Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

А. Н. Васильев, Матрично-операторный формализм в исследовании пространственно-ограниченных многокомпонентных жидких систем, *ТМФ*, 2004, том 139, номер 2, 331–337

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf59>

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: 3.91.87.62

26 апреля 2023 г., 12:01:26

МАТРИЧНО-ОПЕРАТОРНЫЙ ФОРМАЛИЗМ В ИССЛЕДОВАНИИ ПРОСТРАНСТВЕННО-ОГРАНИЧЕННЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМ

Рассмотрена многокомпонентная пространственно-ограниченная жидкая система. Предложен метод, позволяющий проводить формальный анализ таких систем. Применение метода проиллюстрировано на примере вычисления парных корреляторов и анализа сдвигов критических параметров системы, обусловленных ее пространственным ограничением.

Ключевые слова: пространственно-ограниченная многокомпонентная система, корреляционная функция, критический параметр.

В многокомпонентных системах, в отличие от обычных жидкостей, наблюдается большое разнообразие критических явлений [1], [2]. Ситуация еще более усложняется, когда многокомпонентная система к тому же является пространственно-ограниченной. В этом случае можно ожидать существенно новых эффектов [3]–[5]. Естественным образом возникает проблема обобщения математического аппарата, используемого для исследования пространственно-ограниченных однокомпонентных систем, на случай многокомпонентной системы.

Рассмотрим пространственно-ограниченную систему с геометрией плоского параллельного слоя. Эту систему будем описывать функционалом свободной энергии

$$F = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \left[\int (a_{ij} \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) + b_{ij} \nabla \phi_i(\vec{r}) \nabla \phi_j(\vec{r})) dV + \int W_{ij} \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) dS \right]. \quad (1)$$

В выражении (1) N является количеством компонентов многокомпонентной системы, $\phi_i(\vec{r})$ – параметр порядка (например, отклонение плотности от среднестатистического значения) для i -го компонента в данной точке пространства, а симметричные по своим индексам параметры a_{ij} и b_{ij} описывают соответственно взаимодействие компонентов и их флуктуаций. Параметр W_{ij} отвечает за взаимодействие на поверхности, ограничивающей систему. Первый интеграл в (1) берется по объему системы, в то время как

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

второй – по поверхности ограничивающих систему плоскостей. Если ввести в рассмотрение симметричные матрицы $\hat{A}$ ранга N с элементами a_{ij} , $\hat{B}$ с элементами b_{ij} и $\hat{W}$ с элементами W_{ij} , а также вектор-столбец $\vec{\phi}(\vec{r})$ с элементами $\phi_i(\vec{r})$, то исходный функционал примет вид

$$F = \frac{1}{2} \int (\vec{\phi}^T(\vec{r}) \hat{A} \vec{\phi}(\vec{r}) + \nabla \vec{\phi}^T(\vec{r}) \hat{B} \nabla \vec{\phi}(\vec{r})) dV + \frac{1}{2} \int \vec{\phi}^T(\vec{r}) \hat{W} \vec{\phi}(\vec{r}) dS. \quad (2)$$

Наличие символа Т у вектора означает транспонирование, т.е. преобразование вектор-столбца в вектор-строку и наоборот. Учитывая симметричность входящих в функционал матриц, после его минимизации получим уравнение

$$\hat{A} \vec{\phi}(\vec{r}) - \hat{B} \nabla^2 \vec{\phi}(\vec{r}) = 0 \quad (3)$$

и граничные условия к нему

$$\pm \hat{B} \frac{\partial \vec{\phi}(z = \pm L)}{\partial z} + \hat{W} \vec{\phi}(z = \pm L) = 0. \quad (4)$$

Кроме того, будем предполагать, что введенные выше матрицы, описывающие взаимодействие в системе, коммутируют между собой. Это существенно упростит дальнейший анализ. С другой стороны, наличие коммутационных соотношений сократит число независимых параметров модели.

Решение задачи будем искать в виде $\vec{\phi}(\vec{r}) = \hat{Z}(z) \vec{\Phi}(\rho)$. Чтобы решение удовлетворяло граничным условиям, матрица $\hat{Z}$ должна быть такой, что выполняется соотношение

$$\hat{A} \hat{Z} - \hat{B} \frac{\partial^2 \hat{Z}}{\partial z^2} = \hat{B} \hat{\Lambda} \hat{Z}. \quad (5)$$

В этом случае для вектора $\vec{\Phi}(\rho)$ имеем уравнение

$$\hat{E} \nabla^2 \vec{\Phi}(\rho) - \hat{\Lambda} \vec{\Phi}(\rho) = 0, \quad (6)$$

где $\hat{E}$ – единичная матрица. Матрица $\hat{\Lambda}$ является матрицей-параметром и определяется из граничных условий. Общее решение уравнения

$$\frac{\partial^2 \hat{Z}}{\partial z^2} + (\hat{\Lambda} - \hat{B}^{-1} \hat{A}) \hat{Z} = 0 \quad (7)$$

можно выразить через собственные числа матрицы

$$\hat{\mu}^2 = \hat{\Lambda} - \hat{B}^{-1} \hat{A}, \quad (8)$$

а именно представить в виде

$$\hat{Z}(z) = \sum_{k=1}^N \hat{\alpha}_k \cos(\mu_k z) + \hat{\beta}_k \sin(\mu_k z), \quad (9)$$

где μ_k – собственные числа матрицы $\hat{\mu}$. Матрицы $\hat{\alpha}_k$ и $\hat{\beta}_k$ являются вырожденными и формируются через прямые суммы собственных векторов матрицы $\hat{\mu}$. Так, если собственному числу μ_k соответствует собственный нормированный вектор $\vec{e}_k$, т.е. имеет место соотношение

$$\hat{\mu}\vec{e}_k = \mu_k\vec{e}_k, \quad (10)$$

то матрицы $\hat{\alpha}_k$ и $\hat{\beta}_k$ могут быть представлены в виде

$$\hat{\alpha}_k = c_1^{(k)}\vec{e}_k \oplus c_2^{(k)}\vec{e}_k \oplus \dots \oplus c_N^{(k)}\vec{e}_k, \quad (11)$$

$$\hat{\beta}_k = s_1^{(k)}\vec{e}_k \oplus s_2^{(k)}\vec{e}_k \oplus \dots \oplus s_N^{(k)}\vec{e}_k. \quad (12)$$

Входящие в равенства (11) и (12) константы $c_i^{(k)}$ и $s_i^{(k)}$ определяются в общем случае из начальных или граничных условий. Если наложить на матрицы $\hat{\alpha}_k$ и $\hat{\beta}_k$ условие симметричности, последние определяются с точностью до общего множителя. Удобно выбрать эти общие множители так, чтобы выполнялись соотношения

$$\sum_{k=1}^N \hat{\alpha}_k = \hat{E}, \quad (13)$$

$$\sum_{k=1}^N \mu_k \hat{\beta}_k = \hat{\mu}. \quad (14)$$

В этом случае вместо предложенного выше представления для решения уравнения (5) целесообразно перейти к рассмотрению операторов

$$\cos(\hat{\mu}z) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \hat{\mu}^{2n} z^{2n}}{(2n)!} \quad (15)$$

и

$$\sin(\hat{\mu}z) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \hat{\mu}^{2n+1} z^{2n+1}}{(2n+1)!}, \quad (16)$$

через которые будут выражаться решения. При таком операторном определении синуса и косинуса, как несложно показать, остаются справедливыми тригонометрические формулы для суммы, разности, произведения и т.п. операторных синусов и косинусов, а также формулы дифференцирования и интегрирования по переменной z .

Из граничных условий находим, что введенная выше матрица $\hat{\mu}$ должна удовлетворять одному из уравнений

$$\hat{\mu} \sin(\hat{\mu}L) = \hat{\varepsilon} \cos(\hat{\mu}L) \quad (17)$$

или

$$\hat{\mu} \cos(\hat{\mu}L) = -\hat{\varepsilon} \sin(\hat{\mu}L), \quad (18)$$

где $\hat{\varepsilon} = \hat{B}^{-1}\hat{W}$. Последние два уравнения фактически определяют матрицу $\hat{\mu}$ (а значит, и $\hat{\Lambda}$). Уравнения (17) и (18) не решаются точно даже в случае однокомпонентной системы [6]. Все же в некоторых случаях аналитические оценки могут быть выполнены.

Например, в случае, если взаимодействие на стенках отсутствует и матрица $\hat{\varepsilon}$ является нулевой, получаем в качестве решений матрицы $\pi m \hat{E}/(2L)$, где индекс m нумерует решения. Если же матрица $\hat{\varepsilon}$ имеет диагональный вид, т.е. $\hat{\varepsilon} = \varepsilon \hat{E}$, то соответственно имеем $\hat{\mu} = \mu \hat{E}$, где μ является решением одного из уравнений

$$\mu \sin(\mu L) = \varepsilon \cos(\mu L) \quad (19)$$

или

$$\mu \cos(\mu L) = -\varepsilon \sin(\mu L). \quad (20)$$

Уравнения (19) и (20) решаются численно.

Приближенные аналитические оценки для решений уравнений (17) и (18) могут быть получены, например, при большой и малой энергиях взаимодействия [6], однако детальный анализ этих уравнений является темой отдельного исследования и выходит за рамки данной статьи. Здесь мы ограничимся тем, что обозначим такие решения как $\hat{\mu}_{(i,n)}$, где индекс i принимает значения 1 или 2 для уравнений (17) и (18), соответственно, а индекс n нумерует непосредственно решение. Тогда вектор $\vec{\phi}(\vec{r})$ можно представить в виде

$$\vec{\phi}(\vec{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} [\cos(\hat{\mu}_{(1,n)} z) \vec{\Phi}_{(1,n)}(\rho) + \sin(\hat{\mu}_{(2,n)} z) \vec{\Phi}_{(2,n)}(\rho)]. \quad (21)$$

При этом должно выполняться уравнение

$$\hat{E} \nabla^2 \vec{\Phi}_{(i,n)}(\rho) - \hat{\Lambda}_{(i,n)} \vec{\Phi}_{(i,n)}(\rho) = 0, \quad (22)$$

где

$$\hat{\Lambda}_{(i,n)} = \hat{\mu}_{(i,n)}^2 + \hat{B}^{-1} \hat{A} \quad (23)$$

и $i = 1, 2$. Уравнение (22) может быть использовано для определения функции Грина рассматриваемой системы, однако в данном случае поступим несколько иначе, а именно подставим в (2) выражение (21) для $\vec{\phi}(\vec{r})$. Кроме того, представим функцию $\vec{\Phi}_{(i,n)}(\rho)$ через ее фурье-образ:

$$\vec{\Phi}_{(i,n)}(\rho) = \int \vec{\Phi}_{(i,n)}(q) e^{i\vec{q}\vec{\rho}} d\vec{q}. \quad (24)$$

В результате после интегрирования получим следующее выражение для функционала свободной энергии:

$$F = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\eta=1}^2 \int d\vec{q} \vec{\Phi}_{(\eta,n)}^+(q) \hat{B} \hat{I}_{(\eta,n)} [\hat{E} q^2 + \hat{B}^{-1} \hat{A} + \hat{\mu}_{(\eta,n)}^2] \vec{\Phi}_{(\eta,n)}(q), \quad (25)$$

где

$$\hat{I}_{(\eta,n)} = \hat{E} L - \frac{(-1)^\eta}{2} \hat{\mu}_{(\eta,n)}^{-1} \sin(2\hat{\mu}_{(\eta,n)} L). \quad (26)$$

Крест в формуле (25) означает транспонирование и комплексное сопряжение.

Выражение (25) может быть использовано для определения статистических корреляторов вида $\langle \Phi_{(\eta,n),i}(q) \Phi_{(\eta,n),j}^*(q) \rangle$ (последний индекс является индексом элемента вектора). Несложно, в частности, показать, что такие корреляторы выражаются через матрицы

$$\hat{G}_{(\eta,n)}(q) = [\hat{E}q^2 + \hat{B}^{-1}\hat{A} + \hat{\mu}_{(\eta,n)}^2]^{-1} \hat{I}_{(\eta,n)}^{-1} \hat{B}^{-1}. \quad (27)$$

Особый интерес представляет матрица

$$\hat{S}_{(\eta,n)}(q) = [\hat{E}q^2 + \hat{B}^{-1}\hat{A} + \hat{\mu}_{(\eta,n)}^2]^{-1}, \quad (28)$$

поскольку именно этой матрицей задается зависимость корреляторов от волнового вектора $\vec{q}$. Так, используя теорему о спектральном разложении линейного оператора, представим матрицу $\hat{S}_{(\eta,n)}(q)$ в виде

$$\hat{S}_{(\eta,n)}(q) = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{S}_{(\eta,n),i}}{q^2 + \kappa_{(\eta,n),i}^2}, \quad (29)$$

где $\kappa_{(\eta,n),i}^2$ являются собственными числами матрицы $\hat{\Lambda}_{(\eta,n)}$. Матрицы спектрального разложения $\hat{S}_{(\eta,n),i}$ определяются из соотношений

$$\hat{S}_{(\eta,n),i} = \prod_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^N \frac{\hat{E}\kappa_{(\eta,n),j}^2 - \hat{\Lambda}_{(\eta,n)}}{\kappa_{(\eta,n),j}^2 - \kappa_{(\eta,n),i}^2}. \quad (30)$$

Выражение (29) может быть использовано для определения парных корреляторов в $\vec{r}$ -пространстве. В частности, несложно показать, что

$$\hat{S}_{(\eta,n)}(\rho) = \sum_{i=1}^N \hat{S}_{(\eta,n),i} K_0(\kappa_{(\eta,n),i}\rho), \quad (31)$$

где $K_0(x)$ – функция Макдональда.

Остановимся на другом важном вопросе: как пространственное ограничение влияет на характер критических аномалий в рассматриваемой системе? В частности, известно, что интенсивность рассеяния света существенно определяется фурье-образами парных корреляторов [7]. Поэтому можно ожидать, что аномальной такая интенсивность будет в том случае, если обращается в нуль по крайней мере одно из собственных чисел $\kappa_{(\eta,n),i}^2$. Зависимость от размеров системы в силу определения собственных чисел $\kappa_{(\eta,n),i}^2$ задается матрицей $\hat{\mu}_{(\eta,n)}^2$. Последняя, в свою очередь, зависит еще и от типа граничных условий.

Рассмотрим ситуацию, когда параметр порядка на поверхности тождественно равен нулю, что возможно, если ограничивающая поверхность является несмачиваемой. В терминах рассматриваемой модели это означает, что энергия взаимодействия на поверхности бесконечно велика. Тогда матрицы $\hat{\mu}_{(\eta,n)}^2$ в совокупности задаются формулами

$$\hat{\mu}_{(\eta,n)} = (2n + \delta_{1,\eta}) \frac{\pi}{2L} \hat{E}, \quad (32)$$

где $\delta_{a,b}$ – символ Кронекера. Если κ_i^2 – собственные числа матрицы $\hat{B}^{-1}\hat{A}$, то с учетом (32) имеет место соотношение

$$\kappa_{(\eta,n),i}^2 = \kappa_i^2 + (2n + \delta_{1,\eta})^2 \frac{\pi^2}{4L^2}. \quad (33)$$

Очевидно, что для данного индекса i минимальными будут собственные числа

$$\kappa_{(1,0),i}^2 = \kappa_i^2 + \frac{\pi^2}{4L^2}. \quad (34)$$

Для оценки критического поведения системы необходимо, по меньшей мере, знать зависимость собственных чисел κ_i^2 , соответствующих пространственно-неограниченной системе, от термодинамических параметров. Такая зависимость в случае многокомпонентных систем является нетривиальной и определяется способом подхода к критической гиперповерхности [1]. Качественный анализ выполним в предположении, что обращающееся в нуль собственное число (пусть это будет κ , индекс для простоты опустим) зависит от обобщенного независимого термодинамического параметра X в близкой области его критического значения X_c следующим образом [1], [8]:

$$\kappa = \xi_0 \left(\frac{X - X_c}{X_c} \right)^\Delta, \quad (35)$$

где критический индекс Δ определяется способом фиксации термодинамических переменных [1]. С учетом (34) можно утверждать, что наличие пространственного ограничения приводит к смещению критического значения X_c . Это значит, что X_c является функцией L (в общем случае X_c еще зависит и от энергии взаимодействия с поверхностью). Далее, в силу тех же причин следует полагать, что от размеров системы зависит и критический индекс Δ . Предполагая масштабную универсальность параметра ξ_0 , можем записать

$$\xi_0^2 \left(\frac{X - X_c(\infty)}{X_c(\infty)} \right)^{2\Delta(\infty)} + \frac{\pi^2}{4L^2} = \xi_0^2 \left(\frac{X - X_c(L)}{X_c(L)} \right)^{2\Delta(L)}. \quad (36)$$

Аналогичное соотношение впервые было получено для однокомпонентных и бинарных систем в рамках альтернативного подхода (см., например, [9]).

Уравнение (36) может быть использовано для оценки сдвига критического индекса Δ и параметра X_c . В частности, получаем

$$X_c(\infty) - X_c(L) = X_c(\infty) \left(\frac{\pi}{2L\xi_0} \right)^{1/\Delta(\infty)}. \quad (37)$$

Что касается сдвига индекса Δ , то имеет место оценка

$$\frac{\Delta(L)}{\Delta(\infty)} = \left(1 - \frac{\ln(1-\gamma)}{\ln(\gamma)} \right)^{-1}, \quad (38)$$

где параметр

$$\gamma = \left(\frac{\pi}{2L\xi_0} \right)^{1/\Delta(\infty)} = \frac{X_c(\infty) - X_c(L)}{X_c(\infty)} \quad (39)$$

определяет зависимость критического индекса от размера системы и является относительным сдвигом критического значения X_c пространственно-ограниченной системы.

При $\gamma = 0$ правая часть равенства (38) обращается в единицу, что соответствует пространственно-неограниченной системе, и является возрастающей функцией параметра γ . Последний, в свою очередь, растет по мере уменьшения толщины плоскопараллельного слоя. Таким образом, пространственное ограничение приводит к уменьшению критических параметров (таких, например, как температура) и увеличению критических индексов. Этот результат хорошо согласуется с существующими теоретическими и экспериментальными данными [8], [9]. Понятно, что приведенные выше соотношения справедливы только для малых сдвигов критических параметров. В этом случае пространственное ограничение рассматривается как поправка по отношению к пространственно-неограниченной системе. Кроме того, следует помнить: результат получен нами в предположении, что граничные условия для параметра порядка являются нулевыми. Это условие является существенным.

В заключение отметим, что предложенный выше метод может быть весьма полезен при исследовании пространственно-ограниченных жидких систем, поскольку он позволяет формализовать процедуру поиска основных термодинамических характеристик системы, таких, например, как корреляционные функции. В частности, он может быть применен при обобщении уже имеющихся результатов для однокомпонентных и двухкомпонентных систем, полученных в рамках альтернативных подходов.

Благодарности. Автор выражает признательность за гостеприимство университету города Саутгемптон, Королевскому Научному Обществу Великобритании за финансовую поддержку, а также профессору Тиму Слуцкину за полезные обсуждения.

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] *V. Privman.* Finite Size Scaling and Numerical Simulation of Statistical Systems. Singapore: World Scientific, 1990.
- [4] *N. B. Wilding.* J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 585.
- [5] *A. V. Chalyi, K. A. Chalyi, L. M. Chemenko, A. N. Vasil'ev.* Cond. Mat. Phys. 2000. V. 3. P. 335.
- [6] *Л. Г. Гречко, Л. Н. Заседка, И. П. Пинкевич, В. Ю. Решетняк.* Поверхность. 1993. № 3. С. 72.
- [7] *A. V. Chalyi.* Sov. Sci. Rev. A. Phys. 1992. V. 16. P. 1.
- [8] *А. З. Паташинский, В. Л. Покровский.* Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982.
- [9] *A. V. Chalyi.* J. Mol. Liquids. 1993. V. 58. P. 457.

Поступила в редакцию 7.V.2003 г.