i^* - n_{ij} \ln \langle f_{ij}^{(a)} \rangle_i^* + \sum_{\mu, v} n_{ij}^{\mu v} \ln P_{ij}^{\mu v} \right] \right\}. \quad (48)$$

Заметим, что на основании (48) при выполнении интегрального условия (43) формула (47) совпадает с ранее полученным выражением (42).

Запишем также уравнение для функционала большого термодинамического потенциала $\Omega\{n_l\} = -\mu \sum_{i=1}^M n_i + F\{n_l\}$, соответствующего открытой неоднородной системе с химическим потенциалом μ :

$$\Omega\{n_l\} = -\mu \sum_{i=1}^M n_i + \sum_{i=1}^M \omega_i f_i\{n_l\}. \quad (49)$$

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. Боголюбов Н. Н. Избранные труды. В 3 т. Т. 2. Киев: Наук. думка, 1970. 523 с.
3. Ротт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем. М.: Наука, 1979. 280 с.
4. Evans R. The nature of the liquid-vapour interface and other topics in the statistical mechanics of nonuniform, classical fluids // *Advances in Physics*. 1979. Vol. 28, no. 2. P. 143–200.
5. Narkevich I. I. Statistical theory of nonuniform systems and reduced description in the density fluctuation theory // *Physica*. 1982. Vol. 112A. P. 167–192.
6. Наркевич И. И. Метод множителей Лагранжа в проблеме нормировки коррелятивных функций многокомпонентного кристалла с вакансиями // *Высококачественные вещества*. 1990. № 1. С. 67–75.
7. 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.

References

1. Narkevich I. I. *Molekulyarno-statisticheskaya teoriya neodnorodnykh kondensirovannykh sred. Diss. dokt. fiz.-mat. nauk* [Molecular-statistical theory of the non-homogeneous condensed matter. Doct. Diss.]. St. Petersburg, 1993. 242 p.

2. Bogolubov N. N. *Izbrannyye trudy. V 3 tomakh. Tom 2* [Selected Works. In 3 vol. Vol. 2]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1970. 523 p.

3. Rott L. A. *Statisticheskaya teoriya molekulyarnykh sistem* [Statistical theory of molecular systems]. Moscow, Nauka Publ., 1979. 280 p.

4. Evans R. The nature of the liquid-vapour interface and other topics in the statistical mechanics of nonuniform, classical fluids. *Advances in Physics*, 1979, vol. 28, no. 2, pp. 143–200.

5. Narkevich I. I. Statistical theory of nonuniform systems and reduced description in the density fluctuation theory. *Physica*, 1982, vol. 112A, pp. 167–192.

6. Narkevich I. I. Lagrange multiplier method in the problem of normalization of the correlation functions of multicomponent crystal with vacancies. *Vysokochistyye veshchestva* [High-Purity substances], 1990, no. 1, pp. 67–75 (In Russian).

7. Narkevich I. I., Farafontova E. V. Optional statistical model of crystalline, liquid and gaseous states of matter. *Vesti NAN Belarusi* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus], series Physical-mathematical sciences, 2011, no. 3, pp. 71–79 (In Russian).

Информация об авторе

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: inarkevich@mail.ru

Information about the author

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

Поступила 10.12.2016