

ется объемной и легко может быть получена с помощью машинных алгоритмов [3, 6].

В случае, когда по крайней мере две с. о., на которых вычисляются матричные элементы (19), (21), построены из одной и той же а. о., имеется дополнительная симметрия, связанная с возможностью перестановок эквивалентных а. о. Однако проблема учета этой симметрии в целях дальнейшего сокращения числа интегралов, рассчитываемых на базисных функциях, требует дополнительного рассмотрения.

### Summary

Local symmetry properties of molecular nuclei are used to optimize the calculation of symmetry adapted matrix elements in the Hartree—Fock—Roothaan method. The problem is solved by introducing the so-called local symmetrized orbitals.

### Литература

1. Рипс И. Б. Учет симметрии молекул при квантовохимических расчетах.— Рига: Зинатне, 1978, 160 с.
2. Elder M. Use of molecular symmetry in SCF calculations.— Int. J. Quant. Chem., 1973, vol. 7, N 1, p. 75—85.
3. Людчик А. М., Ковриков А. Б. Локальные симметризованные орбитали и их применение в методе Малликена—Вольфсберга—Гельмгольца. Статья депонирована в ВИНИТИ, пер. № 1175—79 Деп., 37 с.
4. Roothaan C. C. J. New developments in molecular orbital theory.— Rev. Mod. Phys., 1951, vol. 23, N 2, p. 69—89.
5. Петрашень М. И., Трифионов Е. Д. Применение теории групп в квантовой механике.— М.: Наука, 1967, 307 с.
6. Ковриков А. Б., Людчик А. М., Попов В. Г., Умрейко Д. С. Методы расчета молекулярных спектров с автоматизированным учетом симметрии.— Мн.: Изд-во БГУ, 1978, 126 с.

НИИ прикладных физических проблем  
им. А. Н. Севченко

Поступила в редакцию  
04.06.79

УДК 536.758

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

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СОГЛАСОВАННОСТЬ В ПРОБЛЕМЕ НОРМИРОВКИ КОРРЕЛЯТИВНЫХ ФУНКЦИЙ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Особенности многокомпонентных систем в значительной мере обусловлены корреляционными эффектами, связанными с различием во взаимодействии частиц разных сортов. Проблема их описания возникает во всех статистических подходах, в том числе и в используемом ниже методе условных распределений [1]. В частности, дополнительные по сравнению с однокомпонентными системами трудности возникают при определении нормировки коррелятивных функций двух и более частиц. Ранее эти трудности преодолевались использованием наряду с аппроксимацией потенциалов средних сил тех или иных предположений относительно свойств самих нормировочных постоянных [2—4] (см. также [1]).

Последовательная статистическая теория многокомпонентных систем, в том числе и бинарных, с неизбежностью должна опираться на свойства химических потенциалов [5] или (что в определенном смысле равнозначно) на экстремальные свойства свободной энергии системы. Ниже условия термодинамической согласованности термического и калорического уравнений состояния используются для установления соот-

ношений между нормировочными постоянными функциями распределения, дополняющих систему уравнений нормировки. Показано, что эти соотношения удовлетворяют условию экстремальности свободной энергии по отношению к варьированию нормировочных постоянных, и установлен, как и для однокомпонентных систем [6], класс возможных тождественных преобразований системы интегральных уравнений для потенциалов средних сил, основанный на переопределении последних на некоторую функцию термодинамических параметров.

Отметим, что в работе [7] предложен подход, также основанный на перенормировке потенциалов средних сил, который позволяет построить для последних замкнутую систему уравнений без привлечения аппроксимации нормировочных постоянных в явной форме. Однако в отличие от [6] процедура перенормировки в [7] выполнена не на уровне замкнутой системы уравнений, а на несколько более раннем этапе. Поэтому последующее замыкание неявным образом содержит дополнительные к аппроксимации потенциалов средних сил предположения. Такой подход вполне правомерен, но проблема нормировочных постоянных в его рамках остается открытой.

Для описания  $n$ -компонентной системы ( $a_1, a_2, \dots, a_n$  — номера компонентов) используем унарную и бинарную функции распределения, которые после использования аппроксимации потенциалов средних сил принимают вид [1]

$$F_{11}(q_\mu^1) = \frac{n_\mu}{Q_\mu} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{j \neq 1}^N \varphi_{1j}(q_\mu^1) \right\}, \quad (1)$$

$$F_{11}^{(1)}(q_\mu^1, q_\nu^1) = \frac{P_{\mu\nu}^{11}}{Q_{\mu\nu}^{11}} \times \\ \times \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[ \Phi_{\mu\nu}^{11} + \sum_{j \neq 1, i}^N (\varphi_{1j}(q_\mu^1) + \varphi_{1j}(q_\nu^1)) \right] \right\}. \quad (2)$$

Здесь

$$Q_\mu = \int_{v_1} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{j \neq 1}^N \varphi_{1j}(q_\mu^1) \right\} dq_\mu^1, \quad (3)$$

$$Q_{\mu\nu}^{11} = \int_{v_1} \int_{v_1} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[ \Phi_{\mu\nu}^{11} + \sum_{j \neq 1, i}^N (\varphi_{1j}(q_\mu^1) + \varphi_{1j}(q_\nu^1)) \right] \right\} dq_\mu^1 dq_\nu^1, \quad (4)$$

$n_\mu$  — концентрация  $\mu$ -компонента ( $\mu, \nu = a_1, \dots, a_n$ );  $\Phi_{\mu\nu}^{11} = \Phi(q_\mu^1, q_\nu^1)$  — межмолекулярный потенциал;  $\theta = kT$ ;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура;  $v$  — молекулярный объем.

Выбор постоянных  $Q_\mu$  и  $Q_{\mu\nu}^{11}$  в форме (3), (4) определяет величины  $P_{\mu\nu}^{11}$  как вероятности того, что ячейки  $v_1$  и  $v_i$  заняты молекулами сортов  $\mu$  и  $\nu$  соответственно.

Как по своему смыслу, так и в соответствии с интегральными соотношениями

$$F_{11}(q_\mu^1) = \sum_{\nu=a_1}^{a_n} \int_{v_i} F_{11}^{(1)}(q_\mu^1, q_\nu^1) dq_\nu^1, \quad (5)$$

определяющими потенциалы средних сил  $\varphi$ ,  $n(n+1)/2$  вероятностей  $P_{\mu\nu}^{11}$  удовлетворяют  $n$  нормировочным соотношениям вида

$$\sum_{\nu=a_1}^{a_n} P_{\mu\nu}^{11} = n_\mu, \quad \mu = a_1, \dots, a_n. \quad (6)$$

Дополнительные соотношения получим из условия интегрируемости уравнения для внутренней энергии  $E$  системы. Последнее получим, дифференцируя (5) с использованием (1) — (4) по температуре\*)  $\theta$  и преобразуя полученное выражение способом, аналогичным описанному в [1]. В результате имеем

$$\frac{2}{N\theta^2} E = \frac{1}{\theta^2} \sum_{i=1}^N \sum_{\mu, \nu} \int_{v_{\mu}} \int_{v_{\nu}} \Phi(\mathbf{q}_{\mu}^i, \mathbf{q}_{\nu}^i) F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}_{\mu}^i, \mathbf{q}_{\nu}^i) d\mathbf{q}_{\mu}^i d\mathbf{q}_{\nu}^i =$$

$$= 2 \sum_{\mu} n_{\mu} \frac{\partial \ln Q_{\mu}}{\partial \theta} + \sum_{i=1}^N \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu}^{1i} \frac{\partial \ln(\gamma_{\mu\nu}^{1i} / X_{\mu\nu}^{1i})}{\partial \theta}, \quad (7)$$

$$\gamma_{\mu\nu}^{1i} = Q_{\mu\nu}^{1i} / Q_{\mu} Q_{\nu}; \quad X_{\mu\nu}^{1i} = P_{\mu\nu}^{1i} / n_{\mu} n_{\nu}. \quad (8)$$

Сравнение (7) с соотношением Гиббса — Гельмгольца для внутренней энергии позволяет записать свободную энергию системы с учетом парадокса Гиббса в виде

$$F = -\theta N \left\{ \sum_{\mu} n_{\mu} \ln(Q_{\mu}/n_{\mu}) + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} \sum_{i=1}^N [P_{\mu\nu}^{1i} \ln(\gamma_{\mu\nu}^{1i} / X_{\mu\nu}^{1i}) + \Psi^{1i}(X_{\mu\nu}^{1i})] \right\}, \quad (9)$$

если только выполнено условие интегрируемости уравнения (7)

$$\sum_{\mu, \nu} \sum_{i=1}^N \left( \ln \left( \frac{\gamma_{\mu\nu}^{1i}}{X_{\mu\nu}^{1i}} \right) \frac{\partial P_{\mu\nu}^{1i}}{\partial \theta} - \frac{\partial \Psi^{1i}(X_{\mu\nu}^{1i})}{\partial \theta} \right) = 0. \quad (10)$$

Здесь  $\Psi^{1i}(X_{\mu\nu}^{1i})$  — произвольная функция переменных  $X_{\mu\nu}^{1i}$ , определяемая из граничного условия  $\theta \rightarrow \infty$ . Рассмотрение этого предела приводит к появлению слагаемого в (9), учитывающего парадокс Гиббса, так что в дальнейшем полагаем  $\Psi^{1i} = \text{const}^{**}$ .

Условия интегрируемости в виде (10) выполнены и в том случае, когда  $X_{\mu\nu}^{1i}$  не зависят от температуры и плотности. Такой вариант замыкания использовался ранее в [4] при нормировке дважды условной функции на единицу (см. выражение (VII.18) в монографии [1]), что равносильно условию  $P_{\mu\nu} = n_{\mu} n_{\nu}$ , заведомо справедливому при высоких температурах, в общем же случае являющемуся дополнительным приближением.

Условия нормировки (6) позволяют исключить из (10)  $n$  величин  $P_{\mu\nu}^{1i}$  при совпадающих индексах  $\mu = \nu$ :

$$-\frac{\partial P_{\alpha\alpha}}{\partial \theta} = - \sum_{\nu \neq \alpha} \frac{\partial P_{\alpha\nu}^{1i}}{\partial \theta}. \quad (11)$$

В результате соотношение (10) приобретает вид

$$\sum_{\mu \neq \nu} \ln \left[ \frac{(\gamma_{\mu\nu}^{1i})^2 X_{\mu\mu}^{1i} X_{\nu\nu}^{1i}}{\gamma_{\mu\mu}^{1i} \gamma_{\nu\nu}^{1i} (X_{\mu\nu}^{1i})^2} \right] \frac{\partial P_{\mu\nu}^{1i}}{\partial \theta} = 0, \quad (12)$$

\*) Здесь, как и в однокомпонентной системе (см. [6]), дифференцирование по температуре может быть заменено дифференцированием по объему. Выражение (9) для свободной энергии и условия интегрируемости (13) при этом сохраняют свой вид.

\*\*) Вариационный принцип для свободной энергии позволяет рассматривать  $X_{\mu\nu}^{1i}$  как независимые переменные. В таком более общем случае зависимость  $\Psi$  от  $X_{\mu\nu}^{1i}$  должна определяться из решения соответствующей граничной задачи.

и, согласно (12), достаточными условиями интегрируемости (7) являются  $n(n-1)/2$  соотношений вида

$$\frac{(\gamma_{\mu\nu}^{1i})^2}{\gamma_{\mu\mu}^{1i} \gamma_{\nu\nu}^{1i}} = \frac{(X_{\mu\nu}^{1i})^2}{X_{\mu\mu}^{1i} X_{\nu\nu}^{1i}}, \quad \mu \neq \nu, \quad (13)$$

которые совместно с  $n$  соотношениями (6) составляют систему  $n(n+1)/2$  уравнений, определяющих  $X_{\mu\nu}^{1i}$  через  $\gamma_{\mu\nu}^{1i}$ , а следовательно, и через потенциалы средних сил, для которых на основании (5) запишем замкнутую систему интегральных уравнений

$$\exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \varphi_{1i}(\mathbf{q}_\mu^1) \right\} = \sum_{\nu=a_1}^{a_n} \frac{n_\nu}{Q_\nu} \frac{X_{\mu\nu}^{1i}}{\gamma_{\mu\nu}^{1i}} \times \\ \times \int_{v_i} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[ \Phi_{\mu\nu}^{1i} + \sum_{j \neq 1, i}^N \varphi_{ij}(\mathbf{q}_\nu^j) \right] \right\} d\mathbf{q}_\nu^j. \quad (14)$$

Как в определении бинарных функций распределения, так и в замкнутую систему интегральных уравнений (14) вероятности  $P_{\mu\nu}^{1i}$  входят лишь в виде отношений  $X_{\mu\nu}^{1i}/\gamma_{\mu\nu}^{1i}$ , содержащих потенциалы средних сил явным образом. Ввиду этого существует множество решений системы уравнений (13), приводящих к различным системам интегральных уравнений, но эквивалентным результатам при вычислении функций распределения и термодинамических функций. Действительно, условия нормировки (6) автоматически удовлетворяются вследствие (14), так что на  $n(n+1)/2$  величин  $X_{\mu\nu}^{1i}/\gamma_{\mu\nu}^{1i}$  наложено только  $n(n-1)/2$  связей (13), которые и определяют класс возможных перенормировок потенциалов средних сил на уровне системы замкнутых интегральных уравнений (14). Имеющаяся свобода в выборе вида коэффициентов системы уравнений (14) полезна во многих отношениях, в частности, с точки зрения формулировки системы уравнений, удобной для ее последующего решения методом итераций. Детальное обсуждение подобной перенормировки в случае однокомпонентных систем содержится в [6].

Переопределяя потенциалы средних сил

$$\varphi_{1i}(\mathbf{q}_\nu^1) \rightarrow \varphi_{1i}(\mathbf{q}_\nu^1) - \frac{1}{2} \theta \ln(X_{\mu\nu}^{1i}/\gamma_{\mu\nu}^{1i}),$$

приходим к системе интегральных уравнений, полученной в работе [7], при дополнительном требовании выполнения соотношений (13).

Отметим далее, что переход в (14) к рассмотрению решеточной системы и использование (13) для определения  $X_{\mu\nu}^{1i}$  приводят к результатам приближения Бете — Пайерлса.

Покажем также, что условия интегрируемости (13) обеспечивают экстремальность свободной энергии (9) по отношению к варьированию вероятностей  $P_{\mu\nu}^{1i}$ . Принимая за независимые переменные  $P_{\alpha\beta}^{1i}$  ( $\alpha \neq \beta$ ), находим в соответствии с (6)

$$\frac{\partial P_{\alpha\beta}^{1i}}{\partial P_{\alpha\beta}^{1i}} = 1; \quad \frac{\partial P_{\alpha\alpha}^{1i}}{\partial P_{\alpha\beta}^{1i}} = \frac{\partial P_{\beta\beta}^{1i}}{\partial P_{\alpha\beta}^{1i}} = -1; \\ \frac{\partial P_{\mu\nu}^{1i}}{\partial P_{\alpha\beta}^{1i}} = 0 \quad \text{при } \mu \neq \nu \text{ и } (\mu, \nu) \neq (\alpha, \beta). \quad (15)$$

Дифференцируя далее (5) с учетом (1) — (4) по  $P_{\alpha\beta}^{1i}$  и преобразуя результаты, как при получении (7), приходим к соотношению

$$2 \sum_{\mu} n_{\mu} \frac{\partial \ln Q_{\mu}}{\partial P_{\alpha\beta}^{1i}} + \sum_{\mu, \nu} \sum_{i \neq 1}^N P_{\mu\nu}^{1i} \frac{\partial}{\partial P_{\alpha\beta}^{1i}} \ln \left( \frac{\gamma_{\mu\nu}^{1i}}{X_{\mu\nu}^{1i}} \right) = 0. \quad (16)$$

С учетом (16) производная от (9) может быть записана в виде

$$\frac{\partial F}{\partial P_{\alpha\beta}^{1i}} = \sum_{\mu, \nu} \frac{\partial P_{\mu\nu}^{1i}}{\partial P_{\alpha\beta}^{1i}} \ln \left( \frac{\gamma_{\mu\nu}^{1i}}{X_{\mu\nu}^{1i}} \right), \quad (17)$$

и достаточные условия экстремальности  $F$  ввиду (15) оказываются эквивалентными условиям интегрируемости (13).

В заключение рассмотрим бинарную смесь. Решение системы уравнений (6), (13) имеет вид ( $a_1 = a$ ,  $a_2 = b$ )

$$P_{ab}^{1i} = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4n_a n_b Z_{ab}^{1i}}}{2Z_{ab}^{1i}}, \quad Z_{ab}^{1i} = \frac{Q_{aa}^{1i} Q_{bb}^{1i}}{(Q_{ab}^{1i})^2} - 1, \\ P_{aa}^{1i} = n_a - P_{ab}^{1i}, \quad P_{bb}^{1i} = n_b - P_{ab}^{1i}. \quad (18)$$

Если  $4 n_a n_b Z_{ab}^{1i} \ll 1$ , то

$$P_{ab}^{1i} \simeq n_a n_b (1 - n_a n_b Z_{ab}^{1i}). \quad (19)$$

Последующее разложение  $Z_{ab}^{1i}$  в ряд по потенциалу парного взаимодействия и фиксирование частиц в узлах кристаллической решетки приводит к соотношению

$$P_{ab}^{1i} = n_a n_b (1 + 2 n_a n_b E_{cm}^{1i} / \theta), \\ E_{cm}^{1i} = \frac{1}{2} (\Phi_{aa}^{1i} + \Phi_{bb}^{1i}) - \Phi_{ab}^{1i}, \quad (20)$$

полученному ранее термодинамическими [8] и статистическими [9] методами в теории твердых растворов.

## Summary

The thermodynamic compatibility conditions for energy and pressure equations are used to specify the normalization constants of the particle distribution functions of a multicomponent molecular system. The approach proposed is consistent with the requirement of minimum of the free energy of the system with respect to variation of the normalization constants.

## Литература

1. Ротт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем.— М.: Наука, 1979, 280 с.
2. Наркевич И. И. Исследования по статистической теории молекулярных систем с применением ЭВМ. Автореф. канд. дис.— Мн.: Изд-во БГУ, 1973.
3. Белов В. В., Брук-Левинсон Э. Т. Замыкание цепочки уравнений для коррелятивных функций многокомпонентных систем методом потенциалов средних сил.— Вестн АН БССР. Сер. физ.-мат. наук, 1974, № 6, с. 98—103.
4. Бокун Г. С., Вихренко В. С., Наркевич И. И., Ротт Л. А. Метод потенциалов средних сил в статистической теории бинарных систем.— ДАН БССР, 1975, т. 19, № 7, с. 595—598.
5. Наркевич И. И. Корреляционные эффекты в бинарных системах.— Вестн АН БССР. Сер. физ.-мат. наук, 1979, № 6, с. 66—72.
6. Бокун Г. С., Вихренко В. С., Наркевич И. И., Ротт Л. А. Термодинамическая согласованность термического и калорического уравнений состояния в статистическом методе условных распределений.— Изв. вузов. Физика, 1975, № 1, с. 102—106.
7. Белов В. В., Брук-Левинсон Э. Т. О статистическом описании многокомпонентных систем.— Вестн АН БССР. Сер. физ.-мат. наук, 1979, № 2, с. 68—72.

8. Свелин Р. А. Термодинамика твердого состояния/Пер. с англ., под ред. Н. Г. Рябцева.— М.: Металлургия, 1968, 316 с.

9. Боровский И. Б., Гуров К. П., Марчукова И. Д., Угасте Ю. Э. Процессы взаимной диффузии в сплавах.— М.: Наука, 1973, 359 с.

Белорусский технологический институт  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
08.01.80

УДК 548.24

В. І. БАШМАКОЎ, У. С. САВЕНКА, М. С. ЦЭДРЫК

## УЗБУДЖЭННЕ ДВАЙНІКАВАННЯ КРЫШТАЛЯУ ВІСМУТУ ІМПУЛЬСАМІ ТОКУ ВЯЛІКАЙ ШЧЫЛЬНАСЦІ

Вядома [1], што дэфармацыя слізгаценнем пры накладанні электрычнага поля праходзіць больш інтэнсіўна нават у металах, якія цяжка дэфармуюцца. Электрапластычны эффект (ЭПЭ) выяўлен таксама для двайнікавання [2]. Улічваючы ўзаемны ўплыў і абумоўленасць двайнікавання і слізгацення ў металічных крышталах [3, 4], цікава было выявіць уплыў стану дыслакацый, якія забяспечваюць слізгаценне, на характар электрапластычнага ефекту пры двайнікаванні.

На монакрышталах вісмуту тэхнічнай чысціні праводзіліся эксперыменты некалькіх тыпаў: імпульсы току шчыльнасцю  $800 \text{ А/мм}^2$  і працягласцю  $10^{-4}$  с прапускаліся пры дзеянні на крышталь пастаяннай засяроджанай нагрузкі праз розны час, што прайшоў пасля нагружэння ўзору, пры безупынным драпанні з рознымі скорасцямі плоскасці (111) алмазнай пірамідкай; пры кароткіх затрымках у час драпання. Усе эксперыменты вяліся пры хатняй тэмпературы, нагрузка на індэнтар складала 10 г.

Вялікая колькасць эксперыментаў, выкананых па схеме ўкол крыштала→зняцце нагрузкі і вымярэнне памераў двайнікоў→паўторнае апусканне індэнтара ў тую ж лунку→вытрымка пад нагрузкай+прапусканне імпульсу току→зняцце нагрузкі і паўторнае вымярэнне двайнікоў, паказала, што пры працяглым дзеянні на крышталь пастаяннай засяроджанай нагрузкі вакол адбітка доўгі час назіраецца пластычная дэфармацыя слізгаценнем і двайнікаваннем. Слізгаценне вядзе да павелічэння дыяганалі адбітка, а двайнікаванне адбываецца ў выніку генерыравання ў вусці двайнікоў дадатковай колькасці двайнікуючых дыслакацый і іх руху ўздоўж гатовых межаў раздзелу [5]. Перамяшчэння двайнікуючых дыслакацый з павелічэннем паверхні раздзелу двайнікоў пры гэтым не назіраецца.

Результат дзеяння адзінкавага імпульсу току залежыць ад часу вытрымкі крыштала пад нагрузкай. Калі імпульс току прапускаць праз некалькі секунд пасля апускання індэнтара, то гэта прыводзіць да стымулявання і частковага пераразмеркавання двайнікавання вакол адбітка. Сярэдняя даўжыня двайнікоў, якія ўзніклі да імпульсу, расце, аднак асобныя двайнікі ўкарохваюцца або зусім знікаюць. Акрамя таго, з'яўляецца многа новых двайнікоў. Новыя двайнікі зараджаюцца як на скаПЛеннях поўных дыслакацый, так і на скаПЛеннях двайнікуючых дыслакацый (рыс. 1). Дзеянне аднаго або некалькіх імпульсаў току пасля вытрымкі крыштала пад нагрузкай на працягу некалькіх мінут праяўляецца ў павелічэнні некагерэнтнасці межаў падзелу, даўжыні сфарміраваўшыхся да гэтага часу двайнікоў не змяняецца. Працягласць часу вытрымкі практычна не адбіваецца на інтэнсіўнасці зараджэння новых двайнікоў пры прапусканні імпульсаў току праз крышталь. На працягу многіх гадзін пасля апускання індэнтара імпульсам