

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

**ИТЕРАЦИОННАЯ ПРОЦЕДУРА ВЫЧИСЛЕНИЯ
КОРРЕЛЯТИВНЫХ ФУНКЦИЙ
В МЕТОДЕ УСЛОВНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ**

(Представлено академиком АН БССР Ф. И. Федоровым)

Статистический метод условных распределений позволяет развить ряд последовательных приближений в вычислении конфигурационного интеграла (1).

Здесь рассмотрим вычисление коррелятивных функций и конфигурационного интеграла для основного в случае конденсированных сред F_{11} -приближения. Сущность приближения заключается в следующем. Весь объем системы V разбивается на молекулярные ячейки объемом $v = V/N$ (N — число частиц в системе) и учитываются только те состояния, когда в каждой ячейке находится по одной частице (1, 2).

Условная функция $F_{11}^{(1)}(q^i|q^1)$, имеющая смысл плотности вероятности нахождения частицы вблизи координаты q^i в i -ячейке при условии, что в первой ячейке частица фиксирована в точке q^1 , определяется соотношениями

$$F_{11}^{(1)}(q^i|q^1) = C_i(q^1) \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \left[\Phi(|q^i - q^1|) + \sum_{j \neq 1, i}^N \Phi_{ij}(q^i|q^1) \right] \right\}; \quad (1)$$

$$\Phi_{ij}(q^i|q^1) = \int \left[\int_{v_j} \frac{\partial \phi(|q^j - q^i|)}{\partial q^{j\alpha}} F_{11}^{(1)}(q^i|q^1, q^j) dq^j \right] dq^{i\alpha}; \quad (2)$$

$$C_i^{-1}(q^1) = \int_{v_i} \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \left[\Phi(|q^i - q^1|) + \sum_{j \neq 1, i} \Phi_{ij}(q^i|q^1) \right] \right\} dq^i, \quad (3)$$

$F_{11}^{(1)}(q^i|q^1, q^j)$ определяет плотность вероятности для частицы в ячейке с номером j (v_j) при фиксированных частицах в ячейках v_1 и v_i .

В соответствии с (2) $\Phi_{ij}(q^i|q^1)$ является потенциалом средней силы, действующей на молекулу в ячейке v_i со стороны частицы в ячейке v_j при фиксированном положении молекулы в первой ячейке.

В конденсированной среде поведение частицы определяется всеми соседями. Поэтому оправдано предположение, что возможное фиксирование одного из них не приводит к существенному изменению потенциала средней силы. В соответствии с этим в дальнейшем положим

$$\Phi_{ij}(q^i|q^1) = \Phi_{ij}(q^i). \quad (4)$$

Принятое предположение позволяет замкнуть на втором уравнении бесконечную цепочку, определяющую функции распределения. В даль-

нейшем задача состоит в том, чтобы получить систему уравнений, которая была бы удобной для решения методом итераций с использованием ЭВМ.

Для этого представим в соответствии с формулой Байеса функцию $F_{11}^{(1)}(q^1, q^i)$ двумя способами:

$$F_{11}(q^1) F_{11}^{(1)}(q^i|q^1) = F_{11}(q^i) F_{11}^{(1)}(q^1|q^i). \quad (5)$$

Используя здесь (1), после разделения переменных получим

$$F_{11}(q^1) = \frac{\lambda_{1i}}{C_i(q^1)} \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \sum_{j \neq 1, i}^N \Phi_{1j}(q^1) \right\}, \quad (6)$$

λ_{1i} — постоянная разделения переменных.

Определяющее уравнение для функции $F_{11}(q^1)$ можно переписать в виде

$$\frac{\partial}{\partial q^{1\alpha}} \ln F_{11}(q^1) + \frac{1}{kT} \sum_{i=2}^N \int_{v_i} \frac{\partial \Phi(|q^1 - q^i|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{11}^{(1)}(q^i|q^1) dq^i = 0, \quad (7)$$

а (3) после дифференцирования и с учетом (4) и (1) приобретает форму

$$\frac{\partial}{\partial q^{1\alpha}} \ln C_i(q^1) = \frac{1}{kT} \int_{v_i} \frac{\partial \Phi(|q^1 - q^i|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{11}^{(1)}(q^i|q^1) dq^i. \quad (8)$$

Комбинируя (6) — (8) и учитывая, что λ_{1i} не зависит от координат, приходим к системе уравнений ($i = 2, 3, \dots, N$)

$$\frac{\partial}{\partial q^{1\alpha}} \left[\ln \prod_{j \neq 1, i}^N \left(\exp \left\{ -\frac{1}{kT} \Phi_{1j}(q^1) \right\} C_j(q^1) \right) \right] = 0. \quad (9)$$

Систему (9) удобно представить в виде

$$\frac{\partial}{\partial q^{1\alpha}} \left[\ln \left(\exp \left\{ -\frac{1}{kT} \Phi_{1i}(q^1) \right\} C_i(q^1) \right) \right] = 0, \quad (10)$$

что и позволяет записать ее решение

$$\exp \left\{ -\frac{1}{kT} \Phi_{1i}(q^1) \right\} = \frac{C_i(\infty)}{C_i(q^1)}. \quad (11)$$

Для получения искомого результата подставим в (11) значение C_i из (3)

$$\exp \left\{ -\frac{\Phi_{1i}(q^1)}{kT} \right\} = \frac{\int_{v_i} \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \left[\Phi(|q^1 - q^i|) + \sum_{j \neq 1, i}^N \Phi_{ij}(q^i) \right] \right\} dq^i}{\int_{v_i} \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \sum_{j \neq 1, i}^N \Phi_{ij}(q^i) \right\} dq^i}. \quad (12)$$

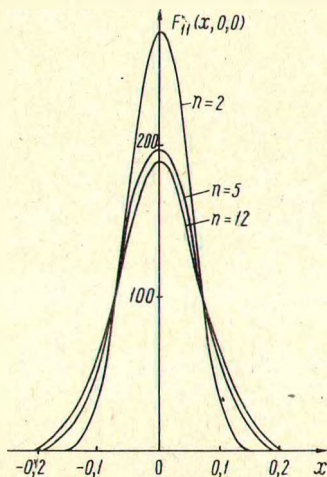
Система уравнений (12) является замкнутой относительно потенциалов $\Phi_{ij}(q^i)$ и позволяет развить итерационную процедуру на ЭВМ. В качестве пробных функций в правых частях (12) использованы выражения для Φ_{ij} , ранее полученные из решения уравнений (1) — (3) в первом приближении для молекулярного кристалла. Приближение основано на том, что функции $F_{11}^{(1)}(q^i|q^1)$ и $F_{11}^{(11)}(q^i|q^1, q^i)$ принимаются отличными от нуля и имеющими постоянное значение только внутри сфер с центрами в узлах решетки. Это

соответствует тому, что функции распределения имеют выраженные максимумы. В первом приближении радиусы сфер одинаковые и находятся также решением на ЭВМ.

В результате применения пробных функций в левых частях (12) получаются выражения для Φ_{1i} . Последние снова подставляются в правые части (12). Это позволяет определить второе приближение для Φ_{1i} , и итерация повторяется до тех пор, пока $n+1$ - и n -приближения не окажутся достаточно близкими.

Описанная итерационная процедура выполнена на ЭВМ «Минск-22». Термодинамические условия соответствовали кристаллическому состоянию вещества: $v^* = v/\sigma^3 = 0,9$, $\theta^* = kT/\varepsilon = 1$ (σ и ε — параметры потенциала Леннарда-Джонса), а центры ячеек составляли гранцентрированную кубическую решетку.

Для сокращения продолжительности вычислений использованы некоторые упрощения. Предполагалось, что $\Phi_{ij}(\mathbf{q}^i)$ зависит только от расстояния между i -молекулой и центром ячейки v_j . При интегрировании в (12) по объему v_i ось, проходящая через центры ячеек v_1 и v_i , принималась за ось.



Функция распределения $F_{11}(x, 0, 0)$. Начало системы координат в центре ячейки, ось x выбрана в направлении ближайшего соседа

аксиальной симметрии, что позволило понизить кратность интеграла. Система уравнений (12) решалась с учетом корреляций частицы с ее ближайшими соседями; вторые соседи предполагались равномерно распределенными возле центров своих ячеек.

Сходимость итерационной процедуры определялась по относительному среднеквадратичному отклонению функций $f_{1i} = \exp\{-\Phi_{1i}/kT\}$ двух последовательных приближений, вычисленных в различных точках объема v_1 . Вычисления прекращались, когда величина $l_n = [\sum (f_{1i}^{(n)} - f_{1i}^{(n-1)})^2 / \sum (f_{1i}^{(n)})^2]^{1/2}$ (сумма берется по всем точкам внутри объема v_1 , которые использовались при численном интегрировании; n и $n-1$ — номера приближений) достигала значения 10^{-4} . Для этого в рассматриваемом случае потребовалось 12 итераций.

Зная функции Φ_{1i} , можно вычислить конфигурационный интеграл

$$Q_N = \int_{v_1} \exp\left\{-\frac{1}{kT} \sum_{i=2}^N \Phi_{1i}(\mathbf{q}^i)\right\} d\mathbf{q}^1. \quad (13)$$

Унарная функция распределения

$$F_{11}(\mathbf{q}^1) = Q_N^{-1} \exp\left\{-\frac{1}{kT} \sum_{i=2}^N \Phi_{1i}(\mathbf{q}^i)\right\}. \quad (14)$$

Результаты вычислений в зависимости от числа итераций n приведены ниже и на рисунке.

n	3	5	6	11	12	13
Q_N	14,38	8,04	7,38	7,10	7,13	7,14
$l_n \cdot 10^4$	321	83	31	1,7	1,4	0,7

Функция распределения, указанная на рисунке, характерна для кристаллического состояния вещества. Однако при большем объеме $\sigma^* = 1,06$ и $\theta = 1$ распределение приближается к равновероятному по ячейке, что характерно уже для жидкости. Поскольку пробная функция и в этом случае имела четко выраженный пик в центре ячейки, то для получения решения, естественно, потребовалось гораздо большее число итераций ($n = 27$).

Предложенная здесь процедура замыкания цепочки уравнений посредством предположения (4) дает ряд преимуществ по сравнению с известным методом (3), основанным на представлении бинарной функции распределения мультипликацией унарных. Так, при использовании (4) исчезает необходимость искусственного устранения «самовоздействия» частиц (в более высоких приближениях метода условных распределений; в F_{11} -приближении «самовоздействие» в принципе исключается схемой метода).

Уравнение самосогласованного поля, используемое в (3) для нахождения унарной функции распределения в кристалле, получается из точного уравнения (7), если кроме (4) принять дополнительные предположения. Поэтому итерационное уравнение (12), используемое здесь для нахождения унарной функции распределения, является более общим и может быть применено не только к кристаллическому состоянию вещества. Кроме того, предположения, аналогичные (4), можно использовать для замыкания цепочки уравнений на сколь угодно высокой функции распределения.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило 18.I 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. А. Ротт, Ж. физ. хим., 32, 1468, 1958 (см. также Д. С. Циклис, Расслоение газовых смесей, М., 1969, гл. V). ² В. Б. Немцов, Л. А. Ротт, ДАН БССР, 15, № 5, 1971. ³ И. П. Базаров, Статистическая теория кристаллического состояния, М., 1972.