Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

А. Н. Васильев, Парные корреляции в многокомпонентной анизотропной жидкости, *ТМФ*, 2003, том 135, номер 2, 315–321

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf193>

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: 54.174.149.18

26 апреля 2023 г., 13:24:36

© 2003 г.

А. Н. Васильев*

ПАРНЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ В МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ АНИЗОТРОПНОЙ ЖИДКОСТИ

Рассмотрена многокомпонентная жидкая анизотропная система. При нахождении асимптотических выражений для парных корреляционных функций учтен первый пространственный момент прямой корреляционной функции. В этом приближении найдены парные корреляционные функции, которые описывают поведение системы не только в окрестности критического состояния, но и в некритической области. Показано, что наличие анизотропии приводит к изменению критических параметров по сравнению с изотропной системой.

Ключевые слова: многокомпонентная система, корреляционная функция, критическая гиперповерхность.

Статистическая теория жидкостей базируется в значительной степени на вычислении выражений для корреляционных функций. Это справедливо и при исследовании критического поведения жидких систем. Поэтому задача расчета парных корреляций часто имеет первостепенное значение.

Рассмотрим многокомпонентную жидкую систему. Для такой системы запишем уравнение Орнштейна–Цернике (ОЦ) [1] для парных $h_{ij}(\vec{r})$ и прямых $c_{ij}(\vec{r})$ корреляционных функций в виде

$$h_{ij}(\vec{r}) = c_{ij}(\vec{r}) + \sum_{k=1}^N \langle \rho_k \rangle \int c_{ik}(\vec{r}_1) h_{kj}(|\vec{r} - \vec{r}_1|) d\vec{r}_1, \quad (1)$$

где $\langle \rho_k \rangle$ — средние плотности компонентов, число которых равно N , и соответственно индексы $i, j, k = 1, \dots, N$. В уравнении (1) удобно перейти к нормированным на плотности функциям [2]

$$h_{ij}(\vec{r}) = \frac{G_{ij}(\vec{r})}{\sqrt{\langle \rho_i \rangle \langle \rho_j \rangle}}, \quad (2)$$

$$c_{ij}(\vec{r}) = \frac{F_{ij}(\vec{r})}{\sqrt{\langle \rho_i \rangle \langle \rho_j \rangle}}. \quad (3)$$

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

Тогда уравнение (1) может быть сведено к матричному интегральному уравнению, формально совпадающему с уравнением ОЦ для однокомпонентной системы,

$$\hat{g}(\vec{r}) = \hat{f}(\vec{r}) + \int \hat{f}(\vec{r}_1) \hat{g}(|\vec{r} - \vec{r}_1|) d\vec{r}_1. \quad (4)$$

В последнем уравнении элементами матрицы $\hat{g}(\vec{r})$ ранга N являются парные корреляционные функции $G_{ij}(\vec{r})$, а матрицы $\hat{f}(\vec{r})$ – прямые корреляционные функции $F_{ij}(\vec{r})$. Обе матрицы, очевидно, являются симметричными.

Для обычных растворов (под обычными здесь понимаются жидкости, взаимодействие в которых носит локальный характер) прямые корреляционные функции очень быстро убывают с расстоянием. Этим фактом можно воспользоваться для того, чтобы разложить парные корреляционные функции в ряд по вектору интегрирования [1]. В случае изотропных систем, когда корреляционные функции зависят только от расстояния между точками и не зависят от направления, в силу симметрии задачи ненулевыми будут только четные пространственные моменты прямых корреляционных функций [1], [3]. Если система находится во внешнем поле (или является анизотропной в силу иных причин), то, строго говоря, отличными от нуля будут и нечетные моменты. Рассмотрим приближение трех моментов, когда в разложении под интегралом оставляются слагаемые, пропорциональные нулевым

$$C_{ij}^{(0)} = \int F_{ij}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (5)$$

первым

$$\vec{C}_{ij}^{(1)} = \int F_{ij}(\vec{r}) \vec{r} d\vec{r} \quad (6)$$

и вторым

$$C_{ij}^{(2)} = \frac{1}{6} \int F_{ij}(\vec{r}) r^2 d\vec{r} \quad (7)$$

пространственным моментам прямых корреляционных функций. Вторые моменты взяты в изотропном приближении, т.е. при вычислении соответствующего интеграла предполагается эквивалентность трех различных направлений. В общем случае это не так [4]. Однако можно ожидать, что на фоне отличного от нуля первого пространственного момента анизотропию можно не принимать во внимание.

Таким образом, имеем

$$\hat{g}(\vec{r}) = \hat{f}(\vec{r}) + \hat{C}^{(0)} \hat{g}(\vec{r}) - \hat{C}^{(1)} \nabla \hat{g}(\vec{r}) + \hat{C}^{(2)} \Delta \hat{g}(\vec{r}), \quad (8)$$

причем элементами матрицы (ранга N) первых моментов являются векторы (пространственные, размерности 3), а соответствующее произведение элементов матриц в этом случае понимается в смысле скалярного произведения векторов. Производная от матрицы есть матрица, элементами которой являются производные от соответствующих элементов исходной матрицы.

Сделаем одно замечание. При переходе от интегрального уравнения (4) к дифференциальному (8) нарушается симметрия системы. Связано это с введением матриц пространственных моментов, элементы которых, строго говоря, для разных матриц являются зависимыми в том смысле, что вычисляются через одни и те же прямые корреляционные функции. Поэтому, чтобы не нарушать самосогласованности задачи, необходимо потребовать, чтобы матрицы пространственных моментов коммутировали между собой [2]. Последнее налагает определенные ограничения на элементы матриц пространственных моментов, и не все они, как было отмечено выше, будут независимы. В дальнейшем, если не оговорено противное, будем считать, что все рассматриваемые матрицы являются симметричными и коммутируют друг с другом.

Для упрощения последующего анализа выберем систему координат так, чтобы ось z совпадала с направлением поля (т.е. направлением анизотропии). Тогда в элементах матрицы первых пространственных моментов отличными от нуля будут только z -компоненты векторов. В этом случае

$$\hat{C}^{(1)} \nabla \hat{g}(\vec{r}) \equiv \hat{C}_z^{(1)} \frac{\partial \hat{g}(\vec{r})}{\partial z}. \quad (9)$$

Нижний индекс в матрице $\hat{C}_z^{(1)}$ указывает на то, что эта матрица содержит теперь только z -компоненты векторов первых моментов, т.е. ее элементами являются скалярные величины.

Для решения уравнения (8) удобно представить корреляционные функции в виде

$$\hat{g}(\vec{r}) = \hat{\Psi}(\vec{r}) \hat{U}(\hat{\gamma} z), \quad (10)$$

$$\hat{f}(\vec{r}) = \hat{\Phi}(\vec{r}) \hat{U}(\hat{\gamma} z), \quad (11)$$

где матричная функция $\hat{U}(\hat{\gamma} z)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial \hat{U}(\hat{\gamma} z)}{\partial z} = \hat{\gamma} \hat{U}(\hat{\gamma} z), \quad (12)$$

а $\hat{\gamma}$ есть матрица-параметр, который выбирается из условия обращения градиентного слагаемого в нуль. В данном случае, как несложно убедиться, следует положить

$$\hat{\gamma} = \frac{1}{2} [\hat{C}^{(2)}]^{-1} \hat{C}_z^{(1)}. \quad (13)$$

Матрица $\hat{U}(\hat{\gamma} z)$, удовлетворяющая уравнению (12), в общем случае выбирается неоднозначно. Будем искать ее симметричной и требовать, чтобы при $z = 0$ (или $\hat{\gamma} \rightarrow \hat{O}$, где $\hat{O}$ – нуль-матрица) матрица $\hat{U}$ равнялась бы единичной матрице. Формально $\hat{U}(\hat{\gamma} z)$ можно представить в виде операторной экспоненты, причем последняя, как обычно, понимается в смысле ряда:

$$\hat{U}(\hat{\gamma} z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\hat{\gamma}^n z^n}{n!}. \quad (14)$$

Такое представление может быть использовано при численных расчетах, однако для аналитического анализа удобнее записать $\widehat{U}(\hat{\gamma}z)$ в виде разложения по умноженным на z экспонированным собственным числам матрицы $\hat{\gamma}$,

$$\widehat{U}(\hat{\gamma}z) = \sum_{k=1}^N \hat{\alpha}_k e^{\lambda_k z}, \quad (15)$$

где λ_k – собственные числа матрицы $\hat{\gamma}$, а столбцы симметричных вырожденных матриц $\hat{\alpha}_k$ пропорциональны собственному вектору $\vec{\xi}_k$ матрицы $\hat{\gamma}$, соответствующему собственному числу λ_k ,

$$\hat{\gamma} \vec{\xi}_k = \lambda_k \vec{\xi}_k, \quad (16)$$

и соответственно

$$\hat{\alpha}_k = a_1^{(k)} \vec{\xi}_k \oplus a_2^{(k)} \vec{\xi}_k \oplus \dots \oplus a_N^{(k)} \vec{\xi}_k. \quad (17)$$

Условие симметричности позволяет определить матрицы $\hat{\alpha}_k$ с точностью до одного общего множителя. Поскольку при $z = 0$ имеем $\widehat{U} = \hat{I}$, т.е.

$$\sum_{k=1}^N \hat{\alpha}_k = \hat{I}, \quad (18)$$

где $\hat{I}$ – единичная матрица ранга N , то матрицы $\hat{\alpha}_k$ определяются однозначно.

Таким образом, подставляя выражения (10), (11) в уравнение (8) и принимая во внимание уравнение (12), получим

$$\widehat{\Psi}(r) = \widehat{\Phi}(r) + \left[\widehat{C}^{(0)} - \frac{1}{4} [\widehat{C}^{(2)}]^{-1} (\widehat{C}_z^{(1)})^2 \right] \widehat{\Psi}(r) + \widehat{C}^{(2)} \Delta \widehat{\Psi}(r). \quad (19)$$

В более традиционной форме, напоминающей дифференциальное уравнение ОЦ (но только теперь оно еще и матричное), уравнение (19) имеет вид

$$\Delta \widehat{\Psi}(r) - [\widehat{C}^{(2)}]^{-1} \left[\hat{I} - \widehat{C}^{(0)} + \frac{1}{4} [\widehat{C}^{(2)}]^{-1} (\widehat{C}_z^{(1)})^2 \right] \widehat{\Psi}(r) = -[\widehat{C}^{(2)}]^{-1} \widehat{\Phi}(r). \quad (20)$$

После преобразования Фурье для гармоник корреляционных функций получаем соотношение

$$\widehat{\Psi}(k) = \left[\hat{I} k^2 + [\widehat{C}^{(2)}]^{-1} \left(\hat{I} - \widehat{C}^{(0)} + \frac{1}{4} [\widehat{C}^{(2)}]^{-1} (\widehat{C}_z^{(1)})^2 \right) \right]^{-1} [\widehat{C}^{(2)}]^{-1} \widehat{\Phi}(k). \quad (21)$$

Для поиска асимптотического выражения для парной корреляционной функции в уравнении (21) следует либо задать прямую корреляционную функцию, либо искать решение исходя из некоторых дополнительных соображений, например предположить, что парная корреляционная функция должна быть короткодействующей даже в критическом состоянии (для систем с локальными прямыми взаимодействиями, которые здесь рассматриваются). Модельные функции, как правило, используют непосредственно в

исходном интегральном уравнении. Нахождение парных функций из дифференциального уравнения на феноменологической основе достаточно громоздко [1]. Однако оказывается, что те же результаты могут быть получены, если в дифференциальном уравнении в качестве нулевого приближения для прямых корреляционных функций взять δ -функцию Дирака [4]. Положим $\hat{f}(\vec{r}) = \hat{C}^{(0)} \hat{U}(\hat{\gamma}z) \delta(\vec{r})$. Тогда из уравнения (21) получим

$$\hat{\Psi}(k) = \left[\hat{I}k^2 + [\hat{C}^{(2)}]^{-1} \left(\hat{I} - \hat{C}^{(0)} + \frac{1}{4} [\hat{C}^{(2)}]^{-1} (\hat{C}_z^{(1)})^2 \right) \right]^{-1} [\hat{C}^{(2)}]^{-1} \hat{C}^{(0)}. \quad (22)$$

Введем обозначение

$$\hat{\Theta} = [\hat{C}^{(2)}]^{-1} \left(\hat{I} - \hat{C}^{(0)} + \frac{1}{4} [\hat{C}^{(2)}]^{-1} (\hat{C}_z^{(1)})^2 \right). \quad (23)$$

Если κ_i^2 , $i = 1, \dots, N$, – собственные числа матрицы $\hat{\Theta}$ (предполагаем, что все они положительные и различные), то матрицу $[\hat{I}k^2 + \hat{\Theta}]^{-1}$ удобно представить в виде

$$[\hat{I}k^2 + \hat{\Theta}]^{-1} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{S}_i}{k^2 + \kappa_i^2}, \quad (24)$$

где матрицы спектрального разложения

$$\hat{S}_i = \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{\hat{I}\kappa_j^2 - \hat{\Theta}}{\kappa_j^2 - \kappa_i^2}. \quad (25)$$

Таким образом,

$$\hat{\Psi}(k) = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{S}_i [\hat{C}^{(2)}]^{-1} \hat{C}^{(0)}}{k^2 + \kappa_i^2}. \quad (26)$$

Отсюда несложно получить, что

$$\hat{\Psi}(k) = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{S}_i [\hat{C}^{(2)}]^{-1} \hat{C}^{(0)} e^{-\kappa_i r}}{4\pi r}. \quad (27)$$

Матрица парных корреляционных функций анизотропной системы будет согласно (10) иметь вид

$$\hat{\Psi}(k) = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{S}_i [\hat{C}^{(2)}]^{-1} \hat{C}^{(0)} \hat{U}(\hat{\gamma}z) e^{-\kappa_i r}}{4\pi r}. \quad (28)$$

Таким образом, приходим к выводу, что парные корреляционные функции многокомпонентной системы представляются в виде линейной комбинации набора базисных функций

$$\phi_{ij}(\vec{r}) = \frac{e^{\lambda_j z - \kappa_i r}}{r}. \quad (29)$$

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в плоскости, перпендикулярной направлению анизотропии (т.е. при $z = 0$), парные корреляционные функции определяются формулой (27) и формально совпадают с парными корреляционными функциями изотропной системы. Однако в данном случае, в отличие от анизотропной системы, собственные числа κ_i^2 зависят от первых пространственных моментов. Поскольку известно, что критическое состояние характеризуется аномальным возрастанием взаимодействия флуктуаций, то следует ожидать, что на уровне корреляционных функций это проявится как обращение в нуль одного из показателей в экспонентах (т.е. собственных чисел). В случае изотропной многокомпонентной системы такими показателями являются собственные числа матрицы $[\hat{C}^{(2)}]^{-1}(\hat{I} - \hat{C}^{(0)})$. Отсюда следует вывод, что в анизотропных системах имеет место изменение критических параметров по сравнению с изотропными. Проведем оценку таких изменений.

В этом случае удобно применить геометрический подход, развитый в работе [5]. Положение системы характеризуется точкой в пространстве термодинамических переменных. Для системы из N компонентов размерность такого пространства равна $N + 1$. Критическая область в пространстве термодинамических переменных является гиперповерхностью размерности $N - 1$. Направление подхода к этой гиперповерхности (другими словами, способ фиксации термодинамических переменных) определяет характер термодинамических аномалий. Рассмотрим, например, как анизотропия влияет на сдвиг критической температуры (при фиксированных прочих параметрах). В теории скейлинга критические аномалии принято характеризовать критическими индексами. Не касаясь в данном случае вопроса о связи таких индексов со способом выбора независимых термодинамических переменных, запишем зависимость для одного из собственных чисел матрицы $[\hat{C}^{(2)}]^{-1}(\hat{I} - \hat{C}^{(0)})$ в виде

$$\kappa_i^* = \varepsilon_i^* \left(\frac{T - T_c^*}{T_c^*} \right)^\Delta, \quad (30)$$

где ε_i^* – размерная амплитуда, не зависящая от температуры T , T_c^* – критическая температура изотропной системы (зависящая, как отмечалось, от $N - 2$ независимых фиксированных параметров), Δ – критический индекс, определяемый способом выбора упомянутых независимых переменных. Предположим далее, что при “включении” поля характер зависимости (30) не меняется, т.е. для одного из собственных чисел матрицы $\hat{\Theta}$ справедливо представление

$$\kappa_i = \varepsilon_i \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^\Delta. \quad (31)$$

Однако теперь критическая температура анизотропной системы T_c отличается от T_c^* . Представим обращающееся в нуль собственное число матрицы $\hat{\Theta}$ в виде

$$\kappa_i^2 = (\kappa_i^*)^2 + \delta\kappa_i^2(\hat{\gamma}), \quad (32)$$

где добавка $\delta\kappa_i^2(\hat{\gamma})$ обусловлена анизотропией системы. Зависимость этой добавки от матрицы $\hat{\gamma}$ следует понимать в том смысле, что она является функцией инвариантов упомянутой матрицы, а значит, ее собственных чисел. Следует заметить, что в общем случае $\delta\kappa_i^2(\hat{\gamma})$ зависит также и от $\hat{\Theta}$.

Не затрагивая вопроса о явном виде $\delta\kappa_i^2(\hat{\gamma})$, можно записать, что в критической точке изотропной системы

$$T_c = \frac{T_c^*}{1 + (\delta\kappa_i(\hat{\gamma})\varepsilon_i^{-1})^{1/\Delta}}. \quad (33)$$

Уравнение (33) записано для критической температуры при фиксированных прочих параметрах, а критический индекс Δ во многом определяется именно выбором и способом фиксации последних. Поэтому уравнение (33) определяет закон трансформации критической гиперповерхности при возникновении анизотропии.

Полученные результаты при $N = 2$ хорошо согласуются с данными для двухкомпонентных систем. Это, в первую очередь, относится к структуре корреляционных функций и сдвигам критических параметров [4]. Обобщение таких результатов может стать серьезной предпосылкой для исследования более сложных систем, например жидкостей, содержащих примеси различного типа.

Список литературы

- [1] А. Мюнстер. Теория флуктуаций. В сб.: Термодинамика необратимых процессов. Ред. Д.Н. Зубарев. М.: ИЛ, 1962. С. 36.
- [2] А. Н. Васильев, А. В. Чалый. Журн. физ. достиж. 2000. Т. 4. С. 266.
- [3] В. М. Сысоев, А. В. Чалый, Л. М. Черненко. ТМФ. 1975. Т. 22. С. 135.
- [4] A. V. Chalyi et al. Cond. Mat. Phys. 2000. V. 3. P. 335.
- [5] R. B. Griffiths, J. C. Wheeler. Phys. Rev. A. 1970. V. 2. P. 1047.

Поступила в редакцию 22.V.2002 г.