УДК 538.9

И. И. Наркевич, Е. В. Фарафонтова (БГТУ, г. Минск)

ПЕРЕНОРМИРОВКА ПОТЕНЦИАЛОВ СРЕДНИХ СИЛ В РАМКАХ ДВУХУРОВНЕВОГО МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКОГО ПОДХОДА И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ РАСЧЕТА СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ НЕОДНОРОДНОЙ СИСТЕМЫ

В работе используются общие статистические уравнения и формулы, отписывающие структуру и равновесные характеристики макроскопических неоднородных конденсированных многокомпонентных молекулярных систем [1]. Они получены в рамках двухуровневого молекулярно-статистического подхода [2, 3], который базируется на одновременном применении метода коррелятивных функций Боголюбова – Борна – Грина – Кирквуда – Ивона (ББГКИ) и метода условных распределений Л. А. Ротта [4], а также метода термодинамических функционалов плотности [5]. 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. После выполнения перенормировки потенциалов средних сил получена замкнутая система интегральных уравнений для новых потенциалов средних сил $\varphi^{*}_{ij}(\mathbf{q}_i)$ метода условных распределений для реальных молекул неоднородной системы:

$$\exp\left\{-\frac{1}{\theta}\varphi^{*}_{ij}(\mathbf{q}_i)\right\}=\frac{n_{ij}^{aa}}{n_i^a}\left\langle \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\Phi\left(\left|\mathbf{q}_i-\mathbf{q}_j\right|\right)\right\}\right\rangle_j^{*}+\frac{n_{ij}^{a\text{v}}}{n_i^a}\left\langle \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\varphi^{*}_{ij}(\mathbf{q}_i)\right\}\right\rangle_i^{*}. \quad (1)$$

Здесь $\theta = kT$; k – постоянная Больцмана; T – температура; n_i^a – числа заполнения ячеек объемом ω_i, на которые разделен весь объем V системы, т. е. вероятность того, что молекула находится в ячейке ω_i ($i = 1, 2, \ldots, M$); $n_{ij}^{\mu\nu}$ – вероятность того, что частица сорта μ находится в ячейке ω_i, а частица сорта ν – в ячейке ω_j (μ, $\nu = a$, v); $\Phi\left(\left|\mathbf{q}_i-\mathbf{q}_j\right|\right)$ – потенциал взаимодействия двух молекул с радиус-векторами $\mathbf{q}_i$ и $\mathbf{q}_j$; $\langle\ldots\rangle_j^{*}$ – усреднение по $\mathbf{q}_j$ в ячейке ω_j, выполненное с помощью функции

$$\tilde{F}^{*}_{11}(\mathbf{q}_j)=\exp\left\{-\frac{1}{\theta}\sum_{k\neq i,j}^{M}\varphi^{*}_{jk}(\mathbf{q}_j)\right\} \Big/ \int\limits_{\omega_i}\exp\left\{-\frac{1}{\theta}\sum_{k\neq i,j}^{M}\varphi^{*}_{jk}(\mathbf{q}_j)\right\}d\mathbf{q}_j. \quad (2)$$

Решение этой системы определяет унарную и бинарную функции распределения молекул системы, а также ее конфигурационный интеграл Q_N и свободную энергию $F\{n_l\} = -\theta \ln Q_N$:

$$Q_N = \prod_{i=1}^{M} \omega_i^{-n_i^{v}} \prod_{\mu} \prod_{i=1}^{M} \left(Q_i^{\mu} / n_i^{\mu}\right)^{n_i^{\mu}} \prod_{\mu,v} \prod_{i,j,\ j\neq i}^{M} \left(Q_{ij}^{\mu v} n_i^{\mu} n_j^{v} / \left(Q_i^{\mu} Q_j^{v} n_{ij}^{\mu v}\right)\right)^{n_{ij}^{\mu v}/2}, \ \mu, v = a, \mathrm{v}. \quad (3)$$

Здесь Q_i^{μ} и $Q_{ij}^{\mu v}$ – множители, нормирующие унарные и бинарные функции распределения на единицу.

$$F\{n_l\} = -\theta \left\{ \sum_{i=1}^{M} \left[n_i \ln Q_i^{a} - \frac{1}{2} \sum_{j\neq i}^{M} \left(n_i + n_j - n_{ij}^{aa}\right) \ln \left\langle \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \varphi_{ij}(\mathbf{q}_i)\right\} \right\rangle_i^{*} \right] - \right.$$

$$\left. - \sum_{i=1}^{M} \left[\sum_{\mu=a,\mathrm{v}} n_i^{\mu} \ln n_i^{\mu} + \frac{1}{2} \sum_{j\neq i}^{M} \sum_{\mu,v=a,\mathrm{v}} n_{ij}^{\mu v} \ln\left(n_{ij}^{\mu v} / \left(n_i^{\mu} n_j^{v}\right)\right) \right] \right\}, \ n_i = n_i^{a}, \ n_l = n_l^{a}. \quad (4)$$

Для конфигурационного интеграла Q_N как функционала от дискретных полей одноячеечных n_i^{μ} и двухячеечных $n_{ij}^{\mu v}$ чисел заполнений решена вариационная задача [1] и установлена связь между $n_{ij}^{\mu v}$ и n_i^{μ}, которая для однокомпонентной системы при μ, v = a, v имеет следующий вид:

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

где $n_{ij}^{aa} = n_i^{a} - n_{ij}^{a\mathrm{v}}$, $n_{ij}^{\mathrm{vv}} = n_j^{\mathrm{v}} - n_{ij}^{a\mathrm{v}}$, $n_{ij}^{\mathrm{v}a} = n_i^{\mathrm{v}} - n_j^{\mathrm{v}} + n_{ij}^{a\mathrm{v}}$, $A_{ij} = Q_{ij}^{aa} Q_{ij}^{\mathrm{vv}} / \left(Q_{ij}^{a\mathrm{v}} Q_{ij}^{\mathrm{v}a}\right) - 1$. (5)

ЛИТЕРАТУРА

1. Наркевич И. И. Метод множителей Лагранжа в проблеме нормировки коррелятивных функций многокомпонентного кристалла с вакансиями // Высокочистые вещества. 1990 г. №1. С. 67-75.
2. Наркевич И. И. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред: дис. … д-ра физ.-мат. наук: 01.04.14. СПб. 1993. 242 л.
3. Narkevich I. I. Statistical theory of nonuniform systems and reduced description in the density fluctuation theory // Physica. 1982. Vol. 112A. P. 167-192.
4. Ротт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем // М.: Наука, 1979. 280 с.
5. Evans R. The nature of the liquid-vapous interface and other topics in the statistical mechanics of nonuniform, classical fluids // Advances in Physics. 1979. Vol. 28, no. 2. P. 143-200.