

ОТРИМАННЯ ПАРНИХ КОРЕЛЯЦІЙНИХ ФУНКЦІЙ ПРОСТОРОВО ОБМЕЖЕНОЇ БАГАТОКОМПОНЕНТНОЇ РІДИНИ МЕТОДОМ ДІАГОНАЛІЗАЦІЇ СИСТЕМИ ІНТЕГРАЛЬНИХ РІВНЯНЬ

О. М. Васильєв

*Київський університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет,
кафедра теоретичної фізики,
просп. Глушкова, 6, Київ, 03022, Україна*

(Отримано 18 серпня 2004 р.; в остаточному вигляді — 9 вересня 2005 р.)

Запропоновано метод отримання розв'язків для парних кореляційних функцій флюктуацій густини багатокомпонентної рідкої системи, що базується на використанні симетрії вихідних інтегральних рівнянь. Метод застосовано до просторово обмеженої системи з геометрією плоского паралельного прошарку.

Ключові слова: багатокомпонентна система, просторове обмеження, кореляційна функція.

PACS number(s): 05.70.Fh, 05.70.Jk.

I. ВСТУП

Нижче розглянуто проблему розрахунку парних кореляційних функцій флюктуацій густини для просторово обмеженої багатокомпонентної рідкої системи. Як вихідну розглянуто систему рівнянь Орнштайна–Церніке (ОЦ), яка дає змогу знайти загальні розв'язки для зазначених вище кореляційних функцій [1]. Останні суттєво залежать від геометрії просторового обмеження та характеру граничних умов [2, 3]. Граничні умови розглянемо нульові, тобто будемо вважати, що всі кореляційні функції тотожно дорівнюють нулеві на межі ділянки, де знаходиться рідина. Такі граничні умови, крім усього іншого, найбільш прийнятні з огляду на можливі експериментальні дослідження [3]. Як просторове обмеження вибрано плоский паралельний прошарок. Ця геометрія є, по-перше, одною з найчастіше реалізованих на практиці [2], а, по-друге, для геометрії плоского прошарку вже розраховували ряд моделей, що дає змогу порівняти результати для різних систем [4, 5].

Слід зазначити, що дослідження багатокомпонентних систем, поміж ними і просторово обмежених, та розрахунок для них парних кореляційних функцій можна проводити різними методами [6–12]. Зокрема при використанні теорії ОЦ застосовують метод спектрального розкладу обернених матриць [13]. Він базується на локальності прямих кореляційних функцій. Феноменологічні параметри теорії при такому підході виражаються через матриці просторових моментів прямих кореляційних функцій та їх основні характеристики (власні числа). Особливість методу, що пропонуємо нижче, полягає у способі отримання розв'язків для парних кореляційних функцій. А саме, основним моментом є використання симетрії вихідної системи інтегральних рівнянь ОЦ, що, з одного боку, дає змогу одержати вирази для парних кореляційних

функцій, а з іншого — установити ряд співвідношень, що випливають саме із симетрії рівнянь і можуть бути предметом експериментального дослідження [4].

II. СИСТЕМА РІВНЯНЬ

Коли система є анізотропною, кореляційні функції, як відомо, залежать від двох аргументів [11]. Хоча задачу можна розв'язати й у загальному випадку, для ілюстрації методу дещо спростимо її постановку. Передусім будемо розглядати кореляції щодо центральної точки прошарку, яка збігається з початком системи координат. Крім того, скористаємось результатами праці [14], де показано, що для нульових граничних умов вплив поверхні при вивченні кореляцій суттєвий лише на відстанях близько декількох радіусів прямої взаємодії. У результаті використовуємо систему інтегральних рівнянь, записану в матричному вигляді:

$$\hat{G}(\mathbf{r}) = \hat{F}(\mathbf{r}) + \int \hat{F}(\mathbf{r}_1) \hat{G}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) dV_1. \quad (1)$$

У цьому рівнянні через $\hat{F}(\mathbf{r})$ та $\hat{G}(\mathbf{r})$ позначено матриці прямих та парних кореляційних функцій. Ці функції нормовані на густину [4, 13]. На відміну від просторово необмеженої системи, коли кореляційні функції залежать лише від відстані між точками, для яких визначається кореляція, у цьому випадку кореляційні функції залежать ще й від напрямку. Це, очевидно, є наслідком просторового обмеження.

Якщо через $2h$ позначити товщину прошарку, то, урахувавши характер граничних умов, розумно записати матриці кореляційних функцій у вигляді рядів:

$$\hat{G}(z, \rho) = \sum_{m=0}^{\infty} \hat{G}_m(\rho) \cos \frac{(2m+1)\pi z}{2h}, \quad (2)$$

$$\hat{F}(z, \rho) = \sum_{m=0}^{\infty} \hat{F}_m(\rho) \cos \frac{(2m+1)\pi z}{2h}, \quad (3)$$

де через ρ позначена координата (відстань) у площині прошарку, а через z — координата в перпендикулярному напрямку.

Після підстановки в рівняння (1) виразів (2) та (3) отримуємо для матриць — гармонік розкладу

$$\hat{G}_m(\rho) = \hat{F}_m(\rho) + h \int \hat{F}_m(\rho_1) \hat{G}_m(|\rho - \rho_1|) d\rho_1. \quad (4)$$

Перетворення Фур'є в площині прошарку дає

$$\hat{G}_m(q) = \hat{F}_m(q) + h \hat{F}_m(q) \hat{G}_m(q). \quad (5)$$

Рівняння (5), як неважко пересвідчитись, інваріантне щодо перетворення

$$\hat{f}_m(q) = h \hat{U}_m^\dagger(q) \hat{F}_m(q) \hat{U}_m(q), \quad (6)$$

$$\hat{g}_m(q) = h \hat{U}_m^\dagger(q) \hat{G}_m(q) \hat{U}_m(q), \quad (7)$$

де $\hat{U}_m(q)$ є матрицею переходу, а символом \dagger позначено операцію транспонування. Матрицю $\hat{U}_m(q)$ будемо шукати таку, щоб матриця базисних прямих кореляційних функцій $\hat{f}_m(q)$ була діагональною. Матриці прямих $\hat{f}_m(q)$ та парних $\hat{g}_m(q)$ кореляційних функцій пов'язані рівнянням

$$\hat{g}_m(q) = \hat{f}_m(q) + \hat{f}_m(q) \hat{g}_m(q), \quad (8)$$

тобто це рівняння формально збігається з рівнянням ОЦ для однокомпонентної рідини [1, 11]. Тому за умови діагональності матриці $\hat{f}_m(q)$ діагональною буде й матриця $\hat{g}_m(q)$. Отже, для діагональних елементів цих матриць, $f_m^{ii}(q)$ та $g_m^{ii}(q)$, можемо записати

$$g_m^{ii}(q) = f_m^{ii}(q) + f_m^{ii}(q) g_m^{ii}(q), \quad (9)$$

($i = 1, 2, \dots, N$, де N — кількість компонентів суміші). Якщо припустити, що базисні прямі кореляційної функції $f_m^{ii}(\rho)$ є короткодючими (а це справді так), то для отримання асимптотичного розв'язку для базисних парних кореляційних функцій можна було б скористатись тими самими методами, що використовують для знаходження асимптотичного виразу для парної кореляційної функції однокомпонентної рідини [1, 11]. Єдиною незручністю такого підходу є те, що в розв'язку будуть уходити феноменологічні параметри, зв'язок між якими простежити досить складно. Він установлюється на основі початкового набли-

ження для матриці прямих кореляційних функцій та явного вигляду матриці переходу.

III. ПОЧАТКОВЕ НАБЛИЖЕННЯ ДЛЯ МАТРИЦІ ПРЯМИХ КОРЕЛЯЦІЙНИХ ФУНКЦІЙ

У випадку ізотропної системи при розв'язанні рівняння ОЦ (для чистої рідини) чи системи рівнянь ОЦ (для багатокомпонентної рідини) для матриці прямих кореляційних функцій як нульове використовують таке наближення:

$$\hat{F}(k) = \hat{C}_0 - k^2 \hat{C}_2, \quad (10)$$

де k — тривимірний хвильовий вектор, а через \hat{C}_n ($n = 0, 2$) позначені матриці просторових моментів прямих кореляційних функцій

$$\hat{C}_n = \frac{1}{(n+1)!} \int \hat{F}(r) r^n dV. \quad (11)$$

З іншого боку, для просторово необмеженої системи можемо записати тотожність (перетворення Фур'є):

$$\hat{F}(k) = \int \hat{F}(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) dV. \quad (12)$$

Якщо використати розклад (3) і взяти до уваги локальність прямих кореляційних функцій, що формують матрицю $\hat{F}(\mathbf{r})$, то з (12) випливає, що

$$\hat{F}(k) \simeq \sum_{p=0}^{\infty} \hat{F}_p(q) \int_{-h}^h \cos\left(\frac{(2p+1)\pi z}{2h}\right) \cos(k_z z) dz, \quad (13)$$

де k_z — компонент хвильового вектора в напрямку, перпендикулярному площині прошарку. Поклавши в рівнянні (13) значення $k_z = (m+1/2)\pi/h$, отримаємо

$$\hat{F}(k) \simeq h \hat{F}_m(q). \quad (14)$$

З іншого боку, з урахуванням (10) та того, що при $k_z = (m+1/2)\pi/h$ квадрат хвильового вектора дорівнює $k^2 = q^2 + ((m+1/2)\pi/h)^2$, має виконуватись співвідношення

$$h \hat{F}_m(q) = \hat{C}_0 - \left(q^2 + \left(\frac{(2m+1)\pi}{2h}\right)^2\right) \hat{C}_2, \quad (15)$$

звідки знаходимо

$$\hat{F}_m(q) = \frac{1}{h} \left(\hat{C}_0 - \left(q^2 + \left(\frac{(2m+1)\pi}{2h}\right)^2\right) \hat{C}_2 \right). \quad (16)$$

Саме цим наближенням для матриць — гармонік розкладу прямих кореляційних функцій — і скористаємось далі.

IV. МАТРИЦЯ ПЕРЕХОДУ

Матрицю переходу $\hat{U}_m(q)$, яка залежить від хвильового вектора, будемо шукати, за аналогією до нульового наближення для матриць — гармонік розкладу прямих кореляційних функцій, у вигляді розкладу по цьому вектору, а саме:

$$\hat{U}_m(q) \simeq \hat{U}_m^{(0)} - \left(q^2 + \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4h^2} \right) \hat{U}_m^{(2)}. \quad (17)$$

При такому визначенні матриць $\hat{U}_m^{(0)}$ та $\hat{U}_m^{(2)}$ нескладно показати, що вони від індексу гармоніки m не залежать. Тому надалі цей індекс там, де відповідної залежності немає, використовувати не будемо.

Результат, тобто діагональну матрицю $\hat{f}_m(q)$, з огляду на зазначені припущення, розумно шукати у вигляді

$$\hat{f}_m(q) \simeq \hat{f}^{(0)} - \left(q^2 + \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4h^2} \right) \hat{f}^{(2)}. \quad (18)$$

Тоді з рівняння (6), виконуючи розклад по хвильовому вектору, отримаємо таке:

$$\hat{f}^{(0)} = \hat{U}^{(0)\dagger} \hat{C}_0 \hat{U}^{(0)}. \quad (19)$$

Очевидно, що матриця $\hat{f}^{(0)}$ має бути діагональною. Однак цієї умови недостатньо для однозначного визначення матриці $\hat{U}^{(0)}$. Додаткову умову можна одержати зі співвідношення

$$\hat{U}_m^\dagger(q) \hat{U}_m(q) = \hat{E}, \quad (20)$$

де \hat{E} — одинична матриця рангу N (кількість компонентів суміші). З останньої рівності, зокрема, випливає

$$\hat{U}^{(0)\dagger} \hat{U}^{(0)} = \hat{E}. \quad (21)$$

З усього зазначеного доходимо висновку, що матрицю $\hat{U}^{(0)}$ можна сформуванати прямою сумою нормованих на одиницю власних векторів \mathbf{e}_i ($i = 1, 2, \dots, N$) матриці \hat{C}_0 нульових просторових моментів прямих кореляційних функцій:

$$\hat{U}^{(0)} = \mathbf{e}_1 \oplus \mathbf{e}_2 \oplus \dots \oplus \mathbf{e}_N, \quad (22)$$

причому маємо

$$\hat{C}_0 \mathbf{e}_i = C_0^{ii} \mathbf{e}_i, \quad (23)$$

($i = 1, 2, \dots, N$), де через C_0^{ii} позначені власні числа матриці \hat{C}_0 . Очевидно, що ці власні числа є діагональними елементами матриці $\hat{f}^{(0)}$. Для матриці $\hat{f}^{(2)}$ отримуємо:

$$\hat{f}^{(2)} = \hat{U}^{(0)\dagger} \hat{C}_2 \hat{U}^{(0)} + \hat{U}^{(2)\dagger} \hat{C}_0 \hat{U}^{(0)} + \hat{U}^{(0)\dagger} \hat{C}_0 \hat{U}^{(2)}. \quad (24)$$

Крім того, слід урахувати також умову

$$\hat{U}^{(2)\dagger} \hat{U}^{(0)} + \hat{U}^{(0)\dagger} \hat{U}^{(2)} = 0, \quad (25)$$

яка є наслідком рівності (20). Для зручності введемо антисиметричну матрицю $\hat{\alpha}$ згідно зі співвідношенням

$$\hat{\alpha} = \hat{U}^{(2)\dagger} \hat{U}^{(0)}. \quad (26)$$

Позначмо через C_2^{ij} ($i, j = 1, 2, \dots, N$) елементи симетричної матриці $\hat{U}^{(0)\dagger} \hat{C}_2 \hat{U}^{(0)}$. Нескладно показати, що для того, аби матриця $\hat{f}^{(2)}$ була діагональною, досить покласти недіагональні елементи матриці $\hat{\alpha}$ рівними

$$\alpha^{ij} = \frac{C_2^{ij}}{C_0^{ii} - C_0^{jj}}. \quad (27)$$

При цьому діагональні елементи матриці $\hat{f}^{(2)}$ збігаються з діагональними елементами матриці $\hat{U}^{(0)\dagger} \hat{C}_2 \hat{U}^{(0)}$, тобто це елементи C_2^{ii} . Отже, отримуємо

$$f_m^{ii}(q) \simeq C_0^{ii} - \left(q^2 + \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4h^2} \right) C_2^{ii}. \quad (28)$$

Рівність (28) є, фактично, нульовим наближенням для базисних прямих кореляційних функцій, яке використовують, щоб знайти вирази для базисних парних кореляційних функцій.

V. ПАРНІ КОРЕЛЯЦІЙНІ ФУНКЦІЇ

Співвідношення (9) та (28) дають змогу записати для діагональних елементів матриці базисних прямих кореляційних функцій такий вираз:

$$g_m^{ii}(q) \simeq \frac{1}{C_2^{ii}} \cdot \frac{1}{q^2 + \kappa_i^2 + (m+1/2)^2 \pi^2 / h^2}, \quad (29)$$

де через κ_i^2 позначено

$$\kappa_i^2 = \frac{1 - C_0^{ii}}{C_2^{ii}}. \quad (30)$$

Після оберненого перетворення Фур'є маємо

$$g_m^{ii}(\rho) \simeq \frac{K_0(\sqrt{\kappa_i^2 + (m + 1/2)^2 \pi^2 / h^2} \rho)}{2\pi C_2^{ii}}, \quad (31)$$

а $K_0(x)$ є функцією Макдональда.

Насамперед постає питання, як вихідні парні кореляційні функції пов'язані з базисними парними кореляційними функціями, що визначаються рівняннями (29) та (31). Такий зв'язок можна встановити, виконавши перехід від базисних парних кореляційних функцій до шуканих вихідних функцій системи, тобто виконавши обернене до (7) перетворення. У результаті матимемо:

$$G_m^{ij}(q) \simeq \frac{1}{h} \sum_{p=1}^N \left(U_{ip}^{(0)} U_{jp}^{(0)} + \left(\kappa_p^2 + \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4h^2} \right) (U_{ip}^{(0)} U_{jp}^{(2)} + U_{ip}^{(2)} U_{jp}^{(0)}) \right) g_m^{pp}(q), \quad (32)$$

де через $U_{ij}^{(s)}$ ($s = 0, 2$) позначені елементи матриць $\hat{U}^{(s)}$ та індекси $i, j = 1, 2, \dots, N$. Тоді в \mathbf{r} -просторі парні кореляційні функції флюктуацій густини визначатимуться так:

$$G^{ij}(z, \rho) \simeq \frac{1}{2\pi h} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{p=1}^N \left(U_{ip}^{(0)} U_{jp}^{(0)} + \left(\kappa_p^2 + \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4h^2} \right) (U_{ip}^{(0)} U_{jp}^{(2)} + U_{ip}^{(2)} U_{jp}^{(0)}) \right) \times \frac{K_0(\sqrt{\kappa_p^2 + (m + 1/2)^2 \pi^2 / h^2} \rho)}{C_2^{pp}} \cos \frac{(2m+1)\pi z}{2h}. \quad (33)$$

Принциповим у цьому результаті є те, що парні кореляційні функції виражаються через лінійну комбінацію базисних парних кореляційних функцій. Останні, своєю чергою, за структурою подібні до парних кореляційних функцій однокомпонентних просторово обмежених систем із такою ж геометрією та граничними умовами [2, 4].

VI. ВИСНОВКИ

Отже, показано, що кореляційна поведінка багатокомпонентної просторово обмеженої системи визначається набором базисних кореляційних функцій, які

задовольняють рівняння типу інтегрального рівняння ОЦ для однокомпонентної системи. Кожна така базисна функція характеризується параметром-множником в аргументі функцій Макдональда, які входять у вираз для базисних функцій. Саме ці параметри, очевидно, визначають особливості кореляційної поведінки системи при наближенні до критичного стану. Оскільки кожна кореляційна функція загалом містить повний набір доданків із базисними функціями, то в околі критичного стану всі кореляційні функції мають вести себе однаково. Цей результат підтверджується попередніми дослідженнями бінарних та багатокомпонентних необмежених та просторово обмежених рідин [2, 4, 5, 13].

-
- [1] А. Мюнстер, *Теория флуктуаций. Сб. Термодинамика необратимых процессов* (Изд-во иностр. л-ры, Москва, 1962).
- [2] A. V. Chalyi, *J. Mol. Liquids* **58**, 179 (1993).
- [3] О. М. Васильев, *Журн. фіз. досл.* **7**, 387 (2003).
- [4] A. V. Chalyi *et al.*, *Condens. Matter. Phys. (Lviv)* **3**, 335 (2000).
- [5] Н. П. Коваленко, И. З. Фишер, *Журн. физ. химии* **40**, 649 (1966).
- [6] R. B. Griffiths, J. C. Wheeler. *Phys. Rev. A* **2**, 1047 (1970).
- [7] M. E. Fisher, *Phys. Rev.* **176**, 257 (1968).
- [8] Л. А. Булавин, В. М. Сысоев, И. А. Фахретдинов, *Теор. мат. физ.* **11**, 473 (1997).
- [9] А. З. Паташинский, В. Л. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов* (Наука, Москва, 1982).
- [10] М. А. Анисимов, *Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах* (Наука, Москва, 1987).
- [11] К. Крокстон, *Физика жидкого состояния* (Мир, Мос-

- ква, 1978).
- [12] И. Р. Юхновский, *Фазовые переходы второго рода. Метод коллективных переменных* (Наукова думка, Киев, 1985).
- [13] А. Н. Васильев. Теор. мат. физ. **135**, 315 (2003).
- [14] О. М. Васильев, О. В. Чалий, Журн. фіз. досл. **4**, 266 (2000).

FINDING PAIR CORRELATION FUNCTIONS FOR FINITE-SIZE MULTICOMPONENT LIQUID BY DIAGONALISING THE SYSTEM OF INTEGRAL EQUATIONS

A. N. Vasil'ev

*Taras Shevchenko National University of Kyiv, Physics Faculty, Department for Theoretical Physics,
6 Glushkov Prosp., Kyiv, UA-03022, Ukraine,
e-mail: vasilev@univ.kiev.ua*

We propose a method for finding pair correlation functions of density fluctuations of a multicomponent liquid. In this method, the symmetry of the initial system of integral equations is used. We apply this method to a finite-size multicomponent system with the geometry of a plane-parallel layer.