

2. Haus J. and Kher K. W. // Phys. Repts. - 1987. - V. 150. - P. 263.
3. Gomer R. // Rep. Progr. Phys. - 1990. - V. 53. - P. 917.
4. Zhdanov V. P. Elementary physicochemical processes on solid surfaces. New York: Plenum, 1991.
5. Allnat A. R. and Lidard A. B. Atomic transport in solids. - Cambridge: Cambr. Univ. Press, 1993.
6. Бокун Г. С., Вихренко В. С., Убинг К. Труды БГТУ. - 1998. - Вып. 6. Сер. IV - физ.-мат. науки и информатика. - С.28.
7. Грода Я. Г. Труды БГТУ. - 1999. - Вып. 7. Сер. IV - физ.-мат. науки и информатика.
8. Хуанг К. Статистическая механика. - Москва: Мир, 1966.

УДК 531.19

Я. Г. Грода, аспирант

ДИАГРАММНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА

The free energy of two- and three-dimensional lattice systems is represented by the diagram expansion with averaging over states of a reference system. The reference system is described by oneparticle mean potentials. The table of the expansion coefficients up to four-vertex graphs is given.

1. ВВЕДЕНИЕ

Решеточные системы рассматриваются как модели многих физических, информационных и т. п. процессов. С их помощью успешно моделируются многие свойства адсорбированных на поверхностях частиц дефектных структур в ионных кристаллах и твердых растворах [1-5].

Наиболее простыми и известными подходами к исследованию свойств таких систем являются приближения среднего поля: молекулярного среднего поля Брэгга - Вильямса или Бете - Пайерлса (квази-химического). Они позволяют дать качественное описание некоторых свойств решеточных систем, но их точность недостаточна для количественных исследований.

Более последовательно свойства решеточных систем могут быть изучены на основе различного рода диаграммных приближений. Диаграммные разложения были введены в рассмотрение Майером для изучения свойств неидеальных систем [6]. Известно (см. [7]), что такое разложение для жидкости содержит только неприводимые диаграммы.

Однако вследствие ограничений перекрытия [8] это разложение не может быть непосредственно применено к решеточному газу. Для изучения диаграммного разложения в последнем случае можно воспользоваться техникой теории графов [8]. Следует отметить, что при этом возникают значительные вычислительные трудности [9] и для получения нескольких первых диаграмм более простым может оказаться прямое диаграммное разложение выражения для статистической суммы.

Целью данной работы является вывод диаграммного разложения свободной энергии решеточного газа для плоской квадратной и простой кубической решеток с учетом взаимодействий первых (ближайших) и вторых соседей. В этом приближении топологические различия указанных систем сводятся к различию в соответствующих координационных числах (т. е., к различию в количестве узлов первой и второй координационных сфер).

Как и в [10, 11], наряду с исследуемой рассматривается базисная система, свойства которой определяются средними потенциалами. Свободная энергия изучаемой модели определяется усреднением диаграммного разложения по состояниям базисной системы. Самосоглашенные уравнения для средних потенциалов вытекают из требования экстремальности некоторой удерживаемой части диаграммного разложения.

2. ДИАГРАММНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ

В работе [11] показано, что статистическая сумма изучаемой системы может быть представлена в виде

$$Q_N = Q_N^{(0)} \left\langle \exp[-\beta(U_N - U_N^{(0)})] \right\rangle_0, \quad (1)$$

где $Q_N^{(0)}$ - статистическая сумма соответствующей базисной системы потенциальная энергия которой описывается одночастичными средними потенциалами $\varphi_j(\hat{n}_i)$ взаимодействия частицы ($\hat{n}_i = 1$) или вакансии ($\hat{n}_i = 0$), находящихся в узле i с узлом j . c_0 и c_1 - концентрации вакансий и частиц соответственно ($c_0 = (N - n)/N$, $c_1 = n/N$, $c_0 + c_1 = 1$); U_N и $U_N^{(0)}$ - потенциальная энергия изучаемой и базисной систем соответственно; $\beta = (k_B T)^{-1}$, где k_B - постоянная Больцмана $\langle \dots \rangle_0$ обозначает усреднение по состояниям базисной системы:

$$\langle A_{mkl\dots} \rangle_0 = \sum_{m,k,l,\dots}^N A_{mkl\dots} \theta_m \theta_k \theta_l \dots \quad (2)$$

Здесь индексы k, m, l обозначают одновременно и числа заполнения, и узлы решетки, т. е. суммирование в (2) означает суммирование по всем возможным узлам и по всем возможным числам заполнения, удовлетворяющим условию

$$\sum_{i=1}^N \hat{n}_i = n. \quad (3)$$

Конкретный вид усредняющих функций θ зависит от ансамбля, в котором рассматривается изучаемая система. Так, например, в большом каноническом ансамбле, в котором нет ограничений на количество частиц в системе, усредняющие функции равны просто средним концентрациям $\theta_0 = c_0$ и $\theta_1 = c_1$. В каноническом ансамбле, в котором мы и проводим рассмотрение, проще записать произведение всех усредняющих функций θ для некоторой величины, относящейся к Γ узлам решетки, γ из которых заняты частицами, а $\Gamma - \gamma$ вакантны (другими словами, величина A имеет Γ индексов, γ из них 1, а $\Gamma - \gamma = 0$). Для независимых узлов решетки, входящих в Γ - вершинный кластер A , эта величина равна

$$\theta_{\Gamma\gamma} = \frac{C_n^\gamma C_{N-n}^{\Gamma-\gamma}}{C_N^\Gamma C_\Gamma^\gamma}, \quad (4)$$

где C_N^Γ - количество способов размещения Γ - вершинного кластера на N узлах решетки, C_Γ^γ - количество способов размещения γ частиц в Γ - вершинном кластере, а C_n^γ и $C_{N-n}^{\Gamma-\gamma}$ - количество способов выбора определенного числа частиц и вакансий, соответственно, из общего их числа. Используя определение $C_N^n = N!/[n!(N-n)!]$, получаем

$$\theta_{\Gamma\gamma} = \theta_m \theta_k \theta_l \dots = \frac{(N-\Gamma)!}{N!} \frac{n!}{(n-\gamma)!} \frac{(N-n)!}{(N-n-\Gamma+\gamma)!}. \quad (5)$$

Затем, пользуясь формулой Стирлинга ($N! \cong N^N e^{-N} (2\pi N)^{1/2}$), можем записать:

$$\begin{aligned} \theta_{\Gamma\gamma} &\cong c_1^\gamma c_0^{\Gamma-\gamma} \left(1 - \frac{\Gamma}{N}\right)^{1/2-\Gamma} \left(1 - \frac{\gamma}{c_1 N}\right)^{\gamma-1/2} \left(1 - \frac{\Gamma-\gamma}{c_0 N}\right)^{\Gamma-\gamma-1/2} = \\ &= c_1^\gamma c_0^{\Gamma-\gamma} + \frac{1}{N} \frac{c_1^\gamma c_0^{\Gamma-\gamma}}{2} (\Gamma(2\Gamma-1) + \frac{1}{c_1} \gamma(1-2\gamma) + \\ &+ \frac{1}{c_0} (\Gamma-\gamma)[1-2(\Gamma-\gamma)]) \dots \end{aligned} \quad (6)$$

Вводя функции майеровского типа

$$f_{ij}(n_i, n_j) = \exp\{-\beta[\Phi_{ij} n_i n_j - \varphi_j(n_i) - \varphi_i(n_j)]\} - 1, \quad (7)$$

можно переписать статистическую сумму (1) следующим образом:

$$Q_N = Q_N^{(0)} \left\langle \prod_{i=1}^N \prod_{j=i+1}^N (1 + f_{ij}) \right\rangle_0. \quad (8)$$

Используем следующие обозначения:

$$Q_N^{(d)} = \left\langle \prod_{i=1}^N \prod_{j=i+1}^N (1 + f_{ij}) \right\rangle_0, \quad (9)$$

$$Q_N = Q_N^{(0)} Q_N^{(d)}. \quad (10)$$

Тогда для свободной энергии в расчете на один узел решетки получаем выражение

$$\begin{aligned} F &= -\frac{k_B T}{N} \ln Q_N = -\frac{k_B T}{N} \ln Q_N^{(0)} - \frac{k_B T}{N} \ln Q_N^{(d)} = \\ &= F^{(0)} + F^{(d)}, \end{aligned} \quad (11)$$

$$F^{(0)} = -\frac{k_B T}{N} \ln Q_N^{(0)}, \quad F^{(d)} = -\frac{k_B T}{N} \ln Q_N^{(d)}. \quad (12)$$

Часть свободной энергии, соответствующая базисной системе $F^{(0)}$, может быть определена в явном виде логарифмированием выражения для $Q_N^{(0)}$ (см. [11]):

$$F^{(0)} = -k_B T (c_0 \ln \frac{Q_0}{c_0} + c_1 \ln \frac{Q_1}{c_1}), \quad (13)$$

где

$$Q_\alpha = \exp(-\beta \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^N \varphi_j(n_i)). \quad (14)$$

Для диаграммной части статистической суммы $Q_N^{(d)}$ можем записать

$$Q_N^{(d)} = \exp(-\beta N F^{(d)}) = 1 - \beta N F^{(d)} + (\beta N F^{(d)})^2 / 2! - \dots \quad (15)$$

Кроме этого, мы можем провести формальное разложение диаграммной части статистической суммы и сгруппировать члены, стоящие при одинаковых степенях N :

$$Q_N^{(d)} = A_0 + A_1 N + A_2 N^2 + \dots \quad (16)$$

Сопоставляя ряды (15) и (16), можно сделать вывод:

$$A_1 = -k_B T F^{(d)}. \quad (17)$$

Таким образом, проведя диаграммное разложение $Q_N^{(d)}$ и группируя члены, линейные по N , мы получим диаграммную часть свободной энергии $F^{(d)}$.

Для простоты дальнейших рассуждений будем классифицировать диаграммы по числу входящих в них вершин и ограничимся рассмотрением 2-, 3- и 4- вершинных диаграмм, поскольку рассмотрение этих диаграмм выявляет все характерные особенности вычисления весовых коэффициентов диаграмм любой размерности.

В таблице 1 приведены все диаграммы указанных размерностей с соответствующими им весовыми коэффициентами для плоской квадратной и простой кубической решеток. Вес любого связанного графа пропорционален N , поскольку одна и только одна вершина подобного графа может быть размещена в N узлах решетки (здесь мы пренебрегаем граничными эффектами, связанными с конечностью размеров решетки). Например, весовой коэффициент квадратного графа, который состоит из четырех связей между ближайшими соседями, $f_{ij}^{(1)} f_{jk}^{(1)} f_{kl}^{(1)} f_{li}^{(1)}$ равен. Первый множитель $N z_1 / 2$ есть число связей между первыми соседями на квадратной решетке с N узлами. При

фиксированной первой связи вторая может быть выбрана $3(z_1 - 2)$ способами, третья - двумя и четвертая - одним. Симметрия графа учитывается делением результата на $4!$, поскольку граф содержит четыре эквивалентные связи.

Для квадратного графа с одной диагональю, являющейся связью между вторыми соседями, $f_{ij}^{(1)} f_{jk}^{(1)} f_{kl}^{(1)} f_{li}^{(1)} f_{ik}^{(2)}$ дополнительный множитель 2 отражает тот факт, что эта диагональ может быть выбрана двумя способами.

Вес квадратного графа с двумя диагоналями $f_{ij}^{(1)} f_{jk}^{(1)} f_{kl}^{(1)} f_{li}^{(1)} f_{ik}^{(2)} f_{jl}^{(2)}$ равен весу графа без диагоналей, поскольку дополнительный множитель 2 компенсируется делением на $2!$, что обусловлено наличием в графе двух дополнительных эквивалентных связей.

Для несвязанного графа, состоящего из двух связей, например, между ближайшими соседями, $f_{ij}^{(1)} f_{kl}^{(1)}$ ситуация незначительно изменяется. Первая связь $f_{ij}^{(1)}$ может быть размещена на решетке $Nz_1/2$ способами, а вторая $f_{kl}^{(1)}$ - $Nz_1/2 - 2z_1 + 1$ способами, и поскольку обе эти связи эквивалентны, результирующий весовой множитель равен $(1/2!)(Nz_1/2)(Nz_1/2 - 2z_1 + 1)$. Таким образом, весовой множитель несвязанных диаграмм, помимо вклада пропорционального N , содержит слагаемые, пропорциональные N^2 , а поскольку усредняющие функции (6) содержат пропорциональные $1/N$, то в результате усреднения даст некоторый дополнительный вклад в статистическую сумму. Полный вклад таких диаграмм в разложение для статистической суммы равен

$$\begin{aligned}
 A_1^{(nc)} = & -\frac{1}{2!} \frac{z_1}{2} (2z_1 - 1) \sum_{i,j,k,l=0}^1 c_i c_j c_k c_l f_{ij}^{(1)} f_{kl}^{(1)} - \\
 & -\frac{1}{2!} \frac{z_2}{2} (2z_2 - 1) \sum_{i,j,k,l=0}^1 c_i c_j c_k c_l f_{ij}^{(2)} f_{kl}^{(2)} - z_1 z_2 \sum_{i,j,k,l=0}^1 c_i c_j c_k c_l f_{ij}^{(1)} f_{kl}^{(2)} + \\
 & + \frac{1}{2!} \left(\frac{z_1}{2} \right)^2 \sum_{i,j,k,l=0}^1 \tilde{\theta}_{4;i+j+k+l} f_{ij}^{(1)} f_{kl}^{(1)} +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2!} \left(\frac{z_2}{2} \right)^2 \sum_{i,j,k,l=0}^1 \tilde{\theta}_{4;i+j+k+l} f_{ij}^{(2)} f_{kl}^{(2)} + \\
& + \left(\frac{z_1 z_2}{4} \right) \sum_{i,j,k,l=0}^1 \tilde{\theta}_{4;i+j+k+l} f_{ij}^{(1)} f_{kl}^{(2)}, \quad (18)
\end{aligned}$$

где

$$\tilde{\theta}_{\Gamma\gamma} = \frac{c_1^\gamma c_0^{\Gamma-\gamma}}{2} \left\{ \Gamma(2\Gamma-1) + \frac{1}{c_1} \gamma(1-2\gamma) + \frac{1}{c_0} (\Gamma-\gamma)[1-2(\Gamma-\gamma)] \right\}, \quad (19)$$

а $f_{ij}^{(1)}$ и $f_{ij}^{(2)}$ есть майеровскиподобные функции вида (6), определенные для первых и вторых соседей соответственно.

Таблица 1

2 -, 3 - и 4 - вершинные диаграммы и их весовые множители

Диаграмма	Весовой множитель, деленный на N		
	Общий вид	Плоская квадратная решетка	Простая кубическая решетка
1	2	3	4
$f_{ij}^{(1)}$	$\frac{z_1}{2}$	2	3
$f_{ij}^{(2)}$	$\frac{z_2}{2}$	2	6
$f_{ij}^{(1)} f_{jk}^{(1)}$	$\frac{1}{2!} \frac{z_1}{2} 2(z_1-1)$	6	15
$f_{ij}^{(2)} f_{jk}^{(2)}$	$\frac{1}{2!} \frac{z_2}{2} 2(z_2-1)$	6	66
$f_{ij}^{(2)} f_{jk}^{(1)}$	$\frac{z_1}{2} 2z_2$	16	72
$f_{ij}^{(2)} f_{jk}^{(1)} f_{ki}^{(1)}$	$\frac{1}{2!} \frac{z_1}{2} 2(z_1-2)$	4	12

1	2	3	4
$f_{ij}^{(1)} f_{jk}^{(1)} f_{kl}^{(1)} f_{li}^{(1)} f_{ik}^{(2)} f_{jl}^{(2)}$	$\frac{1}{4!} \frac{1}{2!} \frac{z_1}{2} 3(z_1 - 2) 2 \times 1 \times 2 \times 1$	1	3
$f_{ij}^{(1)} f_{jk}^{(1)} f_{kl}^{(1)} f_{li}^{(1)} f_{ik}^{(2)}$	$\frac{1}{4!} \frac{z_1}{2} 3(z_1 - 2) 2 \times 1 \times 2$	2	6
$f_{ij}^{(1)} f_{jk}^{(1)} f_{kl}^{(1)} f_{ik}^{(2)} f_{jl}^{(2)}$	$\frac{1}{2!} \frac{1}{2!} \frac{z_1}{2} (z_1 - 2) 2(z_1 - 2) 2 \times 1$	8	48
$f_{ij}^{(1)} f_{jk}^{(1)} f_{kl}^{(1)} f_{li}^{(1)}$	$\frac{1}{4!} \frac{z_1}{2} 3(z_1 - 2) 2 \times 1$	1	3
$f_{ij}^{(1)} f_{jk}^{(1)} f_{kl}^{(1)} f_{ik}^{(2)}$	$\frac{1}{2!} \frac{z_1}{2} 2(z_1 - 2) 1 \times 2(z_1 - 1)$	24	120
$f_{ij}^{(1)} f_{jk}^{(1)} f_{ik}^{(2)} f_{jl}^{(2)}$	$\frac{1}{2!} \frac{z_1}{2} 2(z_1 - 2) z_2$	16	144
$f_{ij}^{(1)} f_{kl}^{(1)} f_{ik}^{(2)} f_{jl}^{(2)}$	$\frac{1}{2!} \frac{1}{2!} \frac{z_2}{2} [2(z_1 - 2) + 2(z_1 - 2)]$	6	36
$f_{ij}^{(1)} f_{jk}^{(1)} f_{kl}^{(1)}$	$\frac{1}{2!} \frac{z_1}{2} 2(z_1 - 2)(z_1 - 1)$	18	75
$f_{ij}^{(1)} f_{jk}^{(2)} f_{kl}^{(1)}$	$\frac{1}{2!} \frac{z_2}{2} [2(z_1 - 2) z_1 + 2 \times 2(z_1 - 1)]$	28	204
$f_{ij}^{(1)} f_{ik}^{(2)} f_{jl}^{(2)}$	$\frac{1}{2!} \frac{z_2}{2} 2 z_1 z_2$	32	432
$f_{ij}^{(1)} f_{jk}^{(1)} f_{jl}^{(2)}$	$\frac{1}{2!} \frac{z_1}{2} 2(z_1 - 1) z_2$	24	180
$f_{ij}^{(1)} f_{jk}^{(1)} f_{jl}^{(1)} f_{ik}^{(2)} f_{lk}^{(2)}$	$\frac{1}{2!} \frac{1}{2!} \frac{z_1}{2} 2(z_1 - 2)(z_1 - 3) \times 2 \times 1$	4	36
$f_{ij}^{(1)} f_{jk}^{(1)} f_{jl}^{(2)} f_{ik}^{(2)}$	$\frac{1}{2!} \frac{z_1}{2} 2(z_1 - 2)(z_1 - 2)$	8	48
$f_{ij}^{(1)} f_{jl}^{(1)} f_{ik}^{(2)} f_{lk}^{(2)}$	$\frac{1}{2!} \frac{1}{2!} \frac{z_1}{2} 2(z_1 - 2)(z_1 - 3) \times 2$	4	36

1	2	3	4
$f_{ij}^{(1)} f_{jk}^{(1)} f_{ik}^{(2)} f_{lk}^{(2)}$	$\frac{1}{2!} \frac{z_1}{2} 2(z_1 - 2)2(z_1 - 1)$	24	264
$f_{ij}^{(1)} f_{jk}^{(1)} f_{lk}^{(2)}$	$\frac{z_1}{2} [2(z_1 - 2)(z_2 - 1) + 2 \times 1 \times z_2]$	40	336
$f_{ij}^{(1)} f_{ik}^{(2)} f_{lk}^{(2)}$	$\frac{z_2}{2} 2(z_2 - 2)z_1$	48	792
$f_{ij}^{(1)} f_{jk}^{(1)} f_{jl}^{(1)}$	$\frac{1}{3!} \frac{z_1}{2} 2(z_1 - 1)(z_1 - 2)$	4	20
$f_{jk}^{(1)} f_{ik}^{(2)} f_{lk}^{(2)}$	$\frac{1}{2!} \frac{z_2}{2} 2(z_2 - 1)z_1$	24	396
$f_{ij}^{(2)} f_{jk}^{(2)} f_{kl}^{(2)} f_{li}^{(2)}$	$\frac{1}{4!} \frac{z_1}{2} 2(z_1 - 1)(z_1 - 2)(z_1 - 3)$	1	15
$f_{ij}^{(2)} f_{jk}^{(2)} f_{kl}^{(2)}$	$\frac{1}{2!} \frac{z_2}{2} 2(z_2 - 1)(z_2 - 1)$	18	726
$f_{ij}^{(2)} f_{jk}^{(2)} f_{jl}^{(2)}$	$\frac{1}{3!} \frac{z_2}{2} 2(z_2 - 1)(z_2 - 2)$	4	220
$f_{ij}^{(1)} f_{kl}^{(1)}$	$\frac{1}{2!} \frac{z_1}{2} \left(\frac{Nz_1}{2} - 2(z_1 - 1) - 1 \right)$	(2N-7)	1.5(3N-9)
$f_{ij}^{(2)} f_{kl}^{(2)}$	$\frac{1}{2!} \frac{z_2}{2} \left(\frac{Nz_2}{2} - 2(z_2 - 1) - 1 \right)$	(2N-7)	3(6N-23)
$f_{ij}^{(1)} f_{kl}^{(2)}$	$\frac{z_2}{2} \left(\frac{Nz_1}{2} - 2z_1 \right)$	2(2N-8)	6(3N-12)

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как было показано в [11], применение самосогласованного диаграммного приближения к двумерному решеточному газу позволяет хорошо воспроизводить диаграмму равновесия решеточного газа со взаимодействием ближайших соседей, полученную моделированием по методу Монте-Карло [12-14]. При этом результаты существенно улучшаются, если для свободной энергии принять выражение вида

$$F = F_0 - \lambda \sum_{i,j,k,l=0}^1 c_i c_j c_k c_l f_{ij}^{(1)} f_{jk}^{(1)} f_{kl}^{(1)} f_{li}^{(1)}, \quad (20)$$

где $\lambda=0.25$. Это выражение приводит к диаграмме фазового перехода первого рода решеточный газ - решеточная жидкость [11], практически не отличающуюся от полученной по методу Монте-Карло или на основании точного решения Онзагера для модели Изинга.

Критическая температура, химический потенциал и вероятности заполнения двух соседних узлов решетки частицами или вакансиями, найденные на основе предложенного подхода, в пределах одного процента совпадают с точными значениями, известными из решения Онзагера модели Изинга в нулевом магнитном поле [15] и с результатами моделирования по методу Монте-Карло [13]. Кроме того, показано, что упоминавшееся выше квазихимическое приближение среднего поля есть не что иное, как диаграммное разложение, учитывающее диаграммы низшей размерности. Отметим, что учет взаимодействия более далеких, чем первых соседей, может рассматриваться как обобщение традиционного квазихимического приближения, обычно учитывающего взаимодействия лишь первых соседей.

Таким образом, самосогласованное диаграммное приближение позволяет вычислять термодинамические свойства решеточных систем с точностью порядка точности моделирования по методу Монте-Карло во всей области термодинамических переменных (за исключением, возможно, ближайшей окрестности критической точки). При этом вычисления могут проводиться на персональных ЭВМ, а не на мощных вычислительных комплексах, что имеет место в случае моделирования по методу Монте-Карло.

Работа выполнена при поддержке INTAS, грант 96-0533.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fisher M. E. The nature of critical points. - Colorado: Univ. of Colorado Press, 1965.
2. Haus J. and Kher K. W. // Phys. Repts. - 1987. - V. 150. - P. 263.
3. Gomer R. // Rep. Progr. Phys. - 1990. - V. 53. - P. 917.
4. Zhdanov V. P. Elementary physicochemical processes on solid surfaces. New York: Plenum, 1991.
5. Allnat A. R. and Lidard A. B. Atomic transport in solids. - Cambridge: Cambr. Univ. Press, 1993.
6. Майер Дж., Гепшерт-Майер М. Статистическая механика. - Москва: Мир, 1980.

7. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. - Москва: Мир, 1952.
8. Phase transitions and critical phenomena, edited by C. Domb, M.S. Green. - New York: Academic Press, V. 3, P.1, 1974.
9. Domb C. // Adv. in Phys. - 1960. - V. 9, nos. 34, 35. - P.
10. Вихренко В. С., Бокун Г. С. // Труды БГТУ - 1997. - Вып. 5. Сер. IV - физ. - мат. науки. - С. 20.
11. Бокун Г. С., Вихренко В. С., Убинг К. Труды БГТУ. - 1998. - Вып. 6, Сер. IV - физ.-мат. науки. и информатика. - С.28.
12. Binder K. and Landau D. P. // Phys. Rev. - 1980 - V. B21. - P. 1941.
13. Uebing C. and Gomer G. // J. Chem. Phys. - 1991. - V. 95. - P. 7636.
14. Uebing C. and Gomer G. // Surf. Sci. - 1997. - V. 33. - P. 381.
15. Хуанг К. Статистическая механика. - Москва: Мир, 1966.

УДК 533.9

В. В. Белов, доцент

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

The symmetric model of an electrolyte is considered. The solvent is taken into account by the dielectric permeability constant. The closed system of nonlinear integral equations for the effective potentials defining a pair distribution functions of ions is obtained. The results of its numerical solution are analysed.

Рассмотрим простейшую схему описания равновесной системы из N заряженных частиц в объеме V в режиме электролита, когда растворитель учитывается только с помощью постоянной диэлектрической проницаемости ϵ , основываясь на подходе, предложенном в работе [1]. Конфигурационный интеграл такой системы имеет вид

$$Q_N = \int_V d1 \cdots \int_V dN \exp[-\beta U_N], \quad (1)$$

где $\beta = 1/k_B T$; k_B – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура;

$$U_N = \Phi_N^s + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e_i e_j}{\epsilon |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \{ \Phi^s(i, j) + \Phi^c(i, j) \} \quad (2)$$