ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 4, № 3 (2000) с. 266–269

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 4, No. 3 (2000) p. 266–269

МЕТОД МЮНСТЕРА ДЛЯ БІНАРНИХ СУМІШЕЙ

О. М. Васильєв[1], О. В. Чалий[2]
[1]*Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра теоретичної фізики пр. Глушкова, 6, Київ, 03127, Україна*
[2]*Національний медичний університет ім. акад. О. О. Богомольця, кафедра медичної та біологічної фізики бульв. Шевченка, 13, Київ, 03004, Україна*
(Отримано 7 лютого 2000 р.; в остаточному вигляді — 31 травня 2000 р.)

Розглянуто можливість застосування методу Мюнстера для отримання послідовних наближень для парної та прямої кореляційних функцій флюктуацій параметра порядку в бінарній суміші. Показано, що існує принципова можливість використання ітераційних процедур, розроблених раніше для однокомпонентних систем, за допомогою яких можна отримати несинґулярні в нулі вирази для кореляційних функцій. Досліджена просторово необмежена бінарна система, а також бінарна система з геометрією плоского паралельного прошарку.

Ключові слова: кореляційна функція, метод Мюнстера, двомоментне наближення, теорія Орнштайна–Церніке, бінарна суміш.

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

ВСТУП

У багатьох випадках при дослідженні критичних явищ та фазових переходів у різних системах важливим моментом є розрахунок парної кореляційної функції флюктуацій параметра порядку. Досить часто цілком прийнятним може бути використання з цією метою флюктуаційної теорії фазових переходів, яка дозволяє отримати низку важливих результатів [1]. Так, коли система однокомпонентна, загальновідомий асимптотичний вираз для кореляційної функції флюктуацій густини має вигляд [1,2]:

$$G_2(r) = A \cdot \exp(-r/R_c)/r^{(1+\eta)}, \qquad (1)$$

де $\eta \approx 0.034$ — критичний показник, а R_c — радіус кореляції флюктуацій, що зростає до безмежности при наближенні до критичної точки необмеженої системи. Широке застосування одержала теорія вільного поля флюктуацій, яка в багатьох випадках дозволяє отримати досить непогані результати [3–5] і відповідає наближенню, коли $\eta = 0$, хоча на цьому основні підходи щодо вивчення критичних явищ не обмежуються [6,7]. Суттєвим недоліком наведеного вище асимптотичного виразу для парної кореляційної функції є її синґулярність у нулі, тобто при $r \to 0$. Останнє може викликати певні ускладнення при дослідженні критичної поведінки системи. Тому Мюнстер запропонував метод отримання послідовних ітерацій для парної та прямої кореляційних функцій, який дозволяє усунути цю проблему [8]. Цей метод було запропоновано для однокомпонентної просторово необмеженої системи. Використовуючи основні ідеї Мюнстера, аналогічним чином можна досліджувати і просторово обмежені системи [9]. Нижче запропоновано розглянути можливість застосування методу Мюнстера для класу бінарних систем, причому як просторово необмежених, так і систем, для яких просторове обмеження є суттєвим фактором, що впливає на характер кореляційної поведінки поблизу критичного стану. Для більшої наочности та з урахуванням широкої поширености як приклад розглянуто систему з геометрією плоского паралельного прошарку.

I. БІНАРНА ПРОСТОРОВО НЕОБМЕЖЕНА СИСТЕМА

Розглянемо систему інтеґральних рівнянь Орнштайна–Церніке (ОЦ) для бінарної суміші. У загальному випадку просторово необмеженої системи маємо чотири рівняння:

$$G_{ij}(\mathbf{r}) = f_{ij}(\mathbf{r}) + \sum_{k=1}^{2} \langle \rho_k \rangle \int f_{ik}(\mathbf{r}_1) G_{kj}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1, \qquad (2)$$

де $i,j = 1,2$. Для спрощення (2) зручно зробити такі заміни: $G_{ij}(\mathbf{r}) \to \langle\rho\rangle/\sqrt{\langle\rho_i\rangle\langle\rho_j\rangle} G_{ij}(\mathbf{r})$, $f_{ij}(\mathbf{r}) \to \langle\rho\rangle/\sqrt{\langle\rho_i\rangle\langle\rho_j\rangle} f_{ij}(\mathbf{r})$ і $\langle\rho\rangle = \langle\rho_1\rangle + \langle\rho_2\rangle$. Тоді рівняння (2) матимуть простіший вигляд:

$$G_{ij}(\mathbf{r}) = f_{ij}(\mathbf{r}) + \langle\rho\rangle \sum_{k=1}^{2} \int f_{ik}(\mathbf{r}_1) G_{kj}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1. \qquad (3)$$

Якщо ввести матриці $\hat{G}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} G_{11}(\mathbf{r}) & G_{12}(\mathbf{r}) \\ G_{21}(\mathbf{r}) & G_{22}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}$ і $\hat{f}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} f_{11}(\mathbf{r}) & f_{12}(\mathbf{r}) \\ f_{21}(\mathbf{r}) & f_{22}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}$, то матимемо таке матричне інтеґральне рівняння, яке описує кореляційні властивості бінарної суміші й формально збігається з інтеґральним рівнянням ОЦ для однокомпонентної системи [3–5]:

$$\hat{G}(\mathbf{r}) = \hat{f}(\mathbf{r}) + \langle\rho\rangle \int \hat{f}(\mathbf{r}_1)\hat{G}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1. \tag{4}$$

Як і у випадку однокомпонентної рідини, останнє рівняння дозволяє знайти точний розв'язок для матриці парних кореляційних функцій $\hat{G}(\mathbf{r})$, тільки якщо відома матриця $\hat{f}(\mathbf{r})$. Щоб знайти асимптотичний розв'язок рівняння (4), розкладемо матрицю $\hat{G}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1)$ в ряд по $\mathbf{r}_1$. У двомоментному наближенні тоді можемо записати:

$$\hat{G}(\mathbf{r}) = \hat{f}(\mathbf{r}) + \hat{C}_0 \cdot \hat{G}(\mathbf{r}) + \hat{C}_2 \triangle \cdot \hat{G}(\mathbf{r}), \tag{5}$$

де введено такі позначення матриць просторових моментів: $\hat{C}_0 = \langle\rho\rangle \int \hat{f}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$, $\hat{C}_0 = (1/6)\langle\rho\rangle \int \hat{f}(\mathbf{r})\mathbf{r}^2 d\mathbf{r}$. Таким чином, диференціяльне матричне рівняння ОЦ для бінарної суміші має вигляд:

$$\triangle\hat{G}(\mathbf{r}) - \hat{C}_2^{-1}(\hat{E}-\hat{C}_0) \cdot \hat{G}(\mathbf{r}) = -\hat{C}_2^{-1} \cdot \hat{f}(\mathbf{r}). \tag{6}$$

Тут і далі $\hat{E}$ — одинична матриця. З рівняння (6) можна знайти асимптотичний розв'язок, однак, як зазначалось вище, він буде мати синґулярність у нулі. Метод Мюнстера дозволяє усунути цю незручність шляхом отримання послідовних ітерацій для кореляційних функцій, і основна ідея його полягає в послідовному використанні інтеґрального та диференціяльного рівнянь ОЦ [8]. Розглянемо метод одержання послідовних наближень для парної кореляційної функції флюктуацій параметра порядку. Асимптотичний розв'язок для КФ отримаємо, поклавши в (6) $\hat{f}^{(0)}(\mathbf{r}) = (\hat{C}_0/\langle\rho\rangle) \cdot \delta(\mathbf{r})$, що дає:

$$\triangle\hat{G}(\mathbf{r}) - \hat{C}_2^{-1}(\hat{E}-\hat{C}_0) \cdot \hat{G}(\mathbf{r}) = -\frac{\hat{C}_2^{-1}\hat{C}_0}{\langle\rho\rangle} \cdot \delta(\mathbf{r}). \tag{7}$$

У результаті фур'є–перетворень рівнянь (4) і (6) маємо відповідно:

$$\hat{G}(\mathbf{q}) = \hat{f}(\mathbf{q}) + \langle\rho\rangle\hat{f}(\mathbf{q})\hat{G}(\mathbf{q}) \tag{8}$$

та

$$[\mathbf{q}^2\hat{E} - \hat{C}_2^{-1}(\hat{E}-\hat{C}_0)] \cdot \hat{G}(\mathbf{q}) = \hat{C}_2^{-1} \cdot \hat{f}(\mathbf{q}). \tag{9}$$

Тоді для асимптотичного розв'язку $\hat{G}(\mathbf{q})$ отримуємо:

$$[\mathbf{q}^2\hat{E} - \hat{C}_2^{-1}(\hat{E}-\hat{C}_0)] \cdot \hat{G}^{(0)}(\mathbf{q}) = \frac{\hat{C}_2^{-1}\hat{C}_0}{\langle\rho\rangle}. \tag{10}$$

Отже, в нульовому наближенні

$$\hat{G}^{(0)}(\mathbf{q}) = [\mathbf{q}^2\hat{E} + \hat{C}_2^{-1}(\hat{E}-\hat{C}_0)]^{-1} \cdot \frac{\hat{C}_2^{-1}\hat{C}_0}{\langle\rho\rangle}. \tag{11}$$

З рівняння (8) маємо

$$\hat{f}(\mathbf{q}) = \hat{G}(\mathbf{q}) \cdot [\hat{E} + \langle\rho\rangle\hat{G}(\mathbf{q})]^{-1}. \tag{12}$$

Перше наближення для матриці прямих кореляційних функцій набуває вигляду:

$$\hat{f}^{(1)}(\mathbf{q}) = [\mathbf{q}^2\hat{E} + \hat{C}_2^{-1}(\hat{E}-\hat{C}_0) + \hat{C}_2^{-1}\hat{C}_0]^{-1} \cdot \frac{\hat{C}_2^{-1}\hat{C}_0}{\langle\rho\rangle}. \tag{13}$$

Перше наближення для матриці парних кореляційних функцій можна одержати з рівняння (9), а саме:

$$\hat{G}^{(1)}(\mathbf{q}) = [\mathbf{q}^2\hat{E} + \hat{C}_2^{-1}(\hat{E}-\hat{C}_0)]^{-1} \cdot \hat{C}_2^{-1}\hat{f}^{(1)}(\mathbf{q}). \tag{14}$$

Зробимо важливе зауваження. При переході від інтеґрального до диференціяльного рівнянь ОЦ необхідно зберегти симетрію початкової системи інтеґральних рівнянь. Тому не всі елементи матриць просторових моментів будуть незалежними. А саме, з рівняння (11) випливає необхідність того, щоб комутували матриці просторових моментів, тобто виконувалась рівність:

$$\hat{C}_2\hat{C}_0 = \hat{C}_0\hat{C}_2. \tag{15}$$

Використовуючи властивості комутуючих матриць, з (14) отримуємо для першого наближення матриці парних кореляційних функцій:

$$\hat{G}^{(1)}(\mathbf{q}) = [\mathbf{q}^2\hat{E} + \hat{C}_2^{-1}(\hat{E}-\hat{C}_0)]^{-1} \cdot \frac{\hat{C}_2^{-1}}{\langle\rho\rangle}$$
$$-[\mathbf{q}^2\hat{E} + \hat{C}_2^{-1}(\hat{E}-\hat{C}_0) + \hat{C}_2^{-1}\hat{C}_0]^{-1} \cdot \frac{\hat{C}_2^{-1}}{\langle\rho\rangle}. \tag{16}$$

Порівнюючи формули (11), (13) та (16), доходимо до висновку, що, як і у випадку однокомпонентної системи, перші наближення для парних та прямих кореляційних функцій можуть бути виражені через асимптотичний розв'язок для парних кореляційних функцій.

II. ПРОСТОРОВО ОБМЕЖЕНА СИСТЕМА

Розглянемо просторово обмежену систему з геометрією плоского паралельного прошарку товщини $2h$. У циліндричній системі координат $-h \le z \le h$ і $0 \le \rho < \infty$. На границі кореляційні функції будемо вважати рівними нулеві, щоб задовольнити граничний перехід до просторово необмеженої системи [10]. Тоді кореляційні функції можна шукати у вигляді ряду за гармонічними функціями [10]:

$$\hat{G}(\rho,z)=\sum_{m=0}^{\infty}\hat{G}_m(\rho)\cos(\pi(m+0.5)z/h) \qquad (17)$$

для матриць парної і

$$\hat{f}(\rho,z)=\sum_{m=0}^{\infty}\hat{f}_m(\rho)\cos(\pi(m+0.5)z/h) \qquad (18)$$

прямої кореляційних функцій. З урахуванням ортогональности гармонічних функцій інтеґральне рівняння ОЦ (2) трансформується в інтеґральне рівняння для гармонік розкладу:

$$G_{ij(m)}(\rho)=f_{ij(m)}(\rho)+h\sum_{k=1}^{2}\langle\rho_k\rangle \times\int f_{ik(m)}(\rho_1)G_{kj(m)}(|\boldsymbol{\rho}-\boldsymbol{\rho}_1|)d\boldsymbol{\rho}_1, \qquad (19)$$

а аналог рівняння (8) матиме вигляд

$$\hat{G}_m(\mathbf{q})=\hat{f}_m(\mathbf{q})+h\langle\rho\rangle\hat{f}_m(\mathbf{q})\hat{G}_m(\mathbf{q}), \qquad (20)$$

причому тут у рівнянні (20) $\mathbf{q}\in\mathbf{R^2}$, на відміну від (8), де $\mathbf{q}\in\mathbf{R^3}$. Записавши дельта–функцію як

$$\delta(z)=\frac{1}{h}\sum_{m=0}^{\infty}\cos(\frac{\pi(2m+1)z}{2h}), \qquad (21)$$

отримуємо диференціальне рівняння для гармонік матриці парних кореляційних функцій:

$$\triangle\hat{G}_m(\rho)-(\hat{C}_2^{-1}(\hat{E}-\hat{C}_0)+\frac{\pi^2(2m+1)^2}{4h^2}\hat{E})\cdot\hat{G}_m(\rho)=-\frac{\hat{C}_2^{-1}\hat{C}_0}{h\langle\rho\rangle}\cdot\delta(\rho). \qquad (22)$$

Порівнюючи рівняння (19) та (22) відповідно з (2) і (7), можна помітити, що за формою вони збігатимуться, якщо зробити заміну $\langle\rho\rangle\to h\langle\rho\rangle$.

Таким чином, асимптотичний вираз для фур'є–образу матриці парних кореляційних функцій для просторово обмеженої системи має вигляд:

$$\hat{G}_m^{(0)}(\mathbf{q})=[\mathbf{q}^2\hat{E}+\frac{\pi^2(2m+1)^2}{4h^2}\hat{E}+\hat{C}_2^{-1}(\hat{E}-\hat{C}_0)]^{-1}\cdot\frac{\hat{C}_2^{-1}\hat{C}_0}{h\langle\rho\rangle}. \qquad (23)$$

Перші наближення для матриць прямих та парних кореляційних функцій відповідно дорівнюють

$$\hat{f}_m^{(1)}(\mathbf{q})=[\mathbf{q}^2\hat{E}+\frac{\pi^2(2m+1)^2}{4h^2}\hat{E}+\hat{C}_2^{-1}(\hat{E}-\hat{C}_0)+\hat{C}_2^{-1}\hat{C}_0]^{-1}\cdot\frac{\hat{C}_2^{-1}\hat{C}_0}{h\langle\rho\rangle} \qquad (24)$$

та

$$\begin{aligned}\hat{G}_m^{(1)}(\mathbf{q})&=[\mathbf{q}^2\hat{E}+\frac{\pi^2(2m+1)^2}{4h^2}\hat{E}+\hat{C}_2^{-1}(\hat{E}-\hat{C}_0)]^{-1}\cdot\frac{\hat{C}_2^{-1}}{h\langle\rho\rangle}\\&-[\mathbf{q}^2\hat{E}+\frac{\pi^2(2m+1)^2}{4h^2}\hat{E}+\hat{C}_2^{-1}(\hat{E}-\hat{C}_0)+\hat{C}_2^{-1}\hat{C}_0]^{-1}\cdot\frac{\hat{C}_2^{-1}}{h\langle\rho\rangle}.\end{aligned} \qquad (25)$$

Принциповою відмінністю рівнянь (23)–(25) від (11), (13), (16) є те, що в цьому випадку, як уже зазначалось, $\mathbf{q}\in\mathbf{R^2}$. Очевидно, що стосовно просторово обмеженої системи можна зробити такий самий висновок, як і для просторово необмеженої системи, а саме: перші наближення для кореляційних функцій можуть бути виражені через асимптотичний розв'язок для парної кореляційної функції.

ВИСНОВКИ

Таким чином, доходимо до висновку, що принциповою характеристикою методу Мюнстера з отримання послідовних ітерацій для кореляційних функцій є можливість представлення їх через асимптотичний розв'язок для парної кореляційної функції. Використання несинґулярних у нулі перших наближень для парних кореляційних функцій, з одного боку, усуває ряд незручностей, пов'язаних з синґулярністю, а з іншого не вимагає значних розрахунків, тому що послідовні ітерації виражаються через асимптотичний розв'язок. Останнє є важливим, оскільки не ставить під сумнів результати, отримані на основі використання асимптотичного розв'язку, і розширює можливості застосування теорії вільного поля флюктуацій [9,10]. Наведений вище метод може бути застосований для широкого класу систем: однокомпонентних та багатокомпонентних, просторово обмежених та необмежених.

[1] А. З. Паташинский, В. Л. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов* (Наука, Москва, 1982).

[2] М. А. Анисимов, *Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах* (Наука, Москва, 1987).

[3] К. Крокстон, *Физика жидкого состояния* (Мир, Москва, 1978).

[4] Р. Балеску, *Равновесная и неравновесная статистическая механика* (Мир, Москва, 1978).

[5] Г. Стенли, *Фазовые переходы и критические явления* (Мир, Москва, 1973).

[6] Ш. Ма, *Современная теория критических явлений* (Мир, Москва, 1980).

[7] И. Р. Юхновский, *Фазовые переходы второго рода. Метод коллективных переменных* (Наукова думка, Київ, 1985).

[8] А. Мюнстер, *Теория флуктуаций. Сб. Термодинамика необратимых процессов* (ИИЛ, Москва, 1962).

[9] О. М. Васильєв, О. В. Чалий, Укр. фіз. журн. **5**, 572 (1998).

[10] A. V. Chalyi, J. Mol. Liquids **58**, 179 (1993).

THE MÜNSTER METHOD FOR THE BINARY MIXTURES

A. N. Vasil'ev[1], A. V. Chalyi[2]

[1] *Department of Theoretical Physics, Taras Shevchenko Kiev University, 6 Glushkov Prospect, Kyiv, UA–03127, Ukraine*
E–mail: vasilal@ups.kiev.ua

[2] *Department of Physics, O. O. Bogomolets National Medical University 13 Shevchenko Blvd., Kyiv, UA–03004, Ukraine*
E–mail: avchal@mbph.nmu.kiev.ua

The Münster method is considered to apply for the investigation of binary mixtures. It is shown that for calculating the nonsingular expression for the pair correlation functions the iteration procedure may be used which previously was developed for one-component systems. The spatially infinite system as well as the system with the geometry of a plane–parallel layer are considered.