

ПРОСТОРОВО ОБМЕЖЕНА СИСТЕМА ЧАСТИНОК ІЗ ЮКАВІВСЬКИМ ПОТЕНЦІАЛОМ ВЗАЄМОДІЇ

Є. М. Сов'як

*Інститут фізики конденсованих систем НАН України
вул. Свенціцького, 1, Львів, 79011, Україна
(Отримано 27 травня 2009 р.)*

Розглянуто обмежену твердою стінкою систему з потенціалом Юкави взаємодії між частинками. Отримано розв'язок просторово неоднорідного рівняння Орнштайна–Церніке для парної кореляційної функції. Методом функціонального диференціювання вільної енергії за зовнішнім полем знайдено вираз для профілю густини частинок. Показано, що внесок у поведінку густини частинок поблизу поверхні робить як вихідний потенціал, так і колективні ефекти екранування взаємодії. Розраховано залежність коефіцієнта адсорбції від густини числа частинок. Показано, що у випадку притягувальної взаємодії зі збільшенням густини числа частинок системи змінюється знак коефіцієнта адсорбції.

Ключові слова: просторово обмежена система, потенціал Юкави, профіль густини частинок, адсорбція.

PACS number(s): 05.20.Jj, 05.70.Np, 61.20.-p, 68.03.-g

I. ВСТУП

Дослідження систем із далекосяжним складником потенціалу взаємодії між частинками типу потенціалу Юкави викликає значний теоретичний інтерес, зумовлений передусім простотою самого потенціалу. З іншого боку, він дає змогу описати термодинамічні та структурні властивості систем як заряджених, так і нейтральних частинок. Відомий також аналітичний розв'язок середньосферичного наближення для системи твердих сфер із юкавівською взаємодією [1]. Набори юкавівських потенціалів використовують для апроксимації реальних потенціалів взаємодії в простих рідинах [2], колоїдних флюїдах [3, 4] та інших системах [5].

Незважаючи на значні успіхи при дослідженні просторово однорідних систем частинок із потенціалом Юкави, дослідження просторово неоднорідних систем залишається актуальною задачею. Значно більших результатів досягнуто в дослідженнях просторово неоднорідних систем заряджених частинок. У працях [6–8] отримано вирази для парних та унарних функцій розподілу системи точкових йонів обмеженої твердою стінкою. Результати піонерської праці [9] дали змогу отримати аналітичний вигляд внеску близькосяжних взаємодій у структурні властивості просторово обмежених систем. Ці та інші дослідження суттєво поглибили розуміння поверхневих ефектів у системах з електростатичною взаємодією.

Ця робота присвячена дослідженню термодинамічних і структурних властивостей просторово неоднорідної системи частинок одного сорту з потенціалом взаємодії Юкави. Ми одержимо вирази для вільної енергії системи, парної кореляційної функції та розподілу густини системи частинок, а також розрахуємо коефіцієнт адсорбції.

II. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

Розглянемо двофазну систему точкових частинок одного сорту в об'ємі V , фази у якій розмежовані площиною $z = 0$. Нехай у верхній частині простору ($z > 0$) є фаза (верхня фаза) з густиною частинок ρ_+ , а в нижній частині простору ($z < 0$) нижня фаза з густиною частинок ρ_- . Потенціал взаємодії між двома частинками, розташування яких задається радіусами-векторами \mathbf{R}_1 та \mathbf{R}_2 декартової системи координат, запишемо у вигляді суми близькосяжного потенціалу $u(R_{12})$ та далекосяжного потенціалу Юкави

$$\Phi(R_{12}) = A \frac{e^{-\alpha R_{12}}}{R_{12}}, \quad (1)$$

де A — константа взаємодії, $R_{12} = |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$ — відстань між частинками, а σ — діаметр твердих сфер.

Потенціальна енергія системи складається з енергії взаємодії між частинками та енергії частинок у зовнішньому полі

$$U_N = \sum_{j < i} u^{hs}(R_{ij}) + \sum_{j < i} \Phi(R_{ij}) + \sum_{a,i}^N w_a(z_i), \quad (2)$$

де $w_a(z_1)$ — зовнішнє поле, яке формує межу поділу фаз. Індекс a вказує на належність частинки до певної фази і приймає значення “+” для верхньої і “–” для нижньої фаз,

$$w_+(\mathbf{R}_i) = \begin{cases} 0, & z_i > 0, \\ \infty, & z_i < 0, \end{cases} \quad (3)$$

$$w_-(\mathbf{R}_i) = \begin{cases} \infty, & z_i > 0, \\ 0, & z_i < 0. \end{cases}$$

Надалі ми подібно, як це здійснюється в рамках методу колективних змінних, обмежимося розглядом лише далекосяжного складника потенціальної енергії, а близькосяжні взаємодії будемо враховувати методом функціонального диференціювання [6]. Здійснимо в (2) фур'є-перетворення парного потенціалу взаємодії $\Phi(R_{ij})$

$$\tilde{\Phi}(k) = \int_V \Phi(R) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} d\mathbf{R} \quad (4)$$

і виділимо власноенергетичну частину потенціальної енергії $i = j$. Тоді для потенціальної енергії системи отримаємо рівність:

$$U_N^L = \frac{1}{2} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\Phi}(k) \hat{\rho}_{\mathbf{k}} \hat{\rho}_{-\mathbf{k}} - \frac{1}{2} \frac{N}{V} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\Phi}(k) + \sum_{a,i}^N w_a(z_i), \quad (5)$$

де індекс L вказує на те, що в потенціальній енергії враховуються лише далекосяжні складники взаємодії між частинками, а

$$\hat{\rho}_{\mathbf{k}} = \sum_{a,i}^N \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_i). \quad (6)$$

Вільну енергію системи з далекосяжною взаємодією між частинками визначаємо за співвідношенням [6]

$$F_N^L = F_N^{\text{id}} + F_N^{\text{L,ex}} = F_N^{\text{id}} - T \ln Q_N^L, \quad (7)$$

де F_N^{id} – вільна енергія системи без взаємодії між частинками, Q_N^L – конфігураційний інтеграл системи частинок із далекосяжною взаємодією

$$Q_N^L = \frac{1}{V^N} \int \prod_i^N \mathbf{R}_i \exp\left(-\frac{1}{T} U_N^L\right), \quad (8)$$

а $F_N^{\text{L,ex}}$ становить собою внесок у вільну енергію далекосяжних взаємодій.

III. НАБЛИЖЕННЯ ХАОТИЧНИХ ФАЗ ДЛЯ ВІЛЬНОЇ ЕНЕРГІЇ СИСТЕМИ

Розрахуємо конфігураційний інтеграл Q_N^L , який у межах методу колективних змінних має такий вигляд:

$$Q_N^L = \int \prod_i d\mathbf{R}_i \int \prod_{\mathbf{k}} d\rho_{\mathbf{k}} \int \prod_{\mathbf{k}} d\omega_{\mathbf{k}} \times \exp\left\{-\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\nu}(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} + \frac{1}{2} N \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\nu}(k) - \frac{1}{T} \sum_{a,i}^N w_a(z_i) + 2i\pi \sum_{\mathbf{k}} \omega_{-\mathbf{k}} (\rho_{-\mathbf{k}} - \hat{\rho}_{-\mathbf{k}})\right\}, \quad (9)$$

де

$$\tilde{\nu}_k = \frac{1}{TV} \tilde{\Phi}(k) = \frac{A}{TV} \frac{4\pi}{k^2 + \alpha^2}. \quad (10)$$

Інтегрування гауссової форми за колективними змінними для відштовхувальних потенціалів приводить до такого результату:

$$Q_N^L = \exp\left\{\frac{1}{2} N \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\nu}(k) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \ln \frac{2\pi}{\tilde{\nu}(k)}\right\} \times \int \prod_{\mathbf{k}} d\omega_{\mathbf{k}} \int \prod_{a,i}^N d\mathbf{R}_i e^{-\frac{1}{T} \sum_{a,i}^N w_a(z_i)} \times \exp\left\{-2\pi^2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\tilde{\nu}(k)} \omega_{\mathbf{k}} \omega_{-\mathbf{k}} - 2i\pi \sum_{\mathbf{k}} \omega_{-\mathbf{k}} \hat{\rho}_{-\mathbf{k}}\right\}. \quad (11)$$

Використавши кумулянтне розвинення [6], виконаємо інтегрування в просторі індивідуальних змінних частинок. Тоді, обмежуючись урахуванням лише нульового, першого та другого кумулянтів, для конфігураційного інтеграла в наближенні хаотичних фаз маємо [12]

$$Q_N^{\text{L,RPA}} = \exp\left\{\mathfrak{M}_0 + \frac{1}{2} N \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\nu}(k) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \ln \frac{2\pi}{\tilde{\nu}(k)}\right\} \times \int \prod_{\mathbf{k}} d\omega_{\mathbf{k}} \exp\left\{2\pi^2 \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \tilde{g}^{-1}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) \omega_{\mathbf{k}_1} \omega_{\mathbf{k}_2} - 2\pi i \sum_{\mathbf{k}} \mathfrak{M}_1(\mathbf{k}) \omega_{\mathbf{k}}\right\}, \quad (12)$$

де $\mathfrak{M}_0(\mathbf{k})$, $\mathfrak{M}_1(\mathbf{k})$, $\mathfrak{M}_2(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$ становлять собою нульовий, перший та другий кумулянти відповідно

$$\mathfrak{M}_0 = N_+ \ln \left\{ \frac{1}{V} \int d\mathbf{R} e^{-\frac{1}{T} w_+(z)} \right\} + N_- \ln \left\{ \frac{1}{V} \int d\mathbf{R} e^{-\frac{1}{T} w_-(z)} \right\}. \quad (13)$$

$$\mathfrak{M}_1(\mathbf{k}) = \delta_{\mathbf{p},0} \left\{ \rho_+ \int_V d\mathbf{R} e^{-\frac{1}{T} w_+(z)} e^{iqz} + \rho_- \int_V d\mathbf{R} e^{-\frac{1}{T} w_-(z)} e^{iqz} \right\}, \quad (14)$$

$$\begin{aligned}
 \mathfrak{M}_2(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) &= \delta_{\mathbf{p}_1+\mathbf{p}_2,0}\rho_+ \int_V d\mathbf{R} e^{-\frac{1}{T}w_+(z)} e^{i(q_1+q_2)z} + \delta_{\mathbf{p}_1+\mathbf{p}_2,0}\rho_- \int_V d\mathbf{R} e^{-\frac{1}{T}w_-(z)} e^{i(q_1+q_2)z} \\
 &\quad - \delta_{\mathbf{p}_1,0}\delta_{\mathbf{p}_2,0}\rho_+ \frac{1}{V_+} \int_V d\mathbf{R} e^{-\frac{1}{T}w_+(z)} e^{iq_1z} \int_V d\mathbf{R} e^{-\frac{1}{T}w_+(z)} e^{iq_2z} \\
 &\quad - \delta_{\mathbf{p}_1,0}\delta_{\mathbf{p}_2,0}\rho_- \frac{1}{V_-} \int_V d\mathbf{R} e^{-\frac{1}{T}w_-(z)} e^{iq_1z} \int_V d\mathbf{R} e^{-\frac{1}{T}w_-(z)} e^{iq_2z}.
 \end{aligned} \tag{15}$$

У (12) ми ввели безмежну матрицю \mathbb{G}^{-1} , елементами якої є $\tilde{g}^{-1}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = -\frac{1}{\tilde{\nu}(k_1)}\delta_{\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2,0} - \mathfrak{M}_2(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$, а елементи оберненої до неї матриці \mathbb{G} визначаються з рівняння

$$\tilde{g}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = -\tilde{\nu}(k_1) - \tilde{\nu}(k_1) \sum_{\mathbf{k}} M_2(-\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) \tilde{g}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2). \tag{16}$$

Квадратичну матричну форму за змінними $\omega_{\mathbf{k}}$ в рівності (12) приведемо до діагонального вигляду, подібно, як це було здійснено у праці [8]. Тоді в результаті інтегрування в наближенні хаотичних фаз конфігураційний інтеграл двофазної просторово неоднорідної системи точкових частинок із юкавівською взаємодією можна записати так:

$$Q_N^{\text{L,RPA}} = \exp \left\{ \mathfrak{M}_0 + \frac{1}{2} N \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\nu}(k) - \frac{1}{2} \ln \det\{\mathbf{1} + \tilde{\nu}\mathbf{M}_2\} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \tilde{g}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) \mathfrak{M}_1(\mathbf{k}_1) \mathfrak{M}_1(\mathbf{k}_2) \right\}. \tag{17}$$

Розгляньмо останній доданок рівності (17) з урахуванням (16).

$$\begin{aligned}
 \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \tilde{g}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) \mathfrak{M}_1(\mathbf{k}_1) \mathfrak{M}_1(\mathbf{k}_2) &= - \sum_{\mathbf{k}_1} \tilde{\nu}(k_1) \mathfrak{M}_1(\mathbf{k}_1) \mathfrak{M}_1(-\mathbf{k}_1) \\
 - \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}} \tilde{\nu}(k_1) \mathfrak{M}_2(-\mathbf{k}_1, \mathbf{k}) \tilde{g}(\mathbf{k}, \mathbf{k}_2) \mathfrak{M}_1(\mathbf{k}_1) \mathfrak{M}_1(\mathbf{k}_2) &= - \sum_{\mathbf{k}_1} \tilde{\nu}(k_1) \mathfrak{M}_1(\mathbf{k}_1) \mathfrak{M}_1(-\mathbf{k}_1).
 \end{aligned} \tag{18}$$

Легко переконатися [12], що в термодинамічній границі $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, \rho = \text{const}$ $\sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}} \tilde{\nu}(k_1) \mathfrak{M}_2(-\mathbf{k}_1, \mathbf{k})$

$\tilde{g}(\mathbf{k}, \mathbf{k}_2) \mathfrak{M}_1(\mathbf{k}_1) \mathfrak{M}_1(\mathbf{k}_2) = 0$.

Тоді для вільної енергії системи при врахуванні лише далекосяжних взаємодій між частинками в наближенні хаотичних фаз матимемо:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{T} F_N^{\text{L,RPA}} &= \frac{1}{T} F_N^{\text{L,id}} - \mathfrak{M}_0 - \frac{1}{2} N \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\nu}(k) \\
 &\quad + \frac{1}{2} \ln \det\{\mathbf{1} + \tilde{\nu}\mathbf{M}_2\} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\nu}(k) \mathfrak{M}_1(\mathbf{k}) \mathfrak{M}_1(-\mathbf{k}),
 \end{aligned} \tag{19}$$

де $\mathbf{1} + \tilde{\nu}\mathbf{M}_2$ являє собою матрицю, елементи якої визначаються таким виразом: $\delta_{\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2,0} + \tilde{\nu}(k_1) \mathfrak{M}_2(-\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$.

IV. ПРОФІЛЬ ГУСТИНИ ЧАСТИНОК

Густину системи будемо знаходити функціональним диференціюванням вільної енергії F_N^{L} (19) системи за зовнішнім полем [12]

$$\rho(z_1) = \frac{1}{T} \frac{\delta}{\delta w_a(z_1)} F_N^{\text{L}}. \tag{20}$$

Функціональна похідна стосується доданків, які містять кумулянти. Тоді в наближенні хаотичних фаз

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{T} \frac{\delta F_N^{\text{L,RPA}}}{\delta w_a(\mathbf{R}_1)} &= -\frac{\delta \mathfrak{M}_0}{\delta w_a(\mathbf{R}_1)} + \frac{1}{2} \frac{\delta}{\delta w(\mathbf{R}_1)} \ln \det\{\mathbf{1} + \tilde{\nu}\mathbf{M}_2\} \\
 &\quad + \frac{1}{2} \frac{\delta}{\delta w(\mathbf{R}_1)} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\nu}(k) \mathfrak{M}_1(\mathbf{k}) \mathfrak{M}_1(-\mathbf{k}).
 \end{aligned} \tag{21}$$

Перший доданок у (21) дорівнює

$$-\frac{\delta \mathfrak{M}_0}{\delta w_a(\mathbf{R}_1)} = \rho_a e^{-\frac{1}{T}w_a(\mathbf{R}_1)}. \tag{22}$$

У другому доданку врахуємо, що похідна від $\mathfrak{M}_2(\mathbf{k}_1, -\mathbf{k}_1)$ у термодинамічній границі дорівнює нулю. Тоді

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta}{\delta w_a(\mathbf{R}_1)} \ln \det\{\mathbf{1} + \tilde{\nu}\mathbf{M}_2\} &= \\
 \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \frac{\delta \mathfrak{M}_2(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)}{\delta w_a(\mathbf{R}_1)} \frac{\delta}{\delta \mathfrak{M}_2(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)} \ln \det\{\mathbf{1} + \tilde{\nu}\mathbf{M}_2\} &= \\
 \rho_a e^{-\frac{1}{T}w_a(\mathbf{R}_1)} g_a(\mathbf{R}_1),
 \end{aligned} \tag{23}$$

де $g_a(\mathbf{R}_1)$ — становить собою регулярну частину екранованого потенціалу

$$g_a(\mathbf{R}_1) = \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} [1 - \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, 0}] \tilde{g}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) e^{-i\mathbf{k}_1 \mathbf{R}_1 - i\mathbf{k}_2 \mathbf{R}_2}. \quad (24)$$

Третій доданок у рівності (21), врахувавши вигляд першого кумулянта (14), можна записати так:

$$\begin{aligned} & \frac{\delta}{\delta w_a(\mathbf{R}_1)} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\nu}(k) \mathfrak{M}_1(\mathbf{k}) \mathfrak{M}_1(-\mathbf{k}) = \\ & \rho_a e^{-\frac{1}{T} w_a(\mathbf{R}_1)} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\nu}(k) [1 - \delta_{\mathbf{k}, 0}] e^{-i\mathbf{k} \mathbf{R}_1} \mathfrak{M}_1(-\mathbf{k}) = \\ & -\rho_a \frac{1}{T} e^{-\frac{1}{T} w_a(\mathbf{R}_1)} \\ & \times \sum_b \rho_b \int_V d\mathbf{R}_2 \Phi_{ab}(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|) \left[e^{-\frac{1}{T} w_b(\mathbf{R}_2)} - 1 \right]. \quad (25) \end{aligned}$$

Отже профіль густини просторово неоднорідної системи точкових частинок із юкавівською взаємодією в наближенні хаотичних фаз має такий вигляд [12]:

$$\rho_a(\mathbf{R}_1) = \rho_a e^{-\frac{1}{T} w_a(\mathbf{R}_1)} \left\{ 1 + \frac{1}{2} g_a(\mathbf{R}_1) \right\}$$

$$- \frac{1}{T} \sum_b \rho_b \int_V d\mathbf{R}_2 \Phi_{ab}(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|) \left[e^{-\frac{1}{T} w_{ab}(\mathbf{R}_2)} - 1 \right] \}. \quad (26)$$

Останній доданок в (25) має характер потенціалу взаємодії частинок із поверхнею. Подібно з просторово однорідного потенціалу Ленарда–Джонса “6–12” визначаємо поверхневий потенціал “3–9” [6]. Відзначимо, що в йонних системах доданок, зв’язаний із внеском вихідного потенціалу у профіль густини, відсутній завдяки умові загальної електричної нейтральності системи. У системах нейтральних частинок профіль густини визначаємо колективними ефектами екранування взаємодії, а також внеском від обмеженості дії вихідного потенціалу.

В. ПАРНА КОРЕЛЯЦІЙНА ФУНКЦІЯ СИСТЕМИ

Рівняння (16) для знаходження фур’є-образів екранованих потенціалів у просторі координат із точністю до доданків, які зникають у термодинамічній границі, має вигляд:

$$g_{ab}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = -\frac{1}{T} \Phi_{ab}(R_{12}) - \frac{1}{T} \sum_c \rho_c \int_V d\mathbf{R}_3 e^{-\frac{1}{T} w_c(\mathbf{R}_3)} \Phi_{ac}(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_3|) g_{cb}(\mathbf{R}_3, \mathbf{R}_2). \quad (27)$$

Це рівняння повністю збігається з просторово неоднорідним рівнянням Орнштайна–Церніке, яке залишається справедливим для потенціалів як із притягувальною, так і відштовхувальною взаємодіями

$$h_{ab}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = c_{ab}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) + \sum_c \int_V d\mathbf{R}_3 \rho_c(\mathbf{R}_3) c_{ac}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_3) h_{cb}(\mathbf{R}_3, \mathbf{R}_2), \quad (28)$$

якщо в останньому праву кореляційну функцію прирівняти, як це маємо в середньосферичному наближенні для системи точкових частинок, до потенціалу взаємодії між частинками, а для густини за нульове наближення використати густину вільних частинок у зовнішньому полі $w(\mathbf{R})$.

$$\rho_a(\mathbf{R}_1) = \rho_a e^{-\frac{1}{T} w_a(\mathbf{R}_1)}, \quad c_{ab}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = -\frac{1}{T} \Phi_{ab}(R_{12}), \quad (29)$$

У цьому випадку екранований потенціал і парна кореляційна функція збігаються $h_{ab}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = h_{ab}^L(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = g_{ab}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$.

Розв’яжемо просторово неоднорідне рівняння Орнштайна–Церніке для системи точкових частинок із урахуванням наближень (29). Беручи до уваги симетрію потенціальної енергії, запишемо парну кореляційну функцію та потенціал Юкави так:

$$h^L(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = h^L(s_{12}, z_1, z_2), \quad \Phi(R_{12}) = A \frac{\exp(-\alpha \sqrt{s_{12}^2 + (z_1 - z_2)^2})}{\sqrt{s_{12}^2 + (z_1 - z_2)^2}}. \quad (30)$$

де \mathbf{s}_i — проекція радіус-вектор \mathbf{R}_i на площину $z = 0$, а $s_{ij} = |\mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j|$ — відстань між проекціями, z_1 та z_2 координати частинок у напрямі, перпендикулярному до поверхні.

Тоді рівняння Орнштайна–Церніке, враховуючи сходинковий характер наближення для густини частинок системи, матиме вигляд

$$\begin{aligned} h^L(s_{12}, z_1, z_2) = & -\frac{A}{T} \frac{\exp(-\alpha \sqrt{s_{12}^2 + (z_1 - z_2)^2})}{\sqrt{s_{12}^2 + (z_1 - z_2)^2}} - \frac{A\rho_+}{T} \int_S ds_3 \int_0^\infty dz_3 \frac{\exp(-\alpha \sqrt{s_{13}^2 + (z_1 - z_3)^2})}{\sqrt{s_{13}^2 + (z_1 - z_3)^2}} h^L(s_{32}, z_3, z_2) \\ & - \frac{A\rho_-}{T} \int_S ds_3 \int_{-\infty}^0 dz_3 \frac{\exp(-\alpha \sqrt{s_{13}^2 + (z_1 - z_3)^2})}{\sqrt{s_{13}^2 + (z_1 - z_3)^2}} h^L(s_{32}, z_3, z_2), \quad (31) \end{aligned}$$

де інтегрування за \mathbf{s}_3 виконується в нескінченній площині \mathcal{S} , ($z = 0$).

Подібно, як у [10, 12], введемо односторонні парні кореляційні функції $h_+^L(s_{12}, z_1, z_2)$ та $h_-^L(s_{12}, z_1, z_2)$.

$$\begin{aligned} h^L(s_{12}, z_1, z_2) &= h_+^L(s_{12}, z_1, z_2) - h_-^L(s_{12}, z_1, z_2), \\ h_+^L(s_{12}, z_1, z_2) &= \begin{cases} h^L(s_{12}, z_1, z_2), & z_1 > 0, \\ 0, & z_1 < 0, \end{cases} \\ h_-^L(s_{12}, z_1, z_2) &= \begin{cases} 0, & z_1 > 0, \\ -h^L(s_{12}, z_1, z_2), & z_1 < 0. \end{cases} \end{aligned} \quad (32)$$

Здійснивши у (31) перетворення Фур'є, для фур'є-образів односторонніх парних кореляційних функцій після нескладних перетворень отримаємо таке рівняння:

$$\begin{aligned} P_+(p, q_1) \tilde{h}_+^L(p, q_1, q_2) - P_+(p, q_1) \tilde{h}_+^L(p, q_1, q_2) = \\ -4\pi \frac{A}{T} \delta(q_1 + q_2), \end{aligned} \quad (33)$$

де:

$$\begin{aligned} \tilde{h}_{+(-)}^L(p, q_1, q_2) &= \int_{\mathcal{S}} ds_{12} e^{i\mathbf{p}\mathbf{s}_{12}} \int_{-\infty}^{\infty} dz_1 e^{iq_1 z_1} \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} dz_2 e^{iq_2 z_2} h_{+(-)}^L(s_{12}, z_1, z_2), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_{+(-)}(p, q_1) &= p^2 + q_1^2 + \gamma_{+(-)}^2, \\ \gamma_{+(-)}^2 &= \alpha^2 + \varkappa_{+(-)}^2, \quad \varkappa_{+(-)}^2 = \frac{4\pi a \rho_{+(-)}}{T}. \end{aligned} \quad (34)$$

Рівняння (33) відоме як задача Рімана [10]. Скористаймося методикою, запропонованою в [10, 11], і здійснимо факторизацію рівняння. Надалі ми обмежимося

випадком $A > -\alpha * T / (4\pi\rho)$, оскільки сильно притягальний потенціал Юкави $A < -\alpha * T / (4\pi\rho)$ вимагає окремого розгляду. Запишемо дріб $P_-(p, q_1) / P_+(p, q_1)$ у вигляді

$$\frac{P_-(p, q_1)}{P_+(p, q_1)} = \frac{Q_+(p, q_1)}{Q_-(p, q_1)}, \quad (35)$$

де функції $Q_+(p, q_1)$, $Q_-(p, q_1)$, як функції змінної q_1 , аналітичні й не мають нулів у верхній або нижній півплощинах комплексної площини відповідно. Останні легко знайти, оскільки коефіцієнти рівняння (33) — квадратичні поліноми змінної q_1

$$\begin{aligned} Q_+(p, q_1) &= \frac{q_1 + i\alpha_-(p)}{q_1 + i\alpha_+(p)}, \\ Q_-(p, q_1) &= \frac{q_1 - i\alpha_+(p)}{q_1 - i\alpha_-(p)}, \\ \alpha_{+(-)}(p) &= \sqrt{p^2 + \gamma_{+(-)}^2} \end{aligned} \quad (36)$$

Тоді рівняння (33) можна переписати так:

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{h}_+^L(p, q_1, q_2)}{Q_+(p, q_1)} - \frac{\tilde{h}_-^L(p, q_1, q_2)}{Q_-(p, q_1)} = \\ -4\pi \frac{A}{T} \frac{1}{Q_+(p, -q_2) P_+(p, -q_2)} \delta(q_1 + q_2). \end{aligned} \quad (37)$$

Запишемо в рівності (33) δ -функцію Дірака у вигляді різниці односторонніх функцій $\delta(q_1 + q_2) = \delta_+(q_1 + q_2) - \delta_-(q_1 + q_2)$, аналітичних, відповідно, у верхній та нижній півплощинах комплексної площини. Оскільки індекс задачі (37) дорівнює нулеві [10], для фур'є-образів односторонніх парних кореляційних функцій отримаємо:

$$\begin{aligned} \tilde{h}_+^L(p, q_1, q_2) &= -4\pi \frac{A}{T} Q_+(p, q_1) \frac{\delta_+(q_1 + q_2)}{Q_+(p, -q_2) P_+(p, -q_2)} \\ \tilde{h}_-^L(p, q_1, q_2) &= -4\pi \frac{A}{T} Q_-(p, q_1) \frac{\delta_-(q_1 + q_2)}{Q_+(p, -q_2) P_+(p, -q_2)}. \end{aligned} \quad (38)$$

Підставмо (34) та (36) у (38), тоді

$$\begin{aligned} \tilde{h}_+^L(p, q_1, q_2) &= -4\pi \frac{A}{T} \frac{q_1 + i\alpha_-(p)}{q_1 + i\alpha_+(p)} \frac{\delta_+(q_1 + q_2)}{(q_2 - i\alpha_-(p))(q_2 + i\alpha_+(p))}, \\ \tilde{h}_-^L(p, q_1, q_2) &= -4\pi \frac{A}{T} \frac{q_1 - i\alpha_+(p)}{q_1 - i\alpha_-(p)} \frac{\delta_-(q_1 + q_2)}{(q_2 - i\alpha_-(p))(q_2 + i\alpha_+(p))}. \end{aligned} \quad (39)$$

Знайдімо тепер оригінали односторонніх парних кореляційних функцій. Для цього здійснимо обернене перетворення Фур'є

$$h^L(s_{12}, z_1, z_2) = \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^2} e^{-i\mathbf{p}\mathbf{s}_{12}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq_1}{2\pi} e^{-iq_1 z_1} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq_2}{2\pi} e^{-iq_2 z_2} \left\{ \tilde{h}_+^L(p, q_1, q_2) - \tilde{h}_-^L(p, q_1, q_2) \right\}. \quad (40)$$

Записавши односторонні δ -функції у вигляді

$$\delta_+(q_1 + q_2) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{i}{q_1 + q_2 + i\varepsilon}, \quad \delta_-(q_1 + q_2) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{i}{q_1 + q_2 - i\varepsilon}, \quad (41)$$

для парної кореляційної функції двофазної системи точкових частинок з юкавівським потенціалом взаємодії між частинками отримаємо такі вирази [12]:

$$(z_1 > 0, z_2 > 0),$$

$$h_{++}^L(s_{12}, z_1, z_2) = -\frac{A e^{-\gamma+R_{12}}}{T R_{12}} \quad (42)$$

$$-\frac{A}{T} \int_0^\infty J_0(p s_{12}) \frac{p dp}{\alpha_+(p)} \frac{\alpha_+(p) - \alpha_-(p)}{\alpha_+(p) + \alpha_-(p)} e^{-\alpha_+(p)(z_1+z_2)},$$

$$(z_1 > 0, z_2 < 0),$$

$$h_{+-}^L(s_{12}, z_1, z_2) = \quad (43)$$

$$-\frac{A}{T} \int_0^\infty J_0(p s_{12}) \frac{p dp}{\alpha_+(p) + \alpha_-(p)} e^{-\alpha_+(p)z_1 + \alpha_-(p)z_2},$$

$$(z_2 > 0, z_1 < 0),$$

$$h_{-+}^L(s_{12}, z_1, z_2) = \quad (44)$$

$$-\frac{A}{T} \int_0^\infty J_0(p s_{12}) \frac{p dp}{\alpha_+(p) + \alpha_-(p)} e^{\alpha_-(p)z_1 - \alpha_+(p)z_2},$$

$$(z_1 < 0, z_2 < 0),$$

$$h_{--}^L(s_{12}, z_1, z_2) = -\frac{A e^{-\gamma-R_{12}}}{T R_{12}} \quad (45)$$

$$+\frac{A}{T} \int_0^\infty J_0(p s_{12}) \frac{p dp}{\alpha_-(p)} \frac{\alpha_+(p) - \alpha_-(p)}{\alpha_+(p) + \alpha_-(p)} e^{\alpha_-(p)(z_1+z_2)},$$

де $J_0(x)$ — функція Бесселя першого роду,

$$J_0(p s_{12}) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi d\varphi e^{i p s_{12} \cos \varphi}. \quad (46)$$

Із (42–45) легко отримати парні кореляційні функції для кулонівських систем точкових частинок [11]. Для цього слід покласти $\alpha = 0$ та $A = Q_1 Q_2$, де Q_1, Q_2 — електричні заряди частинок 1 та 2.

VI. АДСОРБЦІЯ

Вважатимемо, що наведені вище результати справедливі також для потенціалів із притягальною взаємодією, обмеженою умовою на інтенсивність взаємодії $A > -\alpha * T / (4\pi\rho)$. У випадку обмеженої твердою стінкою системи покладемо, що густина частинок у нижній фазі дорівнює нулеві, для профілю густини числа частинок у верхній фазі $z > 0$ системи з (26), поклавши $\rho_+ = \rho, \rho_- = 0$, отримуємо

$$\rho(z_1) = \rho \left\{ 1 - \rho \frac{1}{T} \int_{-\infty}^0 dz_2 \int_S ds_{12} \Phi(\sqrt{s_{12}^2 + (z_1 - z_2)^2}) + \frac{1}{2} g_+(z_1) \right\}. \quad (47)$$

Урахувавши вигляд потенціалу Юкави та регулярної частини парної кореляційної функції (24),

$$g_+(z_1) = \lim_{\mathbf{R}_2 \rightarrow \mathbf{R}_1} \left\{ h_{++}^L(s_{12}, z_1, z_2) + \frac{A e^{-\gamma+R_{12}}}{T R_{12}} \right\} = -\frac{A}{T} \int_0^\infty \frac{p dp}{\alpha_+(p)} \frac{\alpha_+(p) - \alpha_-(p)}{\alpha_+(p) + \alpha_-(p)} e^{-2\alpha_+(p)z_1}, \quad (48)$$

для $\rho(z_1)$ маємо такий вираз:

$$\frac{\rho(z_1)}{\rho} = 1 - \frac{\varkappa^2}{2\alpha^2 T} e^{-\alpha z_1} - \varkappa^2 \frac{A}{2T} \int_0^\infty \frac{p dp}{\alpha_+(p)} \frac{e^{-2\alpha_+(p)z_1}}{(\alpha_+(p) + \alpha_-(p))^2}. \quad (49)$$

де

$$\alpha_+(p) = \sqrt{p^2 + \alpha^2 + \varkappa^2}, \quad \varkappa^2 = \frac{4\pi A \rho}{T}. \quad (50)$$

Як легко побачити з виразу для профілю густини (49), зі збільшенням густини системи зростає внесок у функцію розподілу частинок потенціалу Юкави, при цьому цей внесок тим більший, чим більший радіус його дії. Слід відзначити, що при зміні знака взаємодії доданок, зв'язаний з колективними ефектами, залишається від'ємним, тоді як внесок вихідного по-

тенціалу змінює знак. Ця властивість спричиняє до суттєві відмінності в поверхневих властивостях між кулонівськими системами та системами нейтральних частинок.

На рис. 1 зображено поведінку безрозмірного профілю густини частинок $\rho(\alpha z_1) / \rho$ залежно від безрозмірної відстані до твердої стінки $z = \alpha z_1$. При ма-

лих значеннях безрозмірного коефіцієнта взаємодії $\alpha A/T < 1$ основну роль у поведінці профілю густини частинок вносить доданок, зв'язаний з потенціалом Юкави. Зі збільшенням коефіцієнта зростає внесок колективних ефектів. На малих відстанях до поверхні, де внесок колективних взаємодій переважає внесок вихідного юкавівського потенціалу, значення безрозмірного профілю густини частинок менше за одиницю як у випадку притягальної, так і відштовхувальної взаємодії.

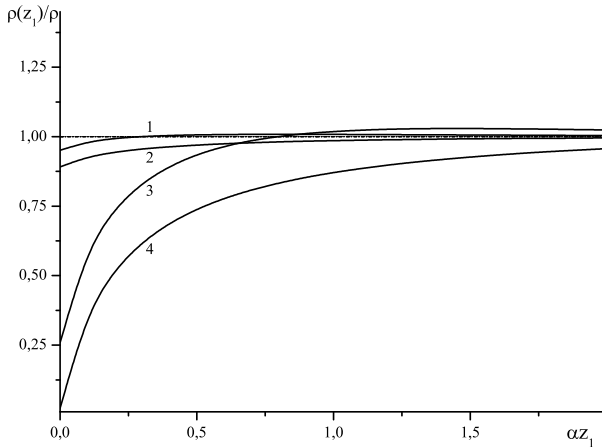


Рис. 1. Залежність профілю густини частинок від відстані до поверхні. 1 — $\frac{A}{T}\alpha = -10.0$, $\frac{\rho}{\alpha^3} = 0.0005$, 2 — $\frac{A}{T}\alpha = 10.0$, $\frac{\rho}{\alpha^3} = 0.0005$, 3 — $\frac{A}{T}\alpha = -10.0$, $\frac{\rho}{\alpha^3} = 0.005$, 4 — $\frac{A}{T}\alpha = 10.0$, $\frac{\rho}{\alpha^3} = 0.005$.

Зі збільшенням відстані до твердої стінки внесок колективних взаємодій спадає швидше, ніж $\frac{\kappa^2}{2\alpha^2} e^{-\alpha z_1}$. У результаті з віддаленням частинки від поверхні у випадку притягальної взаємодії густина системи стає більшою за об'ємне значення, тоді як у випадку відштовхувальної взаємодії вона залишається меншою від об'ємного значення.

Важливою характеристикою поверхневих властивостей системи є коефіцієнт адсорбції

$$\Gamma = \int_0^{\infty} dz [\rho(z) - \rho]. \quad (51)$$

Підставивши вираз (49) у рівність для коефіцієнта адсорбції (51), отримаємо [12]

$$\Gamma = -\frac{\rho \kappa^2}{2\alpha^3} - \frac{\kappa^2}{32\pi} (2 \ln 2 - 1) + \frac{\kappa^2}{16\pi} \ln \left(1 + \frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2 + \kappa^2}} \right) - \frac{\alpha (\sqrt{\alpha^2 + \kappa^2} - \alpha)}{16\pi}. \quad (52)$$

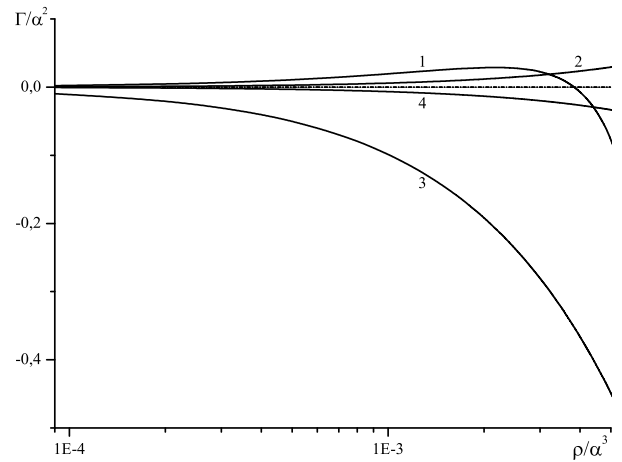


Рис. 2. Залежність коефіцієнта адсорбції від густини частинок. 1 — $\frac{A}{T}\alpha = -10$, 2 — $\frac{A}{T}\alpha = -1$, 3 — $\frac{A}{T}\alpha = 10$, 4 — $\frac{A}{T}\alpha = 1$.

На рис. 2 зображено залежності адсорбції від густини частинок ρ . Адсорбція в системі суттєво залежить від знака взаємодії, а також радіуса дії потенціалу Юкави.

Характерною є зміна знака адсорбції при переході до густіших систем. Цей ефект спостерігаємо для систем із притягальною взаємодією. Особливо він помітний для потенціалу Юкави з достатньо великим радіусом дії (крива 1).

VII. ВИСНОВКИ

Розглянута просторово неоднорідна система точкових частинок із потенціалом взаємодії Юкави дає змогу виявити відмінності у структурних і термодинамічних властивостях між системами заряджених і нейтральних частинок. Ці відмінності є і в просторово однорідних системах, зокрема у виразі для вільної енергії внеску потенціалу взаємодії між частинками. У системах заряджених частинок такий доданок відсутній унаслідок умови загальної електричної нейтральності [6]. Цей доданок у просторово неоднорідних системах приводить до появи у профілях густини, окрім просторової залежності, зв'язаної з ефективною взаємодією, залежності, зумовленої обмеженістю дії вихідного потенціалу. В парній кореляційній функції нейтральних частинок не виникає додаткових функціональних залежностей від координат порівняно з просторово неоднорідними системами заряджених частинок. Отриманий шляхом функціонального диференціювання вільної енергії за зовнішнім полем вираз для профілю густини системи містить доданки від вихідного потенціалу та парної кореляційної функції. Аналіз отриманого для коефіцієнта адсорбції виразу показує, що у випадку притягальної взаємодії зі збільшенням густини відбувається зміна знака взаємодії. Для достатньо густих систем адсорбція залишається від'ємною незалежно від взаємодії.

-
- [1] E. Waisman. *Mol. Phys.* **25**, 45, 1973.
- [2] Yu. Kalyuzhnyi, P. T. Cummings, *Mol. Phys.* **102**, 2081 (2004).
- [3] D. Henderson, D. T. Wasan, A. Trokhymchuk, *Mol. Phys.* **31**, 1291 (1976).
- [4] Yu. Kalyuzhnyi, P. T. Cummings, *J. Chem. Phys.* **124**, 114509 (2006).
- [5] M. F. Holovko, T. G. Sokolovska, *J. Mol. Liq.* **82**, 161 (1999).
- [6] И. Р. Юхновский, М. Ф. Головки, *Статистическая теория классических равновесных систем* (Наукова думка, Киев, 1980).
- [7] И. Р. Юхновский, М. Ф. Головки, И. Й. Курьяк, Е. Н. Сосьяк, *Метод коллективных переменных в статистической теории ограниченных ионно-молекулярных систем. Физика молекул* (Наукова думка, Киев, 1981), №10, с. 26.
- [8] И. Й. Курьяк, И. Р. Юхновский, *Теор. мат. физ.* **52**, №1, 114 (1982).
- [9] D. Henderson, F. F. Abraham, J. A. Barker, *Mol. Phys.* **31**, 1291 (1976).
- [10] Ф. Д. Гахов, Ю. И. Черский, *Уравнения типа свертки* (Москва, Наука, 1978) с. 296.
- [11] M. F. Holovko, E. M. Sovyak, *Condens. Matter Phys.* **6**, 49 (1995).
- [12] М. Ф. Головки, І. Я. Кравців, М. Ф. Головки, Є. М. Сосьяк, Препринт АН України, ІФКС–2009–03U, Львів, 2009. 20 с.

A SPATIALLY CONFINED SYSTEM OF PARTICLES WITH THE YUKAWA POTENTIAL OF INTERACTION

E. M. Soviak

*Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine
1, Svientsitskii St., 79011, Lviv, Ukraine*

Hard wall confined system with the Yukawa potential of interaction is considered. The solution of the inhomogeneous Ornstein–Zernike equation for the pair correlation function is obtained. The expression for the particle density profile is found by the method of functional differentiation of free energy with respect to the external field. The contribution to the behavior of particle density near the surface is made by the initial potential as well as by the collective screening interaction effects. The dependence of the adsorption coefficient on the particle density is calculated. It is also shown that in the case of attractive Yukawa interaction the sign of the adsorption coefficient changes with the increase of the particle density.