

УДК 531.19; 539.682

И. И. Наркевич, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики (БГТУ); **Е. В. Фарафонтова**, кандидат физико-математических наук, ассистент (БГТУ)

РАСЧЕТ ПОТЕНЦИАЛОВ СРЕДНИХ СИЛ И ДВУХЪЯЧЕЕЧНЫХ ЧИСЕЛ ЗАПОЛНЕНИЯ МАЛОЙ ПОДСИСТЕМЫ МОЛЕКУЛ ВО ВНЕШНЕМ МОЛЕКУЛЯРНОМ ПОЛЕ

Применена ранее предложенная статистическая модель молекулярной системы с парным взаимодействием молекул, которое описывается межмолекулярным потенциалом Леннарда-Джонса. Проанализирована структура замкнутой системы интегральных и алгебраических уравнений для потенциалов средних сил и двухъячеечных чисел заполнения пар микроячеек, которые являются первыми и вторыми соседями. Разработан алгоритм решения этой системы уравнений с помощью итерационного метода. Выполнены контрольные расчеты и обнаружена сходимость итерационной процедуры.

Early, the statistical model of a condensed media was formulated. Interaction between particles is described by Lennard-Johnes potential. We analyzed the structure of a closed system of integral and algebraic equations for the potentials of mean force and the occupation numbers of pairs of microcells. These pairs of cells are the first and second neighbors. We have developed an algorithm for solving this system of equations by using the iterative method. We performed control calculations and found the convergence of the iterative procedure.

Введение. Ранее с помощью модифицированного статистического метода коррелятивных функций условных распределений Ротта [1] и метода термодинамических функционалов (двухуровневое молекулярно-статистическое описание равновесных свойств молекулярных систем [2]) разработана единая модель молекулярной конденсированной среды объемом V , которая с единых позиций описывает кристаллическое, жидкое и газообразное состояния вещества [3]. В этой модели учитываются только бинарные корреляции, поэтому взаимодействие между молекулами среды описывается только через одночастичные потенциалы средних сил модифицированного метода условных распределений.

Основная часть. При определении энергии выделенной молекулы, находящейся в некоторой микроячейке с номером i , всю макроскопическую систему из N молекул в объеме V делим на две части [4]. Первая часть является малой подсистемой, молекулы которой распределены в микроячейках с центрами, принадлежащими двум первым (относительно микроячейки с объемом ω_i) координационным сферам с номерами $m = 1, 2$ (рис. 1). Оставшаяся часть макросистемы (за пределами двух первых координационных сфер) рассматривается как внешняя макроскопическая подсистема, взаимодействие с которой рассчитывается в приближении модифицированного среднего поля с учетом корреляции между положениями молекул в окрестности границы между внутренней и внешней подсистемами [4].

Энергия взаимодействия выделенной молекулы в положении, соответствующем вектору \vec{q}_i , с молекулами внутренней малой подсистемы определяется с помощью потенциалов средних сил $\varphi_1(\rho_i^k)$ при $m = 1$ и $\varphi_2(\rho_i^k)$ при $m = 2$.

Индекс k определяет номер центров микроячеек для первой ($m = 1$) и второй ($m = 2$) координационных сфер. Для микроячейки с номером j индекс k принимается равным 1 (первая микроячейка), если j принадлежит первой ($m = 1$) или второй ($m = 2$) координационным сферам по отношению к выделенной микроячейке ω_i .

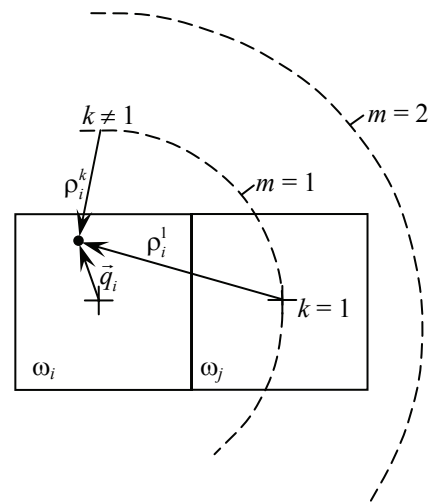


Рис. 1. Схема расположения и нумерации узлов (центров микроячеек) гранецентрированной решетки по отношению к центру микроячейки с номером i , если центр микроячейки ω_j принадлежит первой ($m = 1$) координационной сфере

С учетом вышеизложенного можно записать общее выражение для энергии выделенной молекулы в положении с радиусом-вектором \vec{q}_i в микроячейке объемом ω_i с остальными молекулами среды, принадлежащими внутренней малой подсистеме и внешней макроскопической подсистеме:

$$W(\bar{q}_i) = \sum_{k=1}^{12} \varphi_1(\rho_i^k) + \sum_{k=1}^6 \varphi_2(\rho_i^k) + \varphi(x_i). \quad (1)$$

Потенциал $\varphi(x_i)$ среднего молекулярного поля, созданного внешней подсистемой молекул, рассчитывается по формуле [4]:

$$\varphi(x) = \frac{4}{v} \left(\varphi_{12}^*(x) - \varphi_6^*(x) \right) - \frac{4}{v} \left(\varphi_{12}^{**}(x) - \varphi_6^{**}(x) \right), \quad (2)$$

где x – модуль вектора \bar{q}_i ($x_i = \bar{q}_i$). Потенциалы φ_6 и φ_{12} в правой части формулы (2) находятся из выражений (1), (9), (10) из [4].

При численных расчетах с использованием этих формул возникла проблема, связанная с потерей точности при вычислении разности близких по величине слагаемых, которые при $x \rightarrow b$ стремятся в бесконечность. Поэтому преобразуем выражение (2) так, чтобы аналитически исключить члены, стремящиеся в бесконечность при $x \rightarrow b$. В результате получим:

$$\varphi(x) = \frac{4}{v} (\varphi_{12} - \varphi_6), \quad (3)$$

где

$$\varphi_{12} = \pi \left(\frac{2}{9} + \frac{1}{8x} + \frac{x-9b}{180x(b-x)^9} - \frac{b^2-x^2}{10x} + \frac{1}{40x(b+x)^8} - \frac{1}{45(b+x)^9} \right),$$

$$\varphi_6 = 2\pi \left(\frac{1}{3} - \frac{b^2-x^2+2}{8x} - \frac{1}{8x(b+x)^2} + \frac{1}{12(b+x)^3} \right).$$

Воспользуемся полученными ранее интегральными уравнениями для потенциалов средних сил $\varphi_m(\rho_i^1)$ [5]. Если центры микроячеек ω_i и ω_j являются ближайшими соседями ($m=1$), то уравнение для $\varphi_1(\rho_i^1)$ имеет вид

$$\begin{aligned} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \varphi_1(\rho_i^1) \right\} &= \frac{n_1^{aa}}{n} \int_{\omega_j} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \Phi(r_{ij}) \right\} \times \\ &\times \hat{F}_{11}^{*1}(\bar{q}_j) d\bar{q}_j + \frac{n_1^{aa}}{n} \int_{\omega_j} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \varphi_1(\rho_i^1) \right\} \times \\ &\times \hat{F}_{11}^{*1}(\bar{q}_i) d\bar{q}_i. \end{aligned} \quad (4)$$

Если центры микроячеек ω_i и ω_j являются вторыми соседями ($m=2$), то интегральное уравнение, определяющее потенциал $\varphi_2(\rho_i^1)$ примет вид

$$\exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \varphi_2(\rho_i^1) \right\} = \frac{n_2^{aa}}{n} \int_{\omega_j} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \Phi(r_{ij}) \right\} \times$$

$$\begin{aligned} &\times \hat{F}_{11}^{*2}(\bar{q}_j) d\bar{q}_j + \frac{n_2^{aa}}{n} \int_{\omega_j} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \varphi_2(\rho_i^1) \right\} \times \\ &\times \hat{F}_{11}^{*2}(\bar{q}_i) d\bar{q}_i. \end{aligned} \quad (5)$$

Вспомогательные нормированные функции распределения $\hat{F}_{11}^{*1}(\bar{q}_i)$ и $\hat{F}_{11}^{*2}(\bar{q}_i)$ для молекул в микроячейках ω_i и ω_j выражаются через искомые потенциалы φ_1 и φ_2 , а также через потенциал $\varphi(x)$ поля внешней части среды:

$$\begin{aligned} \hat{F}_{11}^{*1}(\bar{q}_i) &= \\ &= \frac{\exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\sum_{k=1}^{12} \varphi_1(\rho_i^k) + \sum_{k=1}^6 \varphi_2(\rho_i^k) + \varphi(x_i) \right] \right\}}{\int_{\omega_i} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\sum_{k=1}^{12} \varphi_1(\rho_i^k) + \sum_{k=1}^6 \varphi_2(\rho_i^k) + \varphi(x_i) \right] \right\} d\bar{q}_i}, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \hat{F}_{11}^{*2}(\bar{q}_i) &= \\ &= \frac{\exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\sum_{k=1}^{12} \varphi_1(\rho_i^k) + \sum_{k=1}^6 \varphi_2(\rho_i^k) + \varphi(x) \right] \right\}}{\int_{\omega_i} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\sum_{k=1}^{12} \varphi_1(\rho_i^k) + \sum_{k=1}^6 \varphi_2(\rho_i^k) + \varphi(x) \right] \right\} d\bar{q}_i}. \end{aligned} \quad (7)$$

Выражения для функций $\hat{F}_{11}^{*1}(\bar{q}_j)$ и $\hat{F}_{11}^{*2}(\bar{q}_j)$ получаются из формул (6) и (7) в результате замены индекса i на j .

Двухъячеечные числа заполнения для однородной однокомпонентной системы с вакансиями выражаются через концентрацию n заполненных микроячеек и корреляционный множитель z_m :

$$n_m^{aa} = \frac{1}{2z_m} \left(-1 + \sqrt{1 + 4n(1-n)z_m} \right), \quad m = 1, 2, \quad (8)$$

$$n_m^{aa} = n - n_m^{aa}, \quad z_m = \exp \left\{ -\frac{\varphi_m(\theta, v)}{\theta} \right\} - 1. \quad (9)$$

Здесь $\varphi_m(\theta, v)$ – среднее значение потенциала средних сил, рассчитанное в результате усреднения $\exp \left\{ -\varphi_m(\rho_i^1)/\theta \right\}$ с помощью вспомогательной функции $\hat{F}_{11}^{*m}(\bar{q}_i)$. Это означает, что z_m является средним значением функции Майера:

$$\begin{aligned} z_m &= \int \int_{\omega_i \omega_j} \left(\exp \left\{ -\frac{\Phi_m(|\bar{q}_i - \bar{q}_j|)}{\theta} \right\} - 1 \right) \times \\ &\times \hat{F}_{11}^*(\bar{q}_i, \bar{q}_j) d\bar{q}_i d\bar{q}_j = \int_{\omega_i} \left(\exp \left\{ -\frac{\varphi_m(\rho_i^1)}{\theta} \right\} - 1 \right) \times \\ &\times \hat{F}_{11}^{*m}(\bar{q}_i) d\bar{q}_i = \left\langle \exp \left\{ -\frac{\varphi_m(\rho_i^1)}{\theta} \right\} - 1 \right\rangle_i'. \end{aligned}$$

Интегральные уравнения (4), (5) и уравнения связи (8), (9) образуют замкнутую относительно потенциалов φ_1 и φ_2 систему уравнений, решение которой находилось с помощью итерационного метода. Сходимость итерационного процесса контролировалась с помощью относительных погрешностей ε_m ($m = 1, 2$) двух последовательных решений интегральных уравнений для потенциалов φ_1 и φ_2 . Процесс численного решения заканчивался, если относительные погрешности ε_m оказывались меньше 10^{-3} , что обычно получалось после 10–15 итераций.

В качестве примера на рис. 2 приведены зависимости потенциала $\varphi(x)$ внешнего поля, а также зависимости потенциала $\varphi_1(\rho)$ средних сил для первой координационной сферы и вспомогательной нормированной функции распределения \hat{F}_{11}^{*1} , рассчитанные после 15 итераций для системы в кристаллическом состоянии ($\nu = 0,9$).

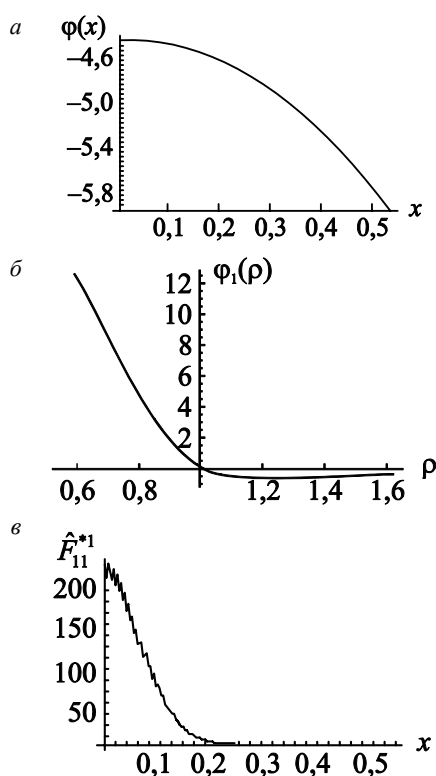


Рис. 2. Зависимости потенциалов внешнего поля и средних сил, а также вспомогательной функции распределения при $m = 1$ в кристаллическом состоянии ($\nu = 0,9$; $\omega = 0,9$) после 15-й (последней) итерации: а – потенциал $\varphi(x)$; б – потенциал $\varphi_1(\rho)$ средних сил; в – нормированная функция распределения

Заключение. В результате анализа структуры ранее полученной замкнутой системы интегральных и алгебраических уравнений для потенциалов средних сил (φ_1 и φ_2) и двухъячеечных чисел заполнения пар микроячеек, которые являются первыми или вторыми соседями, разработан алгоритм решения этой системы уравнений с помощью итерационного метода. Выполнены численные контрольные расчеты и обнаружена сходимость итерационной процедуры. Разработанная схема решения системы интегральных и алгебраических уравнений создает предпосылки расчета свободной энергии молекулярной среды с центральным взаимодействием в приближении бинарных корреляций.

Литература

1. Ротт, Л. А. Статистическая теория молекулярных систем / Л. А. Ротт. – М.: Наука, 1979. – 280 с.
2. Наркевич, И. И. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.14 / И. И. Наркевич. – СПб., 1993. – 242 л.
3. Наркевич, И. И. Единая статистическая модель кристаллического, жидкого и газообразного состояний вещества / И. И. Наркевич, Е. В. Фарафонтова // Известия НАН Беларуси. Сер. физ.-мат. наук. – 2011. – № 3. – С. 71–79.
4. Наркевич, И. И. Расчет потенциала молекулярного поля с учетом корреляции между молекулами в сферической полости и остальными молекулами среды / И. И. Наркевич, Е. В. Фарафонтова // Труды БГТУ. – 2012. – № 6: Физ.-мат. науки и информатика. – С. 72–74.
5. Динамика спектроскопических переходов, перенос заряда и установление дальнего порядка в низкоразмерных квантовых системах. Разработка статистико-механических моделей молекулярных и ионных систем для исследования равновесных свойств, фазовых переходов и ионно-электронного переноса в конденсированных средах: отчет о НИР (промежут.) / Бел. гос. технол. ун-т (БГТУ); рук. темы: И. И. Наркевич, В. С. Вихренко. – Минск, 2012. – 54 с. – № ГР 20114311.

Поступила 01.03.2013