Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

А. Н. Васильев, Корреляционные функции многокомпонентной жидкости в приближении аномальной размерности, *ТМФ*, 2007, том 153, номер 1, 124–129

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf6125>

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: 54.84.234.179

26 апреля 2023 г., 12:15:00

© 2007 г.

А. Н. Васильев*

КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ЖИДКОСТИ В ПРИБЛИЖЕНИИ АНОМАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ

Проанализированы особенности решений для парных корреляционных функций многокомпонентной жидкости, получаемых на основе уравнения Орнштейна–Цернике. В приближении аномальной размерности найдены выражения для парных корреляционных функций многокомпонентной пространственно неограниченной жидкости. Показано, что для системы, находящейся в близкой окрестности критического состояния, все парные корреляционные функции описываются выражением общего вида, аналогичным выражению для парной корреляционной функции однокомпонентной жидкости.

Ключевые слова: многокомпонентная система, корреляционная функция, критическое состояние, критический индекс, аномальная размерность.

1. ВВЕДЕНИЕ

Выражения для парных корреляционных функций многокомпонентной жидкой системы были получены ранее (см., например, работу [1]). Отмечалось, что эти выражения, будучи справедливыми в широкой окрестности критического состояния, не всегда могут применяться (или применяются с оговорками) в самом критическом состоянии. Дело в том, что использованное приближение Орнштейна–Цернике (ОЦ) справедливо лишь в линейном порядке ε -разложения, поскольку дает для парных корреляционных функций в критическом состоянии зависимость от расстояния r вида $1/r$, в то время как в соответствии со скейлинговой теорией (теория масштабной инвариантности) эта зависимость должна быть $1/r^{1+\eta}$, где критический индекс аномальной размерности $\eta \approx 0.034$ для трехмерных жидких систем [2]–[6]. Поэтому, несмотря на имеющиеся успехи, проблему вычисления парных корреляционных функций многокомпонентной жидкости, по-видимому, не следует считать утратившей актуальность. В этой статье решается задача о вычислении парных корреляционных функций многокомпонентной системы в приближении аномальной размерности, т.е. таких выражений для корреляционных функций, которые удовлетворяют положениям теории масштабной инвариантности.

*Киевский университет им. Т. Г. Шевченко, Киев, Украина.
E-mail: vasiliev@univ.kiev.ua

Теория ОЦ, в основе которой лежит одноименное интегральное уравнение

$$g(r) = f(r) + \int f(r_1)g(|\vec{r} - \vec{r}_1|) dV_1, \quad (1)$$

является точной. Проблема при вычислении парных корреляционных функций возникает из-за того, что одно уравнение связывает две априори неизвестные корреляционные функции: парную $g(r)$ и прямую $f(r)$. В большинстве случаев задача решается путем наложения дополнительных ограничений или связей между этими функциями. Например, для вычисления асимптотических выражений для парных корреляционных функций предполагается возможность разложения прямой корреляционной функции в ряд по волновому вектору в фурье-пространстве [7], [8]:

$$f(q) \approx C_0 - C_2 q^2, \quad (2)$$

где

$$C_n = \frac{1}{(n+1)!} \int f(r) r^n dV \quad (3)$$

суть пространственные моменты прямой корреляционной функции ($n = 0, 2$). В этом случае для парной корреляционной функции получаем

$$g(r) \sim \frac{e^{-\kappa r}}{r}, \quad (4)$$

где $\kappa^2 = (1 - C_0)/C_2$ определяет обратный квадрат радиуса корреляции. Это выражение дает в критической точке (когда $\kappa = 0$) для парной корреляционной функции асимптотику вида $1/r$. Последнее означает, что индекс аномальной размерности в таком приближении $\eta = 0$. К сожалению, пренебрегать индексом аномальной размерности можно не всегда. Таким образом, в самой критической точке приближение (2) может оказаться неприменимым (хотя оно и является корректным в широкой окрестности критического состояния). Причина связана с тем, что для широкого класса систем в критической точке отсутствует второй пространственный момент C_2 прямой корреляционной функции – соответствующий интеграл расходится. Поэтому для прямой корреляционной функции следует использовать более корректные приближения.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Для нахождения парных корреляционных функций многокомпонентной жидкости, описывающих критические корреляции, преобразуем исходное матричное уравнение ОЦ

$$\hat{g}(r) = \hat{f}(r) + \int \hat{f}(r_1) \hat{g}(|\vec{r} - \vec{r}_1|) dV_1, \quad (5)$$

где $\hat{g}(r)$ и $\hat{f}(r)$ суть матрицы парных и прямых корреляционных функций, путем замены

$$\hat{g}(r) = \hat{G}(r) - \hat{E}\delta(r), \quad (6)$$

где $\hat{E}$ – единичная матрица, а $\delta(r)$ – дельта-функция, к уравнению вида

$$\hat{G}(r) = \hat{E}\delta(r) + \int \hat{f}(r_1)\hat{G}(|\vec{r} - \vec{r}_1|) dV_1. \quad (7)$$

Сразу отметим, что с физической точки зрения преобразование (6) является практически тождественным, поскольку новые корреляционные функции отличаются от старых несущественным дельта-слагаемым.

Для фурье-образов парных корреляционных функций получаем

$$\hat{G}(q) = [1 - \hat{f}(q)]^{-1}. \quad (8)$$

Если известно приближение (или точное выражение) для прямой корреляционной функции $\hat{f}(q)$, можно вычислить парные корреляционные функции. Таким образом, задача сводится к тому, чтобы сначала сделать разумные приближения для $\hat{f}(q)$, а затем найти приближенные выражения для парных корреляционных функций с учетом выражения (8).

3. НАЧАЛЬНЫЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ

Выбор приближения для прямых корреляционных функций фактически однозначно определяет парные корреляционные функции. В использовавшемся ранее подходе для матриц прямых корреляционных функций в соответствии с двухмоментным приближением для индивидуальных прямых корреляционных функций полагалось

$$\hat{f}(q) \approx \hat{A} - \hat{B}q^2, \quad (9)$$

где через $\hat{A}$ и $\hat{B}$ обозначены матрицы пространственных моментов прямых корреляционных функций. Как отмечалось выше, непосредственно в критическом состоянии второй момент прямых корреляционных функций не всегда существует, что означает их неаналитичность. Очевидно, что для таких систем приближение (9) не применимо.

Многочисленные экспериментальные данные по критической опалесценции света и рентгеновскому рассеянию для простых (однокомпонентных и бинарных) жидких систем (см., например, монографию [4]) позволяют утверждать, что для малых волновых векторов q фурье-образ парной корреляционной функции имеет асимптоту $g(q) \sim q^{-2+\eta}$, где, как отмечалось выше, критический индекс $\eta \approx 0.034$ для трехмерных систем. Для однокомпонентной системы это соответствует прямой корреляционной функции вида

$$f(q) \approx C_0 - C_{(2-\eta)}q^{2-\eta}, \quad (10)$$

где аномальный пространственный момент второго порядка определяется как

$$C_{(2-\eta)} = \frac{1}{6} \int \phi(r)r^2 dV, \quad (11)$$

$$\phi(q) = (f(q) - C_0)q^\eta. \quad (12)$$

Действительно, в этом случае для парной корреляционной функции $G(r) = g(r) + \delta(r)$ получим

$$G(q) \sim \frac{1}{\xi^2 + q^{2-\eta}}, \quad (13)$$

где $\xi^2 = (1 - C_0)/C_{(2-\eta)}$. Отсюда при $\xi^2 = 0$ для парной корреляционной функции в полном соответствии с экспериментальными данными получаем $G(q) \sim q^{-2+\eta}$. После обратного преобразования Фурье имеем

$$G(r) \sim \frac{1}{r^{1+\eta}} \int_0^\infty \frac{z \sin z}{\xi^2 r^{2-\eta} + z^{2-\eta}} dz. \quad (14)$$

Оценки показывают, что для малых значений η (в том числе и $\eta = 0.034$) значение интеграла в выражении (14) отличается от такого же интеграла при $\eta = 0$ не более чем на несколько процентов. Поэтому вполне корректным является приближение

$$G(r) \sim \frac{e^{-\xi r}}{r^{1+\eta}}. \quad (15)$$

Это выражение дает правильную асимптотику в критической точке.

В приведенных выше рассуждениях потенциал межмолекулярного взаимодействия нигде явным образом не упоминается; единственным существенным ограничением является его короткодействующий характер. В рамках используемых приближений вся специфика межмолекулярного взаимодействия определяется пространственными моментами прямой корреляционной функции. Если многокомпонентная смесь состоит из компонентов, для которых короткодействующий характер взаимодействия остается справедливым, то для каждой из прямых корреляционных функций такой системы может быть использовано приближение, аналогичное приближению (10), но с разными значениями пространственных моментов. Обобщая такие выражения, можно в матричном виде записать

$$\hat{f}(q) \approx \hat{A} - \hat{C}q^{2-\eta}, \quad (16)$$

где $\hat{A}$, как и ранее, матрица нулевых пространственных моментов прямых корреляционных функций, а матрица $\hat{C}$ может быть определена как

$$\hat{C} = \frac{1}{6} \int \hat{\phi}(r) r^2 dV, \quad (17)$$

$$\hat{\phi}(q) = (\hat{f}(q) - \hat{A})q^\eta. \quad (18)$$

Тогда для парных корреляционных функций

$$\hat{G}(q) = [\hat{C}^{-1}(\hat{E} - \hat{A}) + \hat{E}q^{2-\eta}]^{-1} \hat{C}^{-1}. \quad (19)$$

Используя метод спектрального разложения обратной матрицы (см., например, работу [1]), получаем для матрицы парных корреляционных функций

$$\hat{G}(q) = \sum_{k=1}^N \frac{\hat{\alpha}_k}{q^{2-\eta} + \xi_k^2}, \quad (20)$$

где матрицы спектрального разложения имеют вид

$$\hat{\alpha}_k = \hat{C}^{-1} \prod_{i=1, i \neq k}^N \frac{\hat{E} \xi_i^2 - \hat{\Lambda}}{\xi_i^2 - \xi_k^2}, \quad (21)$$

ξ_k^2 являются собственными числами матрицы

$$\hat{\Lambda} = \hat{C}^{-1}(\hat{E} - \hat{A}), \quad (22)$$

а N – количество компонентов жидкости. После обратного фурье-преобразования с учетом означенных выше приближений при вычислении интегралов получаем

$$\hat{G}(r) = \frac{1}{4\pi r^{1+\eta}} \sum_{k=1}^N \hat{\alpha}_k e^{-\xi_k r}. \quad (23)$$

Данное выражение в граничном случае $\eta = 0$ совпадает с выражением для парных корреляционных функций в двухмоментном приближении [1]. Это очевидное следствие того факта, что для нулевого значения индекса аномальной размерности приближение (16) трансформируется в двухмоментное приближение.

4. КРИТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

Очевидно, что приближение системы к критическому состоянию с точки зрения полученных результатов подразумевает обращение в нуль по крайней мере одного из собственных чисел ξ_k^2 . Если это число обозначить как ξ^2 , для парных корреляционных функций многокомпонентной системы в близкой окрестности критического состояния можно записать

$$g_{ij}(r) \sim \frac{e^{-\xi r}}{r^{1+\eta}} \quad (24)$$

для всех $i, j = 1, 2, \dots, N$. Это выражение формально совпадает с выражением для парной корреляционной функции однокомпонентной системы. Принципиальное отличие состоит в способе определения радиуса корреляции $R_c = \xi^{-1}$. Для многокомпонентной системы эта величина существенно зависит от способа фиксации термодинамических переменных и направления подхода к критической гиперповерхности. Обычно зависимость радиуса корреляции от свободного термодинамического параметра рассматривают в скейлинговом виде, однако безотносительно к этому важен тот факт, что в близкой окрестности критического состояния система характеризуется единым радиусом корреляции. Аналогичный результат был получен при вычислении парных корреляционных функций многокомпонентной жидкости в приближении двух пространственных моментов для прямых корреляционных функций [1].

5. ВЫВОДЫ

Выше найдены парные корреляционные функции многокомпонентной жидкости. От выражений в двухмоментном приближении они отличаются ненулевым критическим индексом аномальной размерности. Такой результат с точки зрения положений теории масштабной инвариантности является более корректным. В этом случае

в критическом состоянии все парные корреляционные функции имеют асимптотику вида $1/r^{1+\eta}$. Общее решение для парных корреляционных функций многокомпонентной жидкости, очевидно, представляет собой сшивку решений для околокритической и критической областей. Отметим, что аналогичные результаты для однокомпонентных систем были получены в работе [9] на основе несколько иного подхода.

Список литературы

- [1] А. Н. Васильев, *ТМФ*, **135** (2003), 315.
- [2] Ш. Ма, *Современная теория критических явлений*, Мир, М., 1980.
- [3] Н. Е. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Clarendon Press, Oxford, 1971.
- [4] М. А. Анисимов, *Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах*, Наука, М., 1987.
- [5] А. З. Паташинский, В. Л. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов*, Наука, М., 1982.
- [6] J. L. Cardy (ed.), *Finite-Size Scaling*, Current Phys. Sources Comments, **2**, North-Holland, Amsterdam, 1988.
- [7] Д. Н. Зубарев, *Неравновесная статистическая термодинамика*, Наука, М., 1971.
- [8] А. Мюнстер, "Теория флуктуаций", *Термодинамика необратимых процессов*, ред. Д. Н. Зубарев, ИЛ, М., 1962, 36.
- [9] Г. А. Мартынов, *УФН*, **169** (1999), 595.

Поступила в редакцию 03.11.2006,
после доработки 25.01.2007