

12. Levesque D., Verlet L. Phys. Rev., A2, 2514, 1970.

13. Рихтмайер Р. Д., Мортон К. Н. Разностные методы решения краевых задач. М., 1972.

14. Maradudin A. A., Montroll E. W., Weiss G. H., Jpatova J. P. Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation, 2nd ed., AP. N.—Y., 1971.

Белорусский технологический институт  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
08.08.77

УДК 536.758

И. И. НАРКЕВИЧ

## К СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ НЕОДНОРОДНЫХ СИСТЕМ

Построение последовательной микроскопической теории неоднородных систем сталкивается с теми же принципиальными проблемами, что и в случае систем с однородным распределением плотности. Однако их решение в силу наличия поля неоднородного распределения плотности в объеме будет связано с еще более значительными трудностями как физического, так и математического характера. Успех статистического метода условных распределений [1] в описании гомогенных систем [2, 3], обязанный специфическому решению центральной проблемы всех статистических подходов — проблемы замыкания, вселяет надежду на возможность их преодоления.

В статистическом методе условных распределений основной вклад в конфигурационный интеграл  $Q_N$  вносят те состояния, когда в каждой ячейке (для однородной системы весь объем  $V$  разбивается на  $N$ , по числу частиц, равных ячеек) находится по одной молекуле. Аналогичный подход к последовательному учету вкладов в  $Q_N$  от конфигураций частиц в системе с различными полями плотности может быть реализован при условии, что число ячеек  $N$  будет превышать число частиц в объеме. В результате уже в первом приближении будет снято условие, определяющее распределение молекул по одной в каждой ячейке, и появится дополнительное число «степеней свободы» частиц системы. Это позволит учесть и такие конфигурации, которые отвечают за неоднородное распределение плотности в объеме.

Систему с заполненными и пустыми ячейками можно формально рассматривать как двухкомпонентную смесь, состоящую из  $N_a$  реальных молекул сорта  $a$  и  $N_b$  фиктивных (невзаимодействующих) молекул сорта  $b$ . Такой подход позволит привлечь результаты ранее развитой статистической теории бинарных систем в первом  $F_{11}$ -приближении, распространяя их на неоднородные системы.

Имея в виду конкретное применение теории к описанию, в частности, переходного слоя в бесконечных гетерогенных системах и не ограничивая общности подхода, положим, что плотность зависит только от одной координаты ( $\rho = \rho(z)$ ). Состояние системы будем характеризовать набором чисел заполнения частиц сорта  $\mu$  ( $\mu = a, b$ )  $N_l^\mu$  в каждом слое с номером  $l$ , образованном одним рядом ячеек, центры которых лежат в плоскости, перпендикулярной оси  $z$ . Сейчас конфигурационный интеграл системы можно привести к виду

$$Q_{N_a} = \omega^{-N_b} \sum_{\{N_l^\mu\}} Q_N \{N_l^\mu\}. \quad (1)$$

Здесь  $Q_N \{N_l^\mu\}$  — конфигурационный интеграл «двухкомпонентной» системы с заданным набором чисел  $N_l^\mu$ , а суммирование проводится по

всем возможным наборам величин  $N_l^a$ . Множитель  $\omega^{-N_b}$  ( $N_b$  — число пустых ячеек,  $\omega = V/N$ ) компенсирует интегрирование по координатам фиктивных частиц.

Запишем интегродифференциальное уравнение для унарной коррелятивной функции  $F_{11}(q_\mu^{li})$ , определяющей плотность вероятности того, что произвольная молекула сорта  $\mu$  находится вблизи координаты  $q_\mu^{li}$  ячейки  $\omega_{li}$  (индекс  $i$  — номер ячейки в слое  $l$ ), а остальные молекулы распределены по одной в ячейке:

$$\frac{\partial \ln F_{11}(q_\mu^{li})}{\partial q_\mu^{li}} + \frac{1}{\theta} \sum_{m_j \neq l_i} \int_{\omega_{m_j}} \sum_{\nu} n_m^\nu \frac{\partial \Phi(|q_\mu^{li} - q_\nu^{mj}|)}{\partial q_\mu^{li}} \times \\ \times F_{11}^{(1)}(q_\nu^{mj}/q_\mu^{li}) dq_\nu^{mj} = 0. \quad (2)$$

$F_{11}^{(1)}(q_\nu^{mj}/q_\mu^{li})$  — дважды условная бинарная функция распределения ( $q_\mu^{li} \subset \omega_{li}$ ,  $q_\nu^{mj} \subset \omega_{m_j}$ ),  $\theta = kT$ ,  $\Phi$  — парный межмолекулярный потенциал,  $n_m^\nu = N_m^\nu/L$  — концентрация частиц сорта  $\nu$  в слое  $m$ .

Вводя, как и в случае однородных систем, потенциалы средних сил и используя предложенную процедуру замыкания бесконечной системы интегродифференциальных уравнений, получим замкнутую систему интегральных уравнений

$$f_{l_i m_j}(q_\mu^{li}) = \frac{\sum_{\nu} (n_m^\nu / Q_{l_i m_j}^{\mu(\nu)}) f_{l_i m_j}^{(\nu)}(q_\mu^{li})}{\sum_{\nu} n_m^\nu / Q_{l_i m_j}^{\mu(\nu)}}, \quad (3)$$

$$Q_{l_i m_j}^\nu f_{l_i m_j}^{(\nu)}(q_\mu^{li}) = \int_{\omega_{m_j}} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \Phi(|q_\mu^{li} - q_\nu^{mj}|) \right\} \prod_{t_k \neq l_i, m_j} f_{m_j t_k}(q_\nu^{mj}) dq_\nu^{mj}, \quad (4)$$

где

$$Q_{l_i m_j}^\nu = \int_{\omega_{m_j}} \prod_{t_k \neq l_i, m_j} f_{m_j t_k}(q_\nu^{mj}) dq_\nu^{mj}, \\ Q_{l_i m_j}^{\mu(\nu)} = \int_{\omega_{l_i}} f_{l_i m_j}^{(\nu)}(q_\mu^{li}) \prod_{t_k \neq l_i, m_j} f_{l_i t_k}(q_\mu^{li}) dq_\mu^{li}. \quad (5)$$

Функция  $f_{l_i m_j}(q_\mu^{li}) = \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \varphi_{l_i m_j}(q_\mu^{li}) \right\}$ , а  $\varphi_{l_i m_j}$  — потенциал средней силы, действующей на молекулу сорта  $\mu$  в положении  $q_\mu^{li}$  со стороны частиц, распределенных в ячейке  $m_j$ . Средняя сила, соответствующая потенциалу  $\varphi_{l_i m_j}$ , определяется интегральным членом уравнения (2).

Наряду с аппроксимацией потенциалов средних сил

$$\varphi_{m_j t_k}(q_\nu^{mj}/q_\mu^{li}) \simeq \varphi_{m_j t_k}(q_\nu^{mj})$$

здесь использовано приближенное условие нормировки бинарной функции в виде

$$\int_{\omega_{l_i}} \int_{\omega_{m_j}} F_{11}^{(1)}(q_\mu^{li}, q_\nu^{mj}) dq_\mu^{li} dq_\nu^{mj} = 1.$$

Разработанная ранее методика вычисления внутренней энергии однородной системы с помощью младших коррелятивных функций [3] применяется совместно с уравнением Гиббса-Гельмгольца, к следующему выражению для конфигурационного интеграла «двухкомпонентной» системы с заданным набором чисел заполнения:

$$Q_N \{N_i^a\} = \prod_l (W_l Q_l^{1/2})^L, \quad (6)$$

где

$$W_l^{-1} = \prod_{\mu} (n_l^{\mu})^{n_l^{\mu}}, \quad Q_l = \prod_{\mu} (Q_l^{\mu})^{2n_l^{\mu}} \prod_{m_j \neq l_i} \prod_{\mu, \nu} \left( \frac{Q_{l_i m_j}^{\mu \nu}}{Q_{l_i}^{\mu} Q_{m_j}^{\nu}} \right)^{n_l^{\mu} n_m^{\nu}},$$

$$Q_{l_i m_j}^{\mu \nu} = Q_{l_i m_j}^{\mu(\nu)} Q_{l_i m_j}^{\nu}, \quad Q_{l_i}^{\mu} = \int \prod_{\omega_{l_i m_j \neq l_i}} f_{l_i m_j}(\mathbf{q}_{\mu}^{l_i}) d\mathbf{q}_{\mu}^{l_i}. \quad (7)$$

Применим далее полученные результаты к определению зависимости  $\rho = \rho(z)$  в гетерогенной системе. Обозначим через  $N_1$  и  $N_2$  числа ячеек выше и ниже гипотетической границы раздела фаз, определяемой, как это принято, выражением  $N_a = \bar{n}_1^a N_1 + \bar{n}_2^a N_2$  ( $\bar{n}_1^a$  и  $\bar{n}_2^a$  определяют концентрацию числа частиц сорта  $a$  в объемных фазах). Выражение (1) с учетом (6) может быть переписано в виде, явно отражающем наличие двух сосуществующих фаз и переходного слоя между ними:

$$Q_{N_a} = \omega^{-N_b} \sum_{\{N_i^a\}} Q^{N_a} (\bar{n}_1^a, \bar{n}_2^a, n_i^a). \quad (8)$$

Здесь

$$Q = (\bar{W}_1 \bar{Q}_1^{1/2})^{x_1/\bar{n}_a} (\bar{W}_2 \bar{Q}_2^{1/2})^{x_2/\bar{n}_a} (W_{12} Q_{12}^{1/2})^{L/N_a},$$

$$W_{12} = \prod_l W_l / \bar{W}_k, \quad Q_{12} = \prod_l Q_l / \bar{Q}_k, \quad x_k = N_k / N, \quad (9)$$

$\bar{n}_a = N_a / N$  — средняя концентрация в объеме  $V$ , а через  $\bar{W}_k$  и  $\bar{Q}_k$  обозначены значения функций  $W_l$  и  $Q_l$ , вычисленные в глубине объемных фаз ( $k=1$  при  $l < 0$  и  $k=2$  при  $l \geq 0$ ).

В термодинамическом пределе, когда  $N_a$  и  $V$  стремятся к бесконечности ( $N_1, N_2, L \rightarrow \infty$ ), а  $v = \frac{V}{N_a} = \text{const}$ , получим

$$Q_{N_a} = \omega^{-N_b} Q^{N_a} (\bar{n}_1^{a*}, \bar{n}_2^{a*}, n_i^{a*}). \quad (10)$$

$\bar{n}_1^{a*}, \bar{n}_2^{a*}, n_i^{a*}$  — те значения соответствующих переменных, при которых функция  $Q$  принимает свое наибольшее значение. Найденные таким образом величины  $\bar{n}_1^{a*}, \bar{n}_2^{a*}$  и  $n_i^{a*}$  совместно с унарной функцией  $F_{11}(\mathbf{q}_{\mu}^{l_i})$  определяют характер распределения плотности в системе при заданных термодинамических параметрах.

Из условия минимума свободной энергии

$$F = \theta N_a \left\{ \frac{1 - \bar{n}_a}{\bar{n}_a} \ln \omega - \frac{x_1}{\bar{n}_a} \Psi_1(\bar{n}_1^a) - \frac{x_2}{\bar{n}_a} \Psi_2(\bar{n}_2^a) - \frac{L}{N_a} \Psi_{12}(\bar{n}_1^a, \bar{n}_2^a, n_i^a) \right\} \quad (11)$$

получим систему уравнений

$$\frac{d\Psi_1}{dn_1^a} = \frac{d\Psi_2}{dn_2^a} = \frac{\Psi_2 - \Psi_1}{\bar{n}_2^a - \bar{n}_1^a}, \quad (12)$$

$$-\frac{\partial \Psi_{12}}{\partial n_i^a} + \frac{\alpha}{\theta L} = 0, \quad -\infty < l < \infty. \quad (13)$$

Здесь

$$\Psi_h = \ln(\bar{W}_h \bar{Q}_h^{1/2}), \quad \Psi_{12} = \ln(W_{12} Q_{12}^{1/2}), \quad k = 1, 2, \quad (14)$$

$\alpha$  — множитель Лагранжа.

Уравнения (12) определяют параметры объемных фаз и их решение не представляет особого труда, тогда как определение набора величин  $n_i^a$  из (13) связано со значительными трудностями, поскольку искомый набор входит в замкнутую систему интегральных уравнений (3), (4) в качестве неизвестных параметров. Число замкнутых уравнений, которые следует решить, велико даже при учете взаимодействия только с ближайшими соседями (равно  $3N/L \rightarrow \infty$  для бесконечной системы). Если же принять во внимание известный факт о конечной толщине переходного слоя [4], то и в этом случае придется иметь дело с системой из нескольких десятков уравнений. Ее решение возможно только с привлечением ЭВМ большой мощности. Для определения профиля плотности в переходном слое аналитическими методами воспользуемся некоторыми оправданными упрощениями математического характера.

В области жидкого и плотного газообразного состояний вещества можно положить, что потенциалы средних сил слабо зависят от координат частиц в пределах одной ячейки. Заметное их изменение может наблюдаться при переходе от слоя к слою (в связи с неоднородным распределением плотности в объеме). Это позволяет в качестве первого шага считать потенциалы средних сил постоянными по объему ячейки и численно равными своим значениям в центрах ячейки. Сейчас выражение (7) примет вид

$$Q_l = \omega^2 \prod_{m_j \neq l_i} \{f_{l_i m_j}^{(a)}(a)\}^{n_l^a n_m^a} f_{l_i m_j}^{n_l^a}(a) f_{m_j l_i}^{-n_m^a}(a). \quad (15)$$

Здесь  $f(a) = \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \varphi(a)\right\}$ ,  $\varphi(a)$  — значение соответствующего потенциала средней силы в центре ячейки. Из уравнений для потенциалов средних сил вытекает, что

$$f_{l_i m_j}(a) = \frac{f_{l_i m_j}^{(a)}(a)}{n_m^a + n_m^b f_{l_i m_j}^{(a)}(a)},$$

$$f_{m_j l_i}^{(a)}(a) = f_{l_i m_j}^{(a)}(a) = \omega^{-1} \int_{\omega_{m_j}} \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \Phi(|q_0^i - q^m|)\right\} dq^m, \quad (16)$$

где  $q_0^i$  — координата центра ячейки с номером  $i$  в слое  $l$ . В уравнениях (15), (16) учтено, что частицы сорта  $b$  не взаимодействуют между собой и с реальными молекулами, т. е.  $\Phi_{bb} = \Phi_{ab} = 0$ , а  $\Phi_{aa} = \Phi$ .

Дальнейшие расчеты выполним для случая, когда центры ячеек образуют гранецентрированную кубическую решетку, и ограничимся учетом взаимодействия каждой молекулы с частицами, находящимися в двенадцати ближайших ячейках (по четыре ячейки в каждом из трех соседних слоев). Тогда получим

$$Q_l = \omega^2 f^{4\{3n_l + (n_{l-1}) \sum_i n_i\}} K_l^{4(n_{l-1} + n_{l+1})} (K_{l-1} K_{l+1})^{-4n_l},$$

$$K_i = f + n_i(1 - f), \quad i = l - 1, l, l + 1. \quad (17)$$

Здесь  $n_i \equiv n_i^a$ ,  $f \equiv f_{l_i m_j}^{(a)}(a)$  для ближайших ячеек.

Последнее выражение устанавливает совместно с (7), (9), (14) явный вид функций  $\Psi_k$  и  $\Psi_{12}$ :

$$\Psi_k = \ln \omega - \bar{n}_k \ln \bar{n}_k - (1 - \bar{n}_k) \ln(1 - \bar{n}_k) + 6\bar{n}_k^2 \ln f, \quad (18)$$

$$\Psi_{12} = \frac{N}{L} (\ln \omega - x_1 \Psi_1 - x_2 \Psi_2) - \sum_l \{n_l \ln n_l + (1 - n_l) \ln(1 - n_l)\} +$$

$$+ 2 \sum_l \left\{ \left[ 3n_l + (n_l - 1) \sum_i n_i \right] \ln f + (n_{l-1} + n_{l+1}) \ln K_l - \right. \\ \left. - n_l \ln (K_{l-1} K_{l+1}) \right\}. \quad (19)$$

После вычисления частной производной  $\partial \Psi_{12} / \partial n_l$  и подстановки в (13) получим бесконечную систему алгебраических уравнений

$$4(n_{l-1} + n_l + n_{l+1}) \ln f - \ln \frac{n_l}{1 - n_l} + \frac{\alpha}{\theta L} = 0, \quad -\infty < l < \infty. \quad (20)$$

Далее функцию  $\Psi_h$ , определяемую в соответствии с (18), разложим в ряд по степеням  $\bar{\tau}_h = \bar{n}_h - 0,5$ :

$$\Psi_h = \ln 2\omega + 6(0,5 + \bar{\tau}_h)^2 \ln f - 2\bar{\tau}_h^2 - \frac{4}{3} \bar{\tau}_h^4 + \dots \quad (21)$$

Решение системы (12) с учетом выписанных здесь членов разложения функции  $\Psi_h$  имеет вид

$$\bar{\tau}_2 = -\bar{\tau}_1 = \sqrt{3(3 \ln f - 1)}/2 \equiv \tau_\infty. \quad (22)$$

Систему уравнений (20), определяющую распределение плотности в переходном слое, преобразуем в дифференциальное уравнение. Для этого от функции  $n_l$  целочисленного аргумента  $l$  перейдем к функции  $\tau = n(z) - 0,5$ . Это позволяет воспользоваться следующими выражениями (ниже  $\Delta z$  толщина слоев):

$$n_{l\pm 1} \simeq n_l \pm \frac{d\tau}{dz} \Delta z + \frac{d^2\tau}{dz^2} \frac{\Delta z^2}{2}, \quad \ln \frac{n_l}{1 - n_l} \simeq 4\tau + \frac{16}{3} \tau^3. \quad (23)$$

В результате получаем нелинейное дифференциальное уравнение второго порядка

$$\frac{d^2\tau}{dz^2} = \frac{1}{4\Delta z^2 \ln f} \left[ (4 - 12 \ln f) \tau + \frac{16}{3} \tau^3 - 6 \ln f - \frac{\alpha}{\theta L} \right] \quad (24)$$

с граничными условиями

$$\tau \rightarrow \pm \tau_\infty, \quad \frac{d\tau}{dz} \rightarrow 0, \quad \frac{d^2\tau}{dz^2} \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad z \rightarrow \pm \infty. \quad (25)$$

С помощью (25) из (24) находим

$$n_l = 0,5 + \tau_\infty \operatorname{th} cl, \quad c = \tau_\infty \sqrt{\frac{2}{3 \ln f}}, \quad -\infty < l < \infty. \quad (26)$$

Критическая точка определяется автоматически из условия обращения в нуль параметра  $\tau_\infty$ . Тогда свойства объемных фаз совпадут, причем параметр  $c$  из (26) также обратится в нуль.

Толщину переходной области (число молекулярных слоев  $l_{12}$  в ней) определим, полагая, как и в (5), что относительное отклонение  $\tau$  от предельного значения в объемных фазах равно  $\epsilon_0$ :

$$l_{12} = \frac{1}{c} \ln \frac{2 - \epsilon_0}{\epsilon_0}. \quad (27)$$

Окончательные численные расчеты выполнены на ЭВМ «Мир-2» для случая, когда расстояние между центрами ближайших ячеек равно  $6\sqrt{2}\sigma$  ( $\sigma$  и  $\epsilon$  — параметры потенциала Леннард — Джонса). Интегрирование в (16) выполнено в сферической системе координат по сфере ра-

диуса  $R$ , вписанной в объем ячейки. Результаты вычислений на основе выражений (26) — (28) приведены графически, причем значения величины  $\tau_\infty$  определены из решения (12) численным методом.

Параметры  $\tau_\infty$  и  $c$  из (26) монотонно уменьшаются с увеличением температуры (рис. 1). При этом плотности двух фаз сближаются, а толщина переходного слоя  $l_{12}$  увеличивается, стремясь к бесконечности при стремлении  $\tau_\infty$  и  $c$  в нуль (критическая точка). Кривые, определяющие профиль плотности в системе, сглаживаются, приближаясь к горизонтальной прямой  $\tau=0$  (рис. 2). В результате переходная область распро-

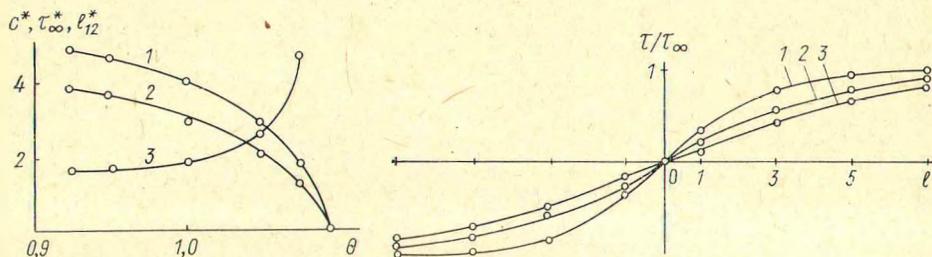


Рис. 1. Зависимость  $\tau_\infty$ ,  $c$  и  $l_{12}$  (при  $\varepsilon_0=0,001$ ) от температуры: 1 —  $\tau_\infty = \tau_\infty/\mu_1$ ,  $\mu_1=0,1$ ; 2 —  $c^* = c/\mu_1$ ; 3 —  $l_{12}^* = l_{12}/\mu_2$ ,  $\mu_2=10$

Рис. 2. Зависимости  $\tau_l = \tau(l)$  при трех значениях температуры: 1 —  $\theta=1$ ; 2 —  $\theta=1,05$ ; 3 —  $\theta=1,075$

страняется на весь объем. Отметим также, что поскольку решение (26) охватывает всю область изменения переменной  $z=l\Delta z$ , то известные асимптотические решения [6, 7] (справедливые вдали и вблизи разделяющей поверхности Гиббса) получаются в результате предельного перехода к большим ( $cl > 1$ ) и малым ( $cl < 1$ ) значениям аргумента в (26).

Автор выражает благодарность профессору Л. А. Ротту и участникам руководимого им семинара за ценные советы, высказанные при обсуждении работы.

### Summary

The microscopic theory of nonhomogeneous molecular systems is developed in the framework of the statistical method of conditional distributions. The theory is applied to a heterogeneous system liquid — gas and the expression for the density as a function of the distance from the plane interface boundary is derived.

### Литература

1. Ротт Л. А. Автореф. докт. дисс. Минск, 1974.
2. Rott L. A., Vikhrenko V. S. *Forsch. Phys.*, **23**, № 3, 1975.
3. Бокун Г. С., Вихренко В. С., Наркевич И. И., Ротт Л. А. *ДАН СССР*, **212**, № 6, 1973; *ДАН БССР*, **17**, № 11, 1973; *Весті АН БССР, сер. фіз.-мат. навук*, № 6, 1974; *ЖФХ*, **47**, вып. 9, 1973; **50**, вып. 6, 1976; *ФТТ*, **15**, вып. 11, 1973.
4. Русанов А. И. *Фазовые равновесия и поверхностные явления*. Л., 1969.
5. Русанов А. И., Левичев С. А., Пшеницын В. И. В сб. «Поверхностные явления в жидкостях и жидких растворах», вып. 1. Л., 1972.
6. Базаров И. П. *ЖФХ*, **41**, вып. 7, 1967.
7. Арнштейн Э. А. В сб. «Поверхностные явления в жидкостях». Л., 1975, стр. 169.

Белорусский технологический институт  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
17.01.78