

КАРОТКІЯ ПАВЕДАМЛЕННІ

УДК 536.758

И. И. НАРКЕВИЧ

ЗАМЫКАНИЕ ИНТЕГРО-ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ МНОГОЧАСТИЧНЫХ КОРРЕЛЯТИВНЫХ ФУНКЦИЙ С ПОМОЩЬЮ СРЕДНИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

В работах [1—3] был предложен новый способ обрыва бесконечной цепочки интегро-дифференциальных уравнений, позволивший затем развить итерационную процедуру вычисления младших коррелятивных функций условных распределений (унарной и бинарной функций конденсированной молекулярной среды в основном F_{11} -приближении, когда в каждой молекулярной ячейке находится по одной частице).

В настоящей работе показана возможность обобщения данного метода с целью вычисления произвольных многочастичных коррелятивных функций, что представляет несомненно важную задачу статистической механики.

Сущность предлагаемого метода связана с введением потенциала средней силы (в дальнейшем именуется как средний потенциал), действующей на молекулу в ячейке l_n в положении около координаты q^{l_n} со стороны молекулы в ячейке l_{n+1} при условии, что $n-1$ частицы фиксированы соответственно в $n-1$ ячейках около координат $q^{l_1}, q^{l_2}, \dots, q^{l_{n-1}}$:

$$\Phi_{l_n l_{n+1}}^{(n-1)} \left(q^{l_n} \mid q^{l_1}, \dots, q^{l_{n-1}} \right) = \int dq_{\alpha}^{l_{n+1}} \int_{v_{l_{n+1}}} \frac{\partial \Phi(|q^{l_n} - q^{l_{n+1}}|)}{\partial q_{\alpha}^{l_n}} F_{11}^{(n)} \left(q^{l_{n+1}} \mid q^{l_1}, \dots, q^{l_n} \right) dq^{l_{n+1}}, \quad (1)$$

$\alpha = 1, 2, 3.$

Здесь Φ — парный межмолекулярный потенциал; $F_{11}^{(n)}(q^{l_1}, \dots, q^{l_{n+1}})$ — искомая многочастичная коррелятивная функция. Последнюю можно записать в виде произведения двух функций распределения:

$$F_{11}^{(n)}(q^{l_1}, \dots, q^{l_{n+1}}) = F_{11}^{(n-1)}(q^{l_1}, \dots, q^{l_n}) F_{11}^{(n)}(q^{l_{n+1}} \mid q^{l_1}, \dots, q^{l_n}), \quad (2)$$

$$n = 1, 2, \dots, N-1; l_1 = 1, 2, \dots, N; l_{n+1} \neq l_1, l_2, \dots, l_n.$$

Для функции $F_{11}^{n-1}(q^{l_n} \mid q^{l_1}, \dots, q^{l_{n-1}})$, определяющих указанное выше распределение, система интегро-дифференциальных уравнений примет вид

$$\frac{\partial \ln F_{11}^{(n-1)}}{\partial q_{\alpha}^{l_n}} + \frac{1}{\theta} \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\partial \Phi(|q^{l_n} - q^{l_i}|)}{\partial q_{\alpha}^{l_n}} + \frac{1}{\theta} \sum_{l_{n+1}=1}^N \int_{v_{l_{n+1}}} \frac{\partial \Phi(|q^{l_n} - q^{l_{n+1}}|)}{\partial q_{\alpha}^{l_n}} F_{11}^{(n)} dq^{l_{n+1}} = 0, \quad (3)$$

$l_{n+1} \neq l_1, l_2, \dots, l_n,$

$v_{l_n}^{(1)}$ — объем молекулярной ячейки, $\theta = kT$.

Формально решение системы (3) запишется через введенные средние потенциалы (1)

$$F_{ii}^{(n-1)} = C_{l_n} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\sum_{i=1}^{n-1} \Phi(|q^{l_n} - q^{l_i}|) + \sum_{l_{n+1}=1}^N \Phi_{l_n l_{n+1}}^{(n-1)} \right] \right\}, \quad (4)$$

$$l_{n+1} \neq l_1, l_2, \dots, l_n.$$

Постоянная интегрирования определяется из условия нормировки

$$\int_{v_{l_n}} F_{ii}^{(n-1)}(q^{l_n} | q^{l_1}, \dots, q^{l_{n-1}}) dq^{l_n} = 1. \quad (5)$$

Выражения (1) с учетом (4) принимают вид бесконечной системы зацепляющихся интегральных уравнений относительно средних потенциалов:

$$\Phi_{l_n l_{n+1}}^{(n-1)} = \int_{v_{l_{n+1}}} C_{l_{n+1}} dq_{\alpha}^{l_{n+1}} \int \frac{\partial \Phi(|q^{l_n} - q^{l_{n+1}}|)}{\partial q_{\alpha}^{l_n}} \exp \times$$

$$\times \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\sum_{i=1}^n \Phi(|q^{l_{n+1}} - q^{l_i}|) + \sum_{l_{n+2}=1}^N \Phi_{l_{n+1} l_{n+2}}^{(n)} \right] \right\} dq^{l_{n+1}}, \quad (6)$$

$$l_{n+2} \neq l_1, l_2, \dots, l_{n+1}.$$

Полученная система обладает рядом преимуществ перед исходной системой интегро-дифференциальных уравнений, обрыв которой производится в каждом отдельном случае в предположении той или иной мультипликативности старших функций распределения. Замыкание системы интегральных уравнений для потенциалов можно осуществить на любом уравнении цепочки по единой схеме, используя оправданное для конденсированных сред и менее жесткое по сравнению с мультипликативностью допущение

$$\Phi_{l_{n+1} l_{n+2}}^{(n)}(q^{l_{n+1}} | q^{l_1}, \dots, q^{l_n}) = \Phi_{l_{n+1} l_{n+2}}^{(n-1)}(q^{l_{n+1}} | q^{l_1}, \dots, q^{l_{n-1}}). \quad (7)$$

Используя (7), удастся получить замкнутое интегральное уравнение для любого номера n , которое автоматически при $n=N-1$ (N — число частиц в системе) переходит в точное уравнение, что указывает на возможность последовательного улучшения получаемых приближений.

Продифференцируем выражение для $C_{l_{n+1}}^{-1}$ по $q_{\alpha}^{l_n}$ с учетом (7):

$$\frac{\partial C_{l_{n+1}}^{-1}}{\partial q_{\alpha}^{l_n}} = -\frac{1}{\theta} \int_{v_{l_{n+1}}} \frac{\partial \Phi(|q^{l_{n+1}} - q^{l_n}|)}{\partial q_{\alpha}^{l_n}} \exp \times$$

$$\times \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\sum_{i=1}^n \Phi(|q^{l_{n+1}} - q^{l_i}|) + \sum_{l_{n+2}=1}^N \Phi_{l_{n+1} l_{n+2}}^{(n-1)} \right] \right\} dq^{l_{n+1}}, \quad (8)$$

$$l_{n+2} \neq l_1, l_2, \dots, l_{n+1}.$$

Теперь с помощью (8) уравнение (6) примет вид

$$\Phi_{l_n l_{n+1}}^{(n-1)} = 0 \int \frac{\partial \ln C_{l_{n+1}}}{\partial q_\alpha^{l_n}} dq_\alpha^{l_n}. \quad (9)$$

Постоянная интегрирования определяется из условия обращения потенциала в нуль при $|q^{l_n} - q_0^{l_{n+1}}| \rightarrow \infty$ ($q_0^{l_{n+1}}$ — координата центра ячейки l_{n+1}).

Согласно (4), (5) и (9), получаем окончательное замкнутое интегральное уравнение для $\Phi_{l_n l_{n+1}}^{(n-1)}$:

$$\exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \Phi_{l_n l_{n+1}}^{(n-1)} \right\} = \frac{\int_{v_{l_{n+1}}} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\sum_{i=1}^n \Phi(|q^{l_{n+1}} - q^{l_i}|) + \sum_{l_{n+2}=1}^N \Phi_{l_{n+1} l_{n+2}}^{(n-1)} \right] \right\} dq^{l_{n+1}}}{\int_{v_{l_{n+1}}} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\sum_{i=1}^{n-1} \Phi(|q^{l_{n+1}} - q^{l_i}|) + \sum_{l_{n+2}=1}^N \Phi_{l_{n+1} l_{n+2}}^{(n-1)} \right] \right\} dq^{l_{n+1}}}, \quad (10)$$

$l_{n+2} \neq l_1, l_2, \dots, l_{n+1}.$

При $n=1$, согласно (10), приходим к уравнению

$$\exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \Phi_{l_1 l_2}(q^{l_1}) \right\} = \frac{\int_{v_{l_2}} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\Phi(|q^{l_2} - q^{l_1}|) + \sum_{l_3=1}^N \Phi_{l_2 l_3}(q^{l_2}) \right] \right\} dq^{l_2}}{\int_{v_{l_2}} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{l_3=1}^N \Phi_{l_2 l_3}(q^{l_2}) \right\} dq^{l_2}}, \quad (11)$$

$l_3 \neq l_1, l_2,$

которое позволяет получить унарную и бинарную функции распределения.

Итерационная процедура, использованная при решении уравнения (11) с помощью ЭВМ, применима и к уравнению (10), что позволяет найти старшие (многочастичные) коррелятивные функции.

Литература

1. Бокун Г. С., Вихренко В. С., Наркевич И. И., Ротт Л. А. ДАН БССР, 16, № 8, 1972.
2. Наркевич И. И., Немцов В. Б., Ротт Л. А. Изв. вузов, Физика, № 4, 1973.
3. Наркевич И. И. Материалы II Республиканской конференции молодых ученых по физике, вып. 3. Минск, 1972, стр. 52.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило в редакцию
4.VII 1972