Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

А. Н. Васильев, Метод диагонализации парных корреляционных функций для многокомпонентной жидкой системы, *ТМФ*, 2005, том 142, номер 3, 569–576

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf1798>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 3.82.47.9

26 апреля 2023 г., 12:49:22

© 2005 г.

А. Н. Васильев*

МЕТОД ДИАГОНАЛИЗАЦИИ ПАРНЫХ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ ДЛЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ЖИДКОЙ СИСТЕМЫ

Рассмотрен метод, позволяющий находить парные корреляционные функции многокомпонентной жидкой системы, основанный на преобразовании исходной системы интегральных уравнений для парных корреляционных функций к диагональному виду с последующим решением этой системы. Получены асимптотические решения для корреляционных функций и проведен анализ используемых при этом приближений с физической точки зрения. Дана физическая интерпретация полученных результатов.

Ключевые слова: многокомпонентная система, корреляционная функция, критическое состояние.

1. ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день исследование многокомпонентных жидких систем представляется достаточно актуальным [1]–[3], причем особое значение имеет теоретическое исследование таких систем. Дело в том, что проведение эксперимента автоматически подразумевает фиксацию количества компонентов жидкой системы. Поэтому, ни в коей мере не умаляя важности экспериментального изучения реальных систем, состоящих из большого (но фиксированного) числа компонентов, можем констатировать, что проблема обобщения имеющихся данных на системы с произвольным числом компонентов требует своего решения.

Большое число экспериментов с жидкими растворами, в том числе и многокомпонентными, связано с рассеянием света в этих системах (см., например, [2] и приведенные там ссылки). Если рассматриваемая система находится в околоскритическом состоянии, подобные исследования являются незаменимыми. С другой стороны, интенсивность рассеяния света напрямую связана с парными корреляционными функциями флуктуаций параметра порядка (например, плотности или концентрации) [4], [5]. Помимо этого, парные корреляционные функции сами по себе дают достаточно важную информацию о свойствах системы [6]. Поэтому вполне логично в теоретическом исследовании уделить внимание вопросам вычисления таких корреляционных функций для жидкой системы с

* Киевский национальный университет, Киев, Украина. E-mail: vasilev@univ.kiev.ua

произвольным числом компонентов. Это, с одной стороны, позволит определить важные статистические характеристики системы, а с другой — выяснить, насколько количество компонентов влияет на ее качественное поведение. Например, в экспериментальных исследованиях по критической опалесценции света растворами с различным числом (два, три или четыре) компонентов достаточно часто используется выражение для рассеяния света в приближении Орнштейна–Цернике (ОЦ), аналогичное тому, которое используется для однокомпонентных систем [2], [5], [7]. Результаты данной работы позволяют сделать вывод о принципиальной возможности применения такого подхода к растворам с большим числом компонентов в случае, когда система близка к критическому состоянию.

2. ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

Рассмотрим систему интегральных уравнений ОЦ в матричном виде:

$$\hat{g}(r) = \hat{f}(r) + \int \hat{f}(r_1) \hat{g}(|\vec{r} - \vec{r}_1|) d\vec{r}_1, \quad (1)$$

где элементами матриц $\hat{g}(r)$ и $\hat{f}(r)$ являются парные $g_{ij}(r)$ и прямые $f_{ij}(r)$ корреляционные функции флуктуаций параметра порядка (для определенности полагаем, что это плотность) i -го и j -го компонентов системы, $i, j = 1, 2, \dots, N$, где N есть количество компонентов. При таком определении корреляционные функции нормированы на плотности [7], [8].

Даже в случае однокомпонентной системы аналогичное (1) уравнение позволяет найти только асимптотическое выражение для парной корреляционной функции в предположении о короткодействующем характере прямой корреляционной функции. Разумеется, если прямая корреляционная функция известна, уравнение решается относительно парной корреляционной функции и проблем не возникает. Однако на практике такая ситуация встречается довольно редко, в результате приходится довольствоваться асимптотическими выражениями для парных корреляционных функций. Когда же речь заходит о многокомпонентной системе, существенно усложняется метод поиска даже такого асимптотического решения. Ниже предлагается один из подходов, позволяющий решать эту проблему достаточно эффективно. Для этого в уравнении (1) удобно перейти к представлению Фурье, в результате чего получим

$$\hat{g}(q) = \hat{f}(q) + \hat{f}(q) \hat{g}(q). \quad (2)$$

В этом уравнении выполним преобразование вида

$$\hat{G}(q) = \hat{S}^{-1}(q) \hat{g}(q) \hat{S}(q), \quad \hat{F}(q) = \hat{S}^{-1}(q) \hat{f}(q) \hat{S}(q), \quad (3)$$

где $\hat{G}(q)$ и $\hat{F}(q)$ являются матрицами новых базисных функций. Для этих матриц уравнение связи имеет такой же вид, как для исходных корреляционных функций. Будем называть элементы этих матриц соответственно базисными парными и прямыми корреляционными функциями. Их физическая интерпретация будет дана несколько позже. Матрица перехода $\hat{S}(q)$ выбирается так, чтобы матрицы базисных корреляционных функций

были диагональными. Несложно показать, что в силу уравнения ОЦ такая матрица, если она существует, диагонализуется как матрицу прямых, так и парных корреляционных функций. При этом исходная система интегральных уравнений распадается на отдельные уравнения, формально схожие с уравнением ОЦ для однокомпонентной системы. Такие уравнения содержат две неизвестные функции (базисные парную и прямую корреляционные функции). Проблема состоит в том, что в случае однокомпонентной системы асимптотическое выражение для парной корреляционной функции может быть найдено на основании предположения о короткодействующем характере прямой корреляционной функции [9]. В случае многокомпонентной системы для базисных прямых корреляционных функций предположение об их короткодействующем характере не столь очевидно. Поэтому процесс поиска асимптотического решения для парных корреляционных функций в данном случае несколько иной.

3. ПОИСК МАТРИЦЫ ПЕРЕХОДА И ВЫЧИСЛЕНИЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ

Принципиальным моментом является поиск матрицы $\hat{S}(q)$ перехода к диагональной форме матриц корреляционных функций. Несложно показать, что эта матрица может быть сформирована из нормированных на единицу собственных вектор-столбцов матрицы $\hat{f}(q)$. Если обозначить эти векторы через $\vec{e}_i(q)$, $i = 1, 2, \dots, N$, то

$$\hat{S}(q) = \vec{e}_1(q) \oplus \vec{e}_2(q) \oplus \dots \oplus \vec{e}_n(q). \quad (4)$$

Матрица обратного перехода может быть получена транспонированием исходной, т.е. $\hat{S}^{-1}(q) = \hat{S}^T(q)$. Что касается собственных векторов $\vec{e}_i(q)$, то они удовлетворяют уравнению

$$\hat{f}(q)\vec{e}_i(q) = \lambda_i(q)\vec{e}_i(q), \quad (5)$$

где $\lambda_i(q)$, $i = 1, 2, \dots, N$, являются собственными числами матрицы $\hat{f}(q)$. Для простоты полагаем, что все эти числа различны, в силу чего все собственные векторы ортогональны.

Понятно, что после диагонализации матрицы базисных прямых корреляционных функций ее диагональными элементами будут именно упомянутые выше собственные числа $\lambda_i(q)$. Зная собственные числа матрицы $\hat{f}(q)$, можно вычислить базисные парные корреляционные функции. С другой стороны, поскольку, как уже отмечалось, прямые корреляционные функции, как правило, неизвестны, для них можно указать только приближенные выражения. В частности, в большинстве случаев для матрицы прямых корреляционных функций можно использовать разложение в ряд по волновому вектору:

$$\hat{f}(q) \approx \hat{A} - q^2 \hat{B}, \quad (6)$$

где $\hat{A}$ и $\hat{B}$ являются матрицами пространственных моментов прямых корреляционных функций нулевого и второго порядков:

$$\hat{A} = \int \hat{f}(r) d\vec{r}, \quad \hat{B} = \frac{1}{6} \int \hat{f}(r) r^2 d\vec{r}. \quad (7)$$

Следует заметить, что приближение (6), хотя и содержит неизвестные коэффициенты для прямых корреляционных функций, может тем не менее достаточно эффективно использоваться на практике, если эти коэффициенты рассматривать, например, как подгоночные параметры модели. Тогда для прямых корреляционных функций уравнение $\det |\hat{f}(q) - \lambda(q)\hat{E}| = 0$, где $\hat{E}$ – единичная матрица, для определения собственных чисел матрицы прямых корреляционных функций естественным образом трансформируется в уравнение

$$\det |\hat{A} - q^2 \hat{B} - \lambda(q)\hat{E}| = 0. \quad (8)$$

При том начальном приближении для матрицы прямых корреляционных функций, которое было использовано, разумно искать решение этого уравнения в приближенном виде $\lambda_i(q) \approx \lambda_i^{(0)} - q^2 \lambda_i^{(2)}$, где нижний индекс $i = 1, 2, \dots, N$ нумерует собственные числа. При этом матрицу базисных прямых функций представим как $\hat{F}(q) \approx \hat{F}^{(0)} - q^2 \hat{F}^{(2)}$, причем матрицы $\hat{F}^{(0)}$ и $\hat{F}^{(2)}$ являются диагональными. Для того чтобы подход был самосогласованным, матрицу перехода к базисным функциям будем искать в аналогичном виде:

$$\hat{S}(q) = \hat{S}^{(0)} - q^2 \hat{S}^{(2)}. \quad (9)$$

В этом случае $\lambda_i^{(0)}$ являются собственными числами матрицы $\hat{A}$, т.е. решениями уравнения $\det |\hat{A} - \lambda^{(0)} \hat{E}| = 0$, а матрица $\hat{S}^{(0)}$ такова, что матрица

$$\hat{F}^{(0)} = \hat{S}^{(0)\text{T}} \hat{A} \hat{S}^{(0)} \quad (10)$$

диагональна. При этом столбцы матрицы $\hat{S}^{(0)}$ совпадают с собственными векторами $\vec{e}_i^{(0)}$ матрицы $\hat{A}$, которые соответствуют собственным числам $\lambda_i^{(0)}$, $i = 1, 2, \dots, N$:

$$\hat{S}^{(0)} = \vec{e}_1^{(0)} \oplus \vec{e}_2^{(0)} \oplus \dots \oplus \vec{e}_n^{(0)}. \quad (11)$$

Матрица $\hat{F}^{(2)}$ определяется равенством

$$\hat{F}^{(2)} = \hat{S}^{(2)\text{T}} \hat{A} \hat{S}^{(0)} + \hat{S}^{(0)\text{T}} \hat{A} \hat{S}^{(2)} + \hat{S}^{(0)\text{T}} \hat{B} \hat{S}^{(0)} \quad (12)$$

при условии

$$\hat{S}^{(2)\text{T}} \hat{S}^{(0)} + \hat{S}^{(0)\text{T}} \hat{S}^{(2)} = 0, \quad (13)$$

которое вытекает из условия $\hat{S}^{\text{T}}(q) \hat{S}(q) = \hat{E}$ (в разложении по волновому вектору слабое, содержащее q^2 , должно быть равно нулю).

Матрицу $\hat{S}^{(2)}$ удобно представить в виде

$$\hat{S}^{(2)} = \hat{S}^{(0)} \hat{\alpha}. \quad (14)$$

Тогда для матрицы $\hat{\alpha}$ из уравнения (13) получаем условие

$$\hat{\alpha} + \hat{\alpha}^{\text{T}} = 0. \quad (15)$$

При этом было учтено, что собственные векторы $\vec{e}_i^{(0)}$, из которых формируется матрица $\hat{S}^{(0)}$, нормированы на единицу, в силу чего $\hat{S}^{(0)T}\hat{S}^{(0)} = \hat{E}$. Таким образом, матрица $\hat{\alpha}$ является антисимметричной.

С учетом соотношений (10), (14) и (15) из (12) получим следующее равенство:

$$\hat{F}^{(2)} = \hat{F}^{(0)}\hat{\alpha} - \hat{\alpha}\hat{F}^{(0)} + \hat{B}^*, \quad (16)$$

где использовано обозначение $\hat{B}^* = \hat{S}^{(0)T}\hat{B}\hat{S}^{(0)}$. Поскольку матрица $\hat{F}^{(0)}$ является диагональной с элементами $F_{ij} = \lambda_i^{(0)}\delta_{ij}$ (δ_{ij} есть символ Кронекера), $i, j = 1, 2, \dots, N$, то произведения $\hat{F}^{(0)}\hat{\alpha}$ и $\hat{\alpha}\hat{F}^{(0)}$ в (16) могут быть несколько упрощены. В частности, можно ввести рассмотрение матрицу

$$\hat{\Phi} = \hat{\alpha}\hat{F}^{(0)} - \hat{F}^{(0)}\hat{\alpha}, \quad (17)$$

элементы которой суть $\Phi_{ij} = (\lambda_j^{(0)} - \lambda_i^{(0)})\alpha_{ij}$. Поскольку матрица $\hat{\alpha}$, как уже отмечалось, является антисимметричной, то матрица $\hat{\Phi}$ симметрична, причем ее диагональные элементы равны нулю. Далее, поскольку матрица $\hat{B}$ симметрична (в силу очевидной симметрии корреляционных функций по их индексам), то матрица $\hat{B}^*$ также симметрична. Поэтому если выбрать внедиагональные элементы матрицы $\hat{\alpha}$ как

$$\alpha_{ij} = \frac{B_{ij}^*}{\lambda_j^{(0)} - \lambda_i^{(0)}}, \quad i \neq j, \quad (18)$$

то матрица $\hat{F}^{(2)}$ будет диагональной, причем ее диагональные элементы совпадут с диагональными элементами матрицы $\hat{B}^*$, т.е. $\lambda_i^{(2)} = B_{ii}^*$, $i = 1, 2, \dots, N$. При этом матрица $\hat{S}^{(2)}$ выражается через матрицы $\hat{S}^{(0)}$ и $\hat{\alpha}$ по формуле (14).

После того как определено приближение для матрицы $\hat{F}(q)$, можно найти асимптотические выражения для парных корреляционных функций системы. Действительно, из уравнения (2) с учетом диагональности матриц базисных корреляционных функций получаем уравнение

$$G_n(q) = F_n(q) + F_n(q)G_n(q), \quad (19)$$

которому в $\vec{r}$ -пространстве соответствует интегральное уравнение типа ОЦ

$$G_n(r) = F_n(r) + \int F_n(r_1)G_n(|\vec{r} - \vec{r}_1|) d\vec{r}_1. \quad (20)$$

Здесь через $G_n(q)$ и $F_n(q)$ обозначены диагональные элементы матриц парных и прямых корреляционных функций, соответственно, $n = 1, 2, \dots, N$. С учетом сделанных приближений получаем

$$G_n(q) = \frac{\lambda_n^{(0)} - q^2\lambda_n^{(2)}}{\lambda_n^{(2)}q^2 + 1 - \lambda_n^{(0)}} = \frac{1}{\lambda_n^{(2)}(q^2 + \kappa_n^{(2)})} - 1, \quad (21)$$

где использовано обозначение $\kappa_n^2 = (1 - \lambda_n^{(0)})/\lambda_n^{(2)}$.

Единицей в правой части выражения (21) можно пренебречь, поскольку после обратного преобразования Фурье ей будет соответствовать дельта-функция, которая, в свою очередь, никакой физической нагрузки не несет. Таким образом после обратного преобразования Фурье находим асимптотическое выражение для базисных парных корреляционных функций в виде

$$G_n(r) = \frac{e^{-\kappa_n r}}{4\pi\lambda_n^{(2)} r}, \quad n = 1, 2, \dots, N. \quad (22)$$

Как несложно заметить, на качественном уровне полученные базисные функции совпадают с парной корреляционной функцией однокомпонентной системы. Однако с практической точки зрения интерес представляют, как правило, не базисные, а исходные парные корреляционные функции многокомпонентной системы, т.е. элементы $g_{ij}(r)$ матрицы $\hat{g}(r)$.

Переход от базисных парных корреляционных функций к исходным лучше осуществить в пространстве Фурье. В частности, в рамках использованного приближения можем записать

$$\hat{g}(q) = \hat{S}^{(0)} \hat{G} \hat{S}^{(0)T} - q^2 [\hat{S}^{(2)} \hat{G} \hat{S}^{(0)T} + \hat{S}^{(0)} \hat{G} \hat{S}^{(2)T}]. \quad (23)$$

Первое слагаемое в этом выражении является, по сути дела, линейной комбинацией базисных корреляционных функций. Второе слагаемое, пропорциональное q^2 , как будет показано далее, представимо в виде линейной комбинации базисных функций и матрицы коэффициентов, не зависящей от волнового вектора. В силу этого обстоятельства данную матрицу в расчет можно не принимать, поскольку после обратного преобразования Фурье ее вклад проявится в наличии слагаемых, содержащих дельта-функции.

Введем в рассмотрение диагональную матрицу $\hat{\kappa}$ с элементами $\kappa_{ij} = \kappa_i \delta_{ij}$, $i, j = 1, 2, \dots, N$. Тогда

$$\begin{aligned} q^2 \hat{S}^{(2)} \hat{G} \hat{S}^{(0)T} &= \hat{S}^{(2)} (\hat{E} q^2 + \hat{\kappa}^2 - \hat{\kappa}^2) \hat{G} \hat{S}^{(0)T} = \\ &= \hat{S}^{(2)} (\hat{E} q^2 + \hat{\kappa}^2) \hat{G} \hat{S}^{(0)T} - \hat{S}^{(2)} \hat{\kappa}^2 \hat{G} \hat{S}^{(0)T}. \end{aligned} \quad (24)$$

Учитывая явное выражение для матрицы базисных корреляционных функций $\hat{G}(q)$, приходим к выводу, что матрица

$$\hat{S}^{(2)} (\hat{E} q^2 + \hat{\kappa}^2) \hat{G} \hat{S}^{(0)T} = \hat{S}^{(2)} [\hat{F}^{(2)}]^{-1} \hat{S}^{(0)T} \quad (25)$$

не зависит от волнового вектора, в силу чего соответствующее слагаемое в дальнейшем не рассматриваем. Прodelывая аналогичную процедуру с матрицей $q^2 \hat{S}^{(0)} \hat{G} \hat{S}^{(2)T}$, заключаем, что, учитывая только зависящие от волнового вектора слагаемые, матрицу исходных парных корреляционных функций можно выразить через базисные корреляционные функции как

$$\hat{g}(q) = \hat{S}^{(0)} \hat{G} \hat{S}^{(0)T} + \hat{S}^{(2)} \hat{\kappa}^2 \hat{G} \hat{S}^{(0)T} + \hat{S}^{(0)} \hat{\kappa}^2 \hat{G} \hat{S}^{(2)T}. \quad (26)$$

Это выражение может быть записано в более компактном виде, если ввести в рассмотрение матрицу $\hat{G}^*$ с элементами

$$G_{ij}^*(q) = G_i(q)\delta_{ij} + \alpha_{ij}(\kappa_j^2 G_j(q) - \kappa_i^2 G_i(q)). \quad (27)$$

В этом случае выражение (26) может быть представлено в достаточно простом виде

$$\hat{g}(q) = \hat{S}^{(0)} \hat{G}^* \hat{S}^{(0)T}. \quad (28)$$

Как и следовало ожидать, исходные парные корреляционные функции выражаются через линейную комбинацию базисных парных корреляционных функций. Аналогичный результат ранее уже был получен для случая бинарных жидкостей [7], [10].

Следует сделать одно замечание. Матрица перехода $\hat{S}(q)$ вычислялась на основе матрицы прямых корреляционных функций $\hat{f}(q)$. Однако, как отмечалось ранее, эта же матрица диагонализует и матрицу парных корреляционных функций $\hat{g}(q)$. Поэтому формально матрицу $\hat{S}(q)$ можно было бы вычислять и на основе матрицы парных корреляционных функций. Элементы матрицы $\hat{S}(q)$, выраженные через элементы матриц $\hat{f}(q)$ и $\hat{g}(q)$, должны совпадать. В результате можно получить соотношения между парными и прямыми корреляционными функциями, реализующие симметрию исходного уравнения ОЦ.

4. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОоды

Итак, система уравнений для парных корреляционных функций многокомпонентной жидкой системы может быть сведена к набору независимых интегральных уравнений типа ОЦ. Каждое такое уравнение может решаться стандартными методами, используемыми обычно для поиска асимптотических выражений для парной корреляционной функции обычной (однокомпонентной) жидкости. Основанием для этого служат соображения следующего характера.

Дело в том, что как собственные числа, так и пространственные моменты матрицы прямых корреляционных функций неизвестны, поэтому они рассматриваются в качестве феноменологических параметров теории и находятся экспериментально. Поэтому важно знать именно характер функциональной зависимости. Поскольку найденное решение для базисных парных корреляционных функций формально совпадает с решением для парной корреляционной функции однокомпонентной системы, появляется возможность использовать на практике методы, развитые для простых систем.

Еще одно замечание относится к исследованию критических явлений в многокомпонентных системах. Общая теория критического состояния многокомпонентных систем достаточно сложна и еще не до конца развита, однако в отношении полученных результатов ряд выводов общего характера все же может быть сделан. С одной стороны, критическое состояние естественным образом отождествляется с аномальным возрастанием взаимодействия флуктуаций в системе [5]. С другой стороны, как это следует из полученного выражения для парных корреляционных функций, для такого аномального возрастания необходимо обращение в нуль одного из параметров κ_i , $i = 1, 2, \dots, N$. В этом

случае несложно показать, что основной вклад в парные корреляционные функции будет вносить то слагаемое, которое соответствует данному параметру. А это значит, что в близкой окрестности критического состояния парные корреляционные функции ведут себя изоморфно друг другу, т.е. их можно аппроксимировать функцией, аналогичной парной корреляционной функции ОЦ, как для однокомпонентной системы. Причем для всех этих функций корреляционная длина, определяемая как κ_i^{-1} , должна быть одной и той же. Этот вывод хорошо согласуется с данными для бинарных систем. Для последних, в частности, известно, что вблизи критического состояния их корреляционные функции характеризуются единым радиусом корреляции, а отношение парных корреляционных функций при приближении к критическому состоянию стремится к константе [5], [9]. Вышесказанное хорошо согласуется и с экспериментальными данными для жидкостей с числом компонентов, большим двух.

Список литературы

- [1] *R. B. Griffiths, J. C. Wheeler.* Phys. Rev. A. 1970. V. 2. P. 1047.
- [2] *A. M. Bellocq, D. Gazeau.* J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 8933.
- [3] *C. J. Peters, L. J. Florusse, S. Hahre, J. de Swaan Arons.* Fluid Phase Equil. 1995. V. 110. P. 157; *P. Kolar, K. Kojuima.* Fluid Phase Equil. 1996. V. 118. P. 175; *K. Gauter, C. J. Peters.* Fluid Phase Equil. 1998. V. 150–151. P. 501; *K. Gauter, R. A. Heidemann, C. J. Peters.* Fluid Phase Equil. 1999. V. 158–160. P. 133; *Kh. Nasrifar, Sh. Ayatollahi, M. Moshfeghian.* Fluid Phase Equil. 2000. V. 168. P. 71.
- [4] *A. V. Chalyi.* Sov. Sci. Rev. A. Phys. 1992. V. 16. P. 1.
- [5] *М. А. Анисимов.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987.
- [6] *К. Крокстон.* Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1978.
- [7] *A. V. Chalyi, K. A. Chalyi, L. M. Chernenko, A. N. Vasil'ev.* Cond. Mat. Phys. 2000. V. 3. P. 335.
- [8] *А. Н. Васильев.* ТМФ. 2003. Т. 135. С. 315.
- [9] *А. Мюнстер.* Теория флуктуаций. В сб.: Термодинамика необратимых процессов. Ред. Д.Н. Зубарев. М.: ИЛ, 1962. С. 36.
- [10] *А. Н. Васильев.* Поверхность. 2001. № 12. С. 83.

Поступила в редакцию 16.IV.2004 г.