

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

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

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

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

$F_{11}^{(1)}(q^i|q^1, q^j)$  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  $F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}^1, \mathbf{q}^i)$  двумя способами:

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

Используя здесь (1), после разделения переменных получим

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

$\lambda_{1i}$  — постоянная разделения переменных.

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

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

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

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

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

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

Систему (9) удобно представить в виде

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

что и позволяет записать ее решение

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

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

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

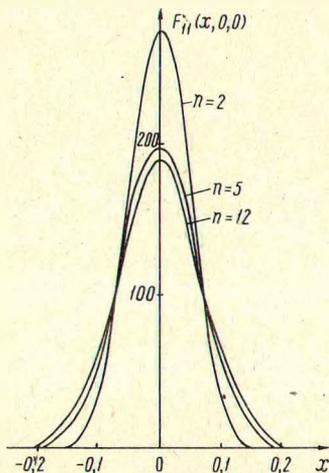
Система уравнений (12) является замкнутой относительно потенциалов  $\Phi_{ij}(\mathbf{q}^i)$  и позволяет развить итерационную процедуру на ЭВМ. В качестве пробных функций в правых частях (12) использованы выражения для  $\Phi_{ij}$ , ранее полученные из решения уравнений (1) — (3) в первом приближении для молекулярного кристалла. Приближение основано на том, что функции  $F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}^i|\mathbf{q}^1)$  и  $F_{11}^{(11)}(\mathbf{q}^i|\mathbf{q}^1, \mathbf{q}^i)$  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  $\Phi_{1i}$ . Последние снова подставляются в правые части (12). Это позволяет определить второе приближение для  $\Phi_{1i}$ , 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:  $v^* = v/\sigma^3 = 0,9$ ,  $\theta^* = kT/\varepsilon = 1$  ( $\sigma$  и  $\varepsilon$  — 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  $\Phi_{1i}$ , 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

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