

МЕТОД УСУНЕННЯ СИНГУЛЯРНОСТЕЙ У ВИРАЗАХ ДЛЯ ПАРНИХ КОРЕЛЯЦІЙНИХ ФУНКЦІЙ БАГАТОКОМПОНЕНТНОЇ РІДКОЇ СИСТЕМИ

О. М. Васильєв¹, О. В. Чалий²

¹Київський університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет,
кафедра теоретичної фізики, просп. Глушкова, 6, Київ, 03022, Україна

²Національний медичний університет імені акад. О. О. Богомольця,
кафедра медичної та біологічної фізики, бульв. Шевченка, 13, Київ, 01004, Україна

(Отримано 7 квітня 2004 р.)

Розглянуто багатокомпонентну рідку систему. Для неї запропоновано метод, що дає змогу знаходити несингулярні вирази для парних кореляційних функцій флюктуацій параметра порядку (густини компонентів суміші). Метод полягає у використанні інтегрального та диференціального рівнянь Орнштайна–Церніке для знаходження асимптотичних виразів для парних кореляційних функцій багатокомпонентної системи й послідовного їх уточнення. Отримані результати проаналізовано з огляду на їх можливе застосування при дослідженні кореляційної поведінки багатокомпонентних рідких систем.

Ключові слова: багатокомпонентна система, кореляційна функція, послідовні ітерації.

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

ВСТУП

Рідкі системи з багатьма компонентами викликають певний інтерес у дослідників [1, 2]. Однак як теоретичне, так і експериментальне вивчення подібних систем стикається із суттєвими труднощами. Передусім це стосується неможливості проведення експерименту для системи з довільною кількістю компонентів. Інакше кажучи, в експерименті кількість компонентів хоча й може бути досить великою, проте має бути фіксованою. Часто це не є проблемою. Однак якщо необхідно з'ясувати характер впливу кількості компонентів на якісну поведінку системи, ситуація не дуже оптимістична. Зрозуміло, що можна порівнювати результати для систем з різною кількістю компонентів. Проте без теоретичного підґрунтя такий порівняльний аналіз, можна очікувати, буде малоефективним.

У статті розглянуто проблему розрахунку парних кореляційних функцій багатокомпонентної рідини. Вона має певну історію й у різних аспектах досліджувалась для систем із кількістю компонентів два і більше (див., наприклад [3–5]). Ми пропонуємо метод, який дасть змогу отримувати несингулярні наближення для парних кореляційних функцій флюктуацій густини компонентів системи. Він поширюється на систему з довільною кількістю компонентів ітераційної процедури, що раніше була запропонована (дещо в іншому вигляді) для однокомпонентних просторово необмежених систем [6], а згодом розвинена для бінарних рідин, зокрема і просторово обмежених [7]. Кореляційні функції в межах запропонованого методу є в наближенні Орнштайна–Церніке (ОЦ), через що відповідні вирази можна вважати коректними тільки в лінійному наближенні ε -розкладу (тобто для критичного індексу $\eta = 0$) [8]. Не зважаючи на це, результат, отриманий у такому наближенні, може

бути цікавим, оскільки дозволяє робити висновки щодо характеру кореляційної поведінки системи залежно від кількості її компонентів. Крім того, кореляційні функції в наближенні ОЦ дають змогу розраховувати низку важливих статистичних характеристик. Зокрема велика кількість експериментальних даних з розсіяння світла інтерпретується саме в межах такого наближення [2, 9].

ВИХІДНА МОДЕЛЬ

Щоб знайти парні кореляційні функції рідкої системи, що складається з N компонентів, розглянемо систему інтегральних рівнянь ОЦ. Останню запишемо в матричному вигляді в такий спосіб [7, 10]:

$$\hat{G}(r) = \hat{F}(r) + \int \hat{F}(r_1) \hat{G}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|) d\mathbf{r}_1. \quad (1)$$

У рівнянні (1) через $\hat{G}(r)$ позначено матрицю парних, а через $\hat{F}(r)$ — прямих кореляційних функцій. Їхніми елементами є нормовані на середню густину парні $G_{ij}(r)$ та прями $F_{ij}(r)$ кореляційні функції флюктуацій густини компонентів з індексами i та j відповідно ($i, j = 1, 2, \dots, N$).

Як відомо, у випадку однокомпонентних систем асимптотичний розв'язок для парної кореляційної функції знаходимо з диференціального рівняння ОЦ, яке, своєю чергою, можна отримати з інтегрального рівняння ОЦ розкладом у ряд Тейлора парної кореляційної функції. Необхідною умовою такого переходу є короткодіючий характер прямої кореляційної функції. Аналогічне диференціальне рівняння можна одержати й для випадку багатокомпонентної рідини. Якщо прями кореляційні функції для всіх компонен-

тів є локалізованими на малих відстанях (а саме такі системи будемо розглядати), то відповідне диференціальне рівняння матиме вигляд [10, 11]

$$\hat{G}(r) = \hat{F}(r) + \hat{A}\hat{G}(r) + \hat{B}\Delta\hat{G}(r). \quad (2)$$

У цьому рівнянні використано матриці \hat{A} та \hat{B} просторових моментів прямих кореляційних функцій нульового та другого порядку відповідно. Вони визначаються співвідношеннями:

$$\hat{A} = \int \hat{F}(r) dr, \quad (3)$$

$$\hat{B} = \frac{1}{6} \int \hat{F}(r) r^2 dr, \quad (4)$$

і для того, аби симетрія системи вихідних рівнянь не порушувалась, потрібно, щоб матриці \hat{A} та \hat{B} комутували між собою.

Ураховуючи короткодіючий характер прямих кореляційних функцій і приймаючи як нульове наближення $\hat{F}^{(0)}(r) = \hat{A}\delta(r)$ [7], де $\delta(r)$ є дельта-функцією Дірака, маємо для фур'є-образу матриці парних кореляційних функцій

$$\hat{G}^{(0)}(q) = [\hat{E}q^2 + \hat{B}^{-1}(\hat{E} - \hat{A})]^{-1}\hat{B}^{-1}\hat{A}, \quad (5)$$

де \hat{E} є одиничною матрицею рангу N . Як буде показано далі, цей вираз після оберненого перетворення Фур'є і переходу до \mathbf{r} -простору має особливість у нулі. Таку ваду асимптотичного виразу для кореляційних функцій можна усунути, якщо уточнити цей вираз послідовно за допомогою інтегрального та диференціального рівнянь ОЦ [7, 11]. Цьому питанню присвячено наступний розділ. Слід також зазначити, що для подальшого використання (зокрема для виконання оберненого перетворення Фур'є) вираз (5) потрібно попередньо перетворити до простішого і зручнішого вигляду. Це зробимо по тому, як знайдемо перше наближення для парних кореляційних функцій.

ПОСЛІДОВНІ ІТЕРАЦІЇ

Головна ідея ітераційної процедури полягає в тому, що, за відомим виразом для парної кореляційної функції, з інтегрального рівняння ОЦ отримують оцінку для прямої кореляційної функції, після чого з диференціального рівняння ОЦ можна знайти наступне наближення для парної кореляційної функції [6, 7]. Як правило, обмежуються першим наближенням, оскільки вже воно забезпечує регулярну поведінку парних кореляційних функцій у нулі.

Застосовуючи зазначену процедуру до багатоконпонентної системи, одержуємо для фур'є-образу матриці прямих кореляційних функцій у першому наближенні

$$\hat{F}^{(1)}(q) = [\hat{E}q^2 + \hat{B}^{-1}(\hat{E} - \hat{A}) + \hat{B}^{-1}\hat{A}]^{-1}\hat{B}^{-1}\hat{A}. \quad (6)$$

Відповідно, перше наближення для матриці парних кореляційних функцій

$$\begin{aligned} \hat{G}^{(1)}(q) &= [\hat{E}q^2 + \hat{B}^{-1}(\hat{E} - \hat{A})]^{-1}\hat{B}^{-1} \\ &- [\hat{E}q^2 + \hat{B}^{-1}(\hat{E} - \hat{A}) + \hat{B}^{-1}\hat{A}]^{-1}\hat{B}^{-1}. \end{aligned} \quad (7)$$

Аналогічні вирази раніше отримано для бінарних систем у [7, 11].

Як уже зазначалось, вираз (7) для парних кореляційних функцій забезпечує їх регулярну поведінку в нулі. Щоб пересвідчитись у цьому, виконаймо обернене перетворення Фур'є. З цією метою скористаємось спектральним розкладом для відповідних матриць, що визначають парні кореляційні функції.

СПЕКТРАЛЬНИЙ РОЗКЛАД ДЛЯ МАТРИЦЬ КОРЕЛЯЦІЙНИХ ФУНКЦІЙ

Аби перейти до \mathbf{r} -простору, як зазначалось раніше, треба зобразити матриці кореляційних функцій у придатному для оберненого перетворення Фур'є вигляді. Тому розглянемо матрицю, обернену до $[\hat{E}q^2 + \hat{\Lambda}]$, де $\hat{\Lambda}$ — деяка матриця рангу N , яка не залежить від хвильового вектора q .

Використовуючи теорему про спектральний розклад, матрицю $[\hat{E}q^2 + \hat{\Lambda}]^{-1}$ зручно записати у вигляді [10]

$$[\hat{E}q^2 + \hat{\Lambda}]^{-1} = \sum_{j=1}^N \frac{\hat{\gamma}_j}{q^2 + q_j^2}, \quad (8)$$

де q_j^2 ($j = 1, 2, \dots, N$) є власними числами матриці $\hat{\Lambda}$. Матриці спектрального розкладу $\hat{\gamma}_j$ визначаються співвідношеннями

$$\hat{\gamma}_j = \prod_{i=1, i \neq j}^N \frac{\hat{E}q_i^2 - \hat{\Lambda}}{q_i^2 - q_j^2}. \quad (9)$$

Ураховуючи ці співвідношення, після оберненого перетворення Фур'є можемо записати для нульового наближення матриці парних кореляційних функцій

$$\hat{G}^{(0)}(r) = \frac{\hat{B}^{-1}\hat{A}}{4\pi r} \sum_{j=1}^N \hat{\gamma}_j \exp(-q_j r), \quad (10)$$

де як матрицю $\hat{\Lambda}$ взято матрицю $\hat{B}^{-1}(\hat{E} - \hat{A})$. Для першого наближення матриці парних кореляційних функцій матимемо:

$$\hat{G}^{(1)}(r) = \frac{\hat{B}^{-1}}{4\pi r} \sum_{j=1}^N [\hat{\gamma}_j \exp(-q_j r) - \hat{\gamma}_j^* \exp(-q_j^* r)], \quad (11)$$

а матриці спектрального розкладу $\hat{\gamma}_j^*$ і власні числа q_j^{*2} визначаємо на основі матриці $\hat{\Lambda}^* = \hat{B}^{-1}(\hat{E} - \hat{A}) + \hat{B}^{-1}\hat{A} = \hat{B}^{-1}$.

Для аналізу поведінки різних наближень парних кореляційних функцій слід узяти до уваги те, що з огляду на означення матриць спектрального розкладу для них існує таке співвідношення:

$$\sum_{j=1}^N \hat{\gamma}_j = \sum_{j=1}^N \hat{\gamma}_j^* = \hat{E}. \quad (12)$$

Звідси цілком очевидно, що в нульовому наближенні парні кореляційні функції мають особливість. Однак у першому наближенні, якщо розуміти значення парної кореляційної функції як границю, до якої прямує відповідний вираз при наближенні аргументу до нуля, отримуємо

$$\hat{G}^{(1)}(r=0) = \frac{\hat{B}^{-1}}{4\pi} \sum_{j=1}^N [q_j^* \hat{\gamma}_j^* - q_j \hat{\gamma}_j]. \quad (13)$$

Слід зазначити, що, як для однокомпонентних та бінарних рідин, парні кореляційні функції багатокомпонентної системи в першому наближенні фактично виражаються через асимптотичні вирази з різними параметрами (маються на увазі власні числа матриць просторових моментів прямих кореляційних функцій) у вигляді лінійної їх комбінації. Справедливими є і надалі висновки щодо якісної відмінності поведінки

кореляційних функцій, аналогічні до тих, що раніше були отримані для простих систем [7].

ВИСНОВКИ

Отже, застосування методу послідовних ітерацій дає змогу одержати несингулярні вирази для парних кореляційних функцій багатокомпонентної системи. Що стосується прямих кореляційних функцій, то в першому наближенні вони мають особливість. У цьому легко пересвідчитись, скориставшись виразом для образу Фур'є матриці прямих кореляційних функцій. Щоб отримати реалістичніший вираз із регулярною поведінкою в нулі, потрібно звертатись до наступних наближень.

Крім того, з огляду на структуру парних кореляційних функцій у першому наближенні, на практиці, коли система перебуває поблизу критичного стану, можна використовувати спрощені вирази для кореляційних функцій, як це було показано для однокомпонентних рідин, бінарних сумішей та багатокомпонентних рідких систем [7,11], де парні кореляційні функції взято в нульовому наближенні. Насамперед це зауваження стосується можливості використання наближеного виразу для парних кореляційних функцій у околі критичного стану. У цьому випадку очікується, що одне з власних чисел обертається в нуль [7,11] (яке саме і в який спосіб — залежить від напрямку підходу до критичної гіперповерхні та способу фіксації термодинамічних змінних [1]), і тому головний внесок буде давати доданок, що відповідає цьому власному числу. Це значить, що в околі критичного стану всі парні кореляційні функції можна апроксимувати однотипною залежністю, аналогічною до тієї, що використовується для простих рідин [7].

-
- [1] R. B. Griffiths, J. C. Wheeler, Phys. Rev. A **2**, 1047 (1970).
 [2] A. M. Bellocq, D. Gazeau, J. Phys. Chem. **94**, 8933 (1990).
 [3] Н. П. Коваленко, И. З. Фишер, Журн. физ. химии **40**, 649 (1960).
 [4] И. А. Фахретдинов, А. В. Чалый, Журн. физ. химии **9**, 2199 (1976).
 [5] Л. А. Булавин, В. М. Сысоев, И. А. Фахретдинов, Теор. мат. физ. **11**, №3, 473 (1997).
 [6] А. Мюнстер, Теория флуктуаций. Сб. Термодинамика необратимых процессов (ИИЛ, Москва, 1962).
 [7] A. V. Chalyi et al., Condens. Matter Phys. **3**, 335 (2000).
 [8] А. З. Паташинский, В. Л. Покровский, Флуктуационная теория фазовых переходов (Наука, Москва, 1982).
 [9] F. Formisano, J. Teixeira, Eur. Phys. J. E **1**, 1 (2000).
 [10] А. Васильев, Теор. мат. физ. **135**, №2, 135 (2003).
 [11] О. М. Васильев, О. В. Чалый, Журн. физ. докл. **4**, 266 (2000).

**THE ELIMINATION OF SINGULARITIES IN PAIR CORRELATION FUNCTIONS OF
A MULTICOMPONENT LIQUID SYSTEM**

A. N. Vasil'ev¹, A. V. Chalyi²

¹*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*

²*Department of Medical and Biological Physics, O. O. Bogomolets National Medical University,
13 Shevchenko Blvd., Kyiv, UA-01004, Ukraine
e-mail: avchal@nmu.kiev.ua*

In this paper we propose a method that allows to find nonsingular expressions for pair correlation functions of a multicomponent liquid system. The nature of the method deals with using integral and differential Ornstein–Zernike equations for finding asymptotic expressions for pair correlation functions and their subsequent precision. The obtained results are analyzed taking into account their possible applicability for studying the correlative behaviour of multicomponent liquid systems.