

ВЫЧИСЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛОВ СРЕДНИХ СИЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ МНОГИХ ТЕЛ

В работах [1, 2] было показано, что через потенциалы средних сил взаимодействия могут быть вычислены коррелятивные функции условных распределений частиц конденсированной молекулярной системы. Нахождение последних является центральной задачей в проблеме многих тел.

Рассмотрим систему N частиц с центральным взаимодействием в приближении F_{11} . Это означает, что весь объем системы V разбивается на N равных ячеек, в каждой из которых будет находиться по одной частице. С таким распределением связаны основные состояния, вносящие подавляющий вклад в конфигурационный интеграл конденсированной молекулярной среды.

Рассматриваемым состояниям соответствует младшая коррелятивная функция распределения $F_{11}(\vec{q}^1)$. Она означает плотность вероятности того, что около координаты $\vec{q}^1$ в ячейке $v_1 = \frac{V}{N}$ находится одна произвольная молекула, а в остальных ячейках будет также по одной частице. Наряду с указанной функцией используют и бинарную функцию распределения $F_{11}^{(1)}(q^1, \vec{q}^i) (\vec{q}^1 \subset v_1, \vec{q}^i \subset v_i)$, а в остальных ячейках по одной частице). При этом имеет место вероятностное соотношение

$$F_{11}^{(1)}(\vec{q}^1, \vec{q}^i) = F_{11}(\vec{q}^1) F_{11}^{(1)}(\vec{q}^i / \vec{q}^1). \quad (1)$$

Запишем определяющие уравнения для функций $F_{11}(\vec{q}^1)$ и $F_{11}^{(1)}(\vec{q}^i / \vec{q}^1)$ в виде [3]:

$$\frac{\partial \ln F_{11}(\vec{q}^1)}{\partial q_a^1} + \frac{1}{\theta} \sum_{i=2}^N \int_{v_i} \frac{\partial \Phi(|\vec{q}^1 - \vec{q}^i|)}{\partial q_a^1} F_{11}^{(1)}(\vec{q}^i | \vec{q}^1) d\vec{q}^i = 0; \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln F_{11}^{(1)}(\vec{q}^i | \vec{q}^1)}{\partial q_a^i} + \frac{1}{\theta} \cdot \frac{\partial \Phi(|\vec{q}^i - \vec{q}^1|)}{\partial q_a^i} + \frac{1}{\theta} \sum_{\substack{j=2 \\ j \neq i}}^N \int_{v_j} \frac{\partial \Phi(|\vec{q}^i - \vec{q}^j|)}{\partial q_a^i} \times \\ \times F_{11}^{(1)}(\vec{q}^j | \vec{q}^1, \vec{q}^i) d\vec{q}^j = 0 \quad \alpha = 1, 2, 3. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь $\Phi(|\vec{q}^1 - \vec{q}^i|)$ — парный потенциал; $\theta = kT$.

Введем обозначения

$$\vec{F}_{1i}(\vec{q}^1) = - \int_{v_i} \frac{\partial \Phi(|\vec{q}^1 - \vec{q}^i|)}{\partial q_\alpha^1} F_{11}^{(1)}(\vec{q}^i/\vec{q}^1) d\vec{q}^i; \quad (4)$$

$$\vec{F}_{ij}(\vec{q}^i/\vec{q}^1) = - \int_{v_j} \frac{\partial \Phi(|\vec{q}^i - \vec{q}^j|)}{\partial q_\alpha^i} F_{11}^{(11)}(\vec{q}^j/\vec{q}^i\vec{q}^1) d\vec{q}^j. \quad (5)$$

В соответствии с определением $F_{11}^{(1)}(\vec{q}^i/\vec{q}^1)\vec{F}_{1i}(\vec{q}^1)$ означает среднюю силу, действующую на частицу в положении $\vec{q}^1$ ($\vec{q}^1 \in v_1$) со стороны молекулы в ячейке v_i . Аналогичный смысл имеет и $\vec{F}_{ij}(\vec{q}^i/\vec{q}^1)$ при условии, что произвольная частица фиксирована в первой ячейке вблизи координаты $\vec{q}^1$.

Приведем выражения для потенциалов средних сил

$$\Phi_{1i}(\vec{q}^1) = \int_{v_i} \int \frac{\partial \Phi(|\vec{q}^1 - \vec{q}^i|)}{\partial q_\alpha^1} F_{11}^{(1)}(\vec{q}^i/\vec{q}^1) d\vec{q}^i dq_\alpha^1; \quad (6)$$

$$\Phi_{ij}(\vec{q}^i/\vec{q}^1) = \int_{v_i} \int \frac{\partial \Phi(|\vec{q}^i - \vec{q}^j|)}{\partial q_\alpha^i} F_{11}^{(11)}(\vec{q}^j/\vec{q}^i\vec{q}^1) d\vec{q}^j dq_\alpha^i. \quad (7)$$

Формальное решение уравнений (2, 3) будет иметь вид:

$$F_{11}(\vec{q}^1) = C_1^{-1} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{i=1}^N \Phi_{1i}(\vec{q}^1) \right\}; \quad (8)$$

$$F_{11}^{(1)}(\vec{q}^i/\vec{q}^1) = C_{1i}^{-1}(\vec{q}^1) \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\Phi(|\vec{q}^i - \vec{q}^1|) + \sum_{\substack{j=2 \\ j \neq i}}^N \Phi_{ij}(\vec{q}^i/\vec{q}^1) \right] \right\}. \quad (9)$$

Используя соотношение, связывающее младшую функцию распределения со старшей

$$F_{11}(\vec{q}^1) = \int_{v_i} F_{11}^{(1)}(\vec{q}^1, \vec{q}^i) d\vec{q}^i, \quad (10)$$

и уравнение (1) с учетом (9), получим выражение для $C_{1i}(\vec{q}^1)$ в виде

$$C_{1i}(\vec{q}^1) = \int_{v_i} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\Phi(|\vec{q}^i - \vec{q}^1|) + \sum_{\substack{j=2 \\ j \neq i}}^N \Phi_{ij}(\vec{q}^i/\vec{q}^1) \right] \right\} d\vec{q}^i. \quad (11)$$

Подставляя затем (9) в (6), получим первое уравнение бесконечной системы зацепляющихся уравнений, определяющей иско-

мые потенциалы средних сил,

$$\Phi_{1i}(\vec{q}^1) = \int_{v_i} \frac{\partial \Phi(|\vec{q}^1 - \vec{q}^i|)}{\partial q_a^1} C_{1i}^{-1} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\Phi(|\vec{q}^i - \vec{q}^1|) + \sum_{\substack{j=2 \\ j \neq i}}^N \Phi_{ij}(\vec{q}^i/\vec{q}^1) \right] \right\} d\vec{q}^i d\vec{q}_a^1. \quad (12)$$

Переход от бесконечной системы интегродифференциальных уравнений, определяющей коррелятивные функции, к аналогичной системе для средних потенциалов имеет ряд преимуществ.

Замыкание уравнений вида (12) можно провести, если положить [1]

$$\Phi_{ij}(\vec{q}^i/\vec{q}^1) = \Phi_{ij}(\vec{q}^i). \quad (13)$$

Аппроксимация (13) позволяет получить интегральное уравнение, удобное для решения на ЭВМ.

Продифференцируем (11) по $\vec{q}^1$ с учетом (13)

$$\frac{\partial C_{1i}(\vec{q}^1)}{\partial q_a^1} = -\frac{1}{\theta} \int_{v_i} \frac{\partial \Phi(|\vec{q}^1 - \vec{q}^i|)}{\partial q_a^1} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\Phi(|\vec{q}^i - \vec{q}^1|) + \sum_{\substack{j=2 \\ j \neq i}}^N \Phi_{ij}(\vec{q}^i) \right] \right\} d\vec{q}^i, \quad (14)$$

тогда уравнение (12) в этом же приближении примет вид

$$\Phi_{1i}(\vec{q}^1) = -\theta \int \frac{\partial \ln C_{1i}(\vec{q}^1)}{\partial q_a^1} d\vec{q}_a^1. \quad (15)$$

Постоянная интегрирования определяется из условия обращения потенциала в нуль при $|\vec{q}^1 - \vec{q}_0^i| \rightarrow \infty$ ($\vec{q}_0^i$ — координата центра ячейки i).

Окончательно, согласно (11) и (13), получим замкнутую систему интегральных уравнений для определения Φ_{ij}

$$\exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \Phi_{1i}(\vec{q}^1) \right\} = \frac{\int_{v_i} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\Phi(|\vec{q}^1 - \vec{q}^i|) + \sum_{j \neq i}^N \Phi_{ij}(\vec{q}^i) \right] \right\} d\vec{q}^i}{\int_{v_i} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{j \neq i}^N \Phi_{ij}(\vec{q}^i) \right\} d\vec{q}^i} \quad (16)$$

при $j \neq i$.

В кристаллическом состоянии распределение молекул соответствует гранецентрированной кубической решетке [4]. В соответ-

вии с этим разделим весь объем V на N ячеек, центры которых образуют вышеуказанный тип решетки. Далее удобно перейти к суммированию по j в (16) сначала внутри координационных сфер, образованных центрами ячеек по отношению к i -ячейке, а затем по самим координационным сферам. Индексами k и l пронумеруем координационные сферы, образованные центрами ячеек по отношению к центрам первой и i -й ячейкам соответственно, а индексами i и j пронумеруем ячейки, центры которых принадлежат сферам k и l . Введем далее векторы $\vec{q}_{ij}^l$ и $\vec{q}_i^l$, которые будут определять положения соответствующих частиц по отношению к системам отсчета, связанным с j -й i -ячейками. Тогда вместо потенциалов $\Phi_{1i}(\vec{q}_i^1)$ и $\Phi_{ij}(\vec{q}_i^l)$ введем потенциалы $\Phi_k(\vec{q}_i^l)$ и $\Phi_l(\vec{q}_i^l)$, для которых справедливо соотношение

$$\Phi_k(\vec{q}_i^l) = \Phi_l(\vec{q}_i^l) \quad (18)$$

при $k = l$ и $\vec{q}_i^l = \vec{q}_j^l$ (k и $l = 1, 2, \dots, n; n \ll N$). $\Phi_l(\vec{q}_i^l)$ — потенциал средней силы, действующей на частицу в ячейке i со стороны j -ячейки, причем центр i -ячейки принадлежит координационной сфере с номером l . С учетом вышеуказанного, система (16) примет вид

$$\exp\left\{-\frac{1}{\theta}\Phi_k(\vec{q}_i^l)\right\} = \frac{\int_{v_i} \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\left[\Phi(l|\vec{q}_i^l - \vec{q}_j^l|) + \sum_{l=1}^n \sum_{j=1}^m \Phi_l(\vec{q}_j^l)\right]\right\} dq^l}{\int_{v_i} \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \sum_{l=1}^n \sum_{j=1}^m \Phi_l(\vec{q}_j^l)\right\} dq^l}, \quad (19)$$

при $l = k \neq 1$

где $i, j = 1, 2, \dots, m$; m — число ячеек, центры которых принадлежат сфере с номером l .

Решение системы (19) существенно упрощается в связи с тем, что в молекулярных системах потенциал взаимодействия между молекулами является близкодействующим (например, используемый здесь потенциал Леннард-Джонса). В этом случае вполне достаточно определить потенциалы средних сил взаимодействия частицы с ячейками, которые составляют ее ближайшее окружение (достаточно определить Φ_l , когда $l = 1, 2, 3$).

Необходимость решения системы (19) в широкой области термодинамических переменных требует значительных затрат машинного времени. Для сокращения продолжительности вычислений проведем анализ системы уравнений с целью понижения кратности интегралов и сделаем некоторые возможные при этом упрощения.

Прежде всего ограничимся учетом взаимодействия i -частицы только с ячейками, центры которых образуют первую координа-

пионную сферу ($l = 1$). Тогда решение системы (19) сводится к решению одного интегрального уравнения

$$\exp\left\{-\frac{1}{\theta}\Phi_1(\vec{q}_i^1)\right\} = \frac{\int_{v_i} \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\Phi(|\vec{q}_i^1 - \vec{q}^i|) + \sum_{j=2}^m \Phi_1(\vec{q}_j^1)\right\} d\vec{q}^i}{\int_{v_i} \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\sum_{j=2}^m \Phi_1(\vec{q}_j^1)\right\} d\vec{q}^i} \quad (20)$$

при $m = 12$

Рассматривая вид уравнения (20), следует ожидать, что более сильной будет зависимость $\Phi_1(\vec{q})$ от модуля вектора $\vec{q}_i^1(\rho_i^1)$, менее сильной — зависимость от ориентации $\vec{q}_i^1$. На этом основании положим в дальнейшем:

$$\Phi_1(\vec{q}_i^1) \approx \Phi_1(\rho_i^1); \quad \Phi_1(\vec{q}_j^1) \approx \Phi_1(\rho_j^1). \quad (21)$$

В центре i -ячейки выберем начало основной системы координат xuz (рис. 1), оси которой расположим параллельно ребрам основного куба гранецентрированной кубической решетки, образованной центрами молекулярных ячеек. Координаты последних в этой системе в единицах « b » будут x_i, y_i, z_i (« b » — радиус координационной сферы номера $l = 1, b = 1, 12\sqrt[3]{v}$), а координаты частицы $\vec{q}_i$ в i -ячейке будут x, y, z . Для численного определения $\Phi_1(q^1)$ возьмем n точек в объеме v_1 при $\theta = \varphi = 0$ ($\rho_i^1, \theta, \varphi$ — координаты точки $\vec{q}_i^1$ в сферической системе), координаты которых в системе xuz в единицах « b » обозначим x_k^1, y_k^1, z_k^1 ($k = 1, 2, \dots, n$); в наших расчетах $n = 24$ с шагом по ρ_i^1 $h_\rho = 0,05b$). При таком выборе точек в объеме v_1 можно приближенно считать, что подинтегральные функции в (20) имеют цилиндрическую симметрию относительно оси z' (вспомогательная система $x'y'z'$ также изображена на рис. 1). Интегрируя (20) по углу φ^1 в цилиндрической системе $z'\rho'\varphi'$ и полагая $\varphi' = \frac{\pi}{2}$ ($\rho' \equiv y'$), получим:

$$\exp\left\{-\frac{1}{\theta}\Phi_1(\rho_{ik}^1)\right\} =$$

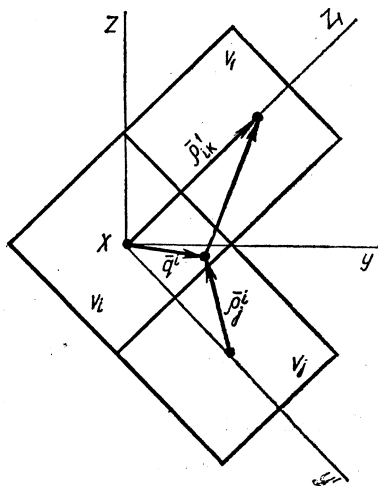


Рис. 1. Схема распределения частиц по ячейкам.

$$= \frac{\int \int \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\Phi \left(|\vec{q}_{ik}^1 - \vec{q}^i| \right) + \sum_{j=2}^{12} \Phi_1 \left(\rho_j^i \right) \right] \right\} y' dz' dy'}{\int \int \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{j=2}^{12} \Phi_1 \left(\rho_j^i \right) \right\} y' dz' dy'} ; \quad (22)$$

$$|\vec{q}_{ik}^1 - \vec{q}^i|^2 = (bx_k^1 - x)^2 + (by_k^1 - y)^2 + (bz_k^1 - z)^2; \quad (23)$$

$$(\rho_j^i)^2 = (bx_j - x)^2 + (by_j - y)^2 + (bz_j - z)^2; \quad (24)$$

$$x = x' = 0; y = \frac{\sqrt{2}}{2} (y' + z'); z = \frac{\sqrt{2}}{2} (z' - y'). \quad (25)$$

Решение уравнения (22) определяли численным способом с помощью ЭВМ «Минск-22» методом итераций.

Для вычисления значения функции $f = \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \Phi_1 \left(\rho_j^i \right) \right\}$ по ее значению в $m+1$ точках использовали интерполяционный полином Лагранжа седьмой степени в виде [5]:

$$\left. \begin{aligned} f(\tau) &= \sum_{i=1}^{m+1} f_i(\tau_i) P_i(\tau); m=7; \\ P_i(\tau) &= \prod_{j \neq i} (\tau - \tau_j) / \prod_{j \neq i} (\tau_i - \tau_j); \tau = (\rho_j^i)^2. \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

В связи с заменой функции на полином при малых значениях $f(\tau)$ возможно изменение знака существенно положительной функции на минус. В этом случае использовали линейную интерполяцию. Интегрирование проводили с помощью кубатурных формул [6]

$$\int_{-1}^1 f(x) dx \approx \sum_{k=1}^n A_k f(x_k),$$

которые имеют наивысшую алгебраическую степень точности $2n-1$ (использовали $n=10$ и $n=24$). В качестве пробной функции в области кристаллического состояния вещества использовали значения $\Phi_1(\vec{q}_i^1)$, ранее полученные для молекулярного кристалла в первом приближении [4] или значения потенциала Леннард-Джонса в случае их отсутствия.

О сходимости итерационной процедуры следили по среднеквадратичному отклонению функции в двух последовательных приближениях. Вычисления прекращались, когда величина

$$l_n = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^{24} [f_i^{(n)} - f_i^{(n-1)}]^2}{\sum_{i=1}^{24} (f_i^{(n)})^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (27)$$

достигала значения $\approx 10^{-4}$. В области кристаллического состояния сходимость была достаточно быстрой (величины l_n образовывали последовательность, близкую к геометрической прогрессии со знаменателем $q > 2$). Унарная функция распределения, вычисленная на основании найденных решений уравнения (22), имеет четко выраженный пик в центрах ячеек. Для отыскания решения уравнения (22) при $\theta = \theta_1 + \Delta\theta$, $v = v_1 + \Delta v$ оказалось удобным использовать в качестве пробных функций решения, полученные при $\theta = \theta_1$ и $v = v_1$.

При приближении к области фазового перехода кристалл-жидкость сходимость итерационной процедуры ухудшалась, а в гетерогенной области носила переменный характер. Сначала l_n уменьшалось, затем в момент, когда унарная функция распределения «разваливалась», l_n возрастало и далее только с увеличением числа итераций ($\approx 30 - 40$) находили решение с заданной точностью.

В области жидкого состояния при использовании решения уравнения (22) при близких значениях термодинамических переменных сходимость была достаточно хорошей. В этом случае $F_{11}(q)$ уже не имела четко выраженного максимума в центре ячейки, а приближалась к равновероятному распределению с отличной от нуля вероятностью на границах ячейки (отношение $\frac{F_{11(0)}}{F_{11\text{гр}}} < 20$ и $\frac{F_{11(0)}}{F_{11\text{гр}}} < 10^6$ в области жидкого и кристаллического состояний соответственно; $F_{11(0)}$ и $F_{11\text{гр}}$ — значения функции в центре ячейки и на границе с ближайшей ячейкой).

Уравнение (22) решалось при различных исходных (пробных) функциях. При $\theta = 1$, $v = 0,9$ (θ и v в единицах $\frac{\varepsilon}{k}$ и σ^3 соответственно; ε и σ — параметры потенциала) было найдено решение, когда пробными функциями был потенциал Леннард-Джонса и

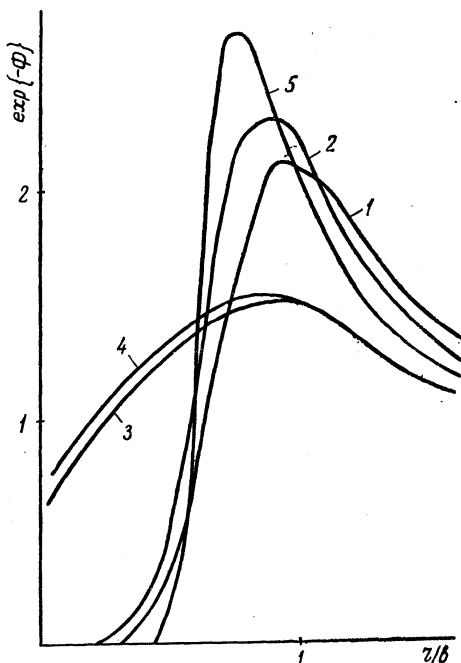


Рис. 2. Зависимость потенциала средней силы от расстояния при различных термодинамических параметрах:

1 — $\theta = 1$, $v = 0,96$; 2 — $\theta = 0,7$, $v = 0,98$; 3 — $\theta = 1$, $v = 1,6$; 4 — $\theta = 0,85$, $v = 1,6$; 5 — потенциал Леннард-Джонса.

решение для $\theta = 1$ $v = 0,92$, а при $\theta = 1$ $v = 1,20$ в качестве исходных функций был взят потенциал Леннард-Джонса и потенциал, равный нулю при всех значениях q^i в ячейке v_i . В обоих случаях независимо от вида пробных функций решения уравнения (2.3) совпадали с той же степенью точности, с которой они были определены ($l_n \approx 10^{-4}$).

На рис. 2 приведены зависимости потенциала средней силы от расстояния до центра i -ячейки при различных термодинамических условиях. При значениях θ и v , отвечающих области кристаллического состояния вещества (кривые 1, 2), потенциал имеет четко выраженный минимум, который с увеличением θ и v сдвигается в сторону больших значений r/b . На малых расстояниях возникают значительные силы отталкивания, в связи с чем F_{11} имеет четко выраженный максимум в центре ячейки. Движение частицы происходит в области значений r/b , соответствующих ($r/b \approx 1$) левой ветви потенциалов, где пресобладают силы отталкивания.

При незначительном увеличении объема по отношению к $v_{кр}$ ($v_{кр} \approx 1$) минимум на кривой зависимости среднего потенциала сильно сдвигается в сторону больших значений r/b . В результате система попадает в неустойчивое состояние, отвечающее гетерогенной области перехода кристалл — жидкость [7].

При дальнейшем увеличении объема (кривые 3, 4) минимум среднего потенциала снова оказывается вблизи центра ячейки ($r/b \approx 1$). При всех значениях r/b в ячейке на частицу действуют сравнимые по величине средние силы притяжения и отталкивания. В результате частица может оказаться в любом месте пространства молекулярной ячейки, что характерно для жидкого состояния вещества.

Литература

1. Л. А. Ротт и др. Итерационная процедура вычисления коррелятивных функций в методе условных распределений. — «ДАН БССР», 16, 1972, № 8.
2. И. И. Наркевич. Замыкание интегродифференциальных уравнений для многочастных коррелятивных функций с помощью средних потенциалов. — «Изв. АН БССР, сер. физ. -мат. наук», 1973, № 3.
3. Л. А. Ротт. К статическому обоснованию теории «свободного объема». — ЖФХ, 31, 1957, № 7.
4. Л. А. Ротт и др. Вычисление на ЭВМ коррелятивных функций молекулярного кристалла. — «Изв. вузов СССР. Физика», 1973, № 4.
5. Л. Д. Кудрявцев. Математический анализ. Т. 2. М., 1970.
6. В. И. Крылов, Л. Т. Шульгина. Справочная книга по численному интегрированию. М., 1966.
7. Л. А. Ротт и др. К статистической теории фазовых переходов кристалл — жидкость, жидкость — газ, кристалл — газ. — «ДАН СССР», 17, М., 1973, № 10.