ISSN 1330–0008
CODEN FIZAE4

NON-UNIFORM LIQUID IN EXTERNAL FIELD

L. A. BULAVIN, D. A. GAVRUSHENKO and V. M. SYSOEV

Department of Physics, Sub-Department of Molecular Physics,
Taras Shevchenko Kiev University, 6 Glushkova St., Kiev 252127, Ukraine

Received 27 November 1996

UDC 532, 536.71

PACS 02.30.Sa, 05.70.Ce, 64.60.Fr

To calculate the density profile of a liquid in an external field, it is necessary to consider the density as a functional of the system's chemical potential, i.e. the correlation effects must be investigated. On the basis of a statistical-mechanical calculation, the authors obtained an expansion of the liquid density into a series of moments of correlation functions of different orders. The expression for the liquid density profile was obtained as a sum of local and correlation terms. The correlation term has been calculated within the Ornstein-Zernike approximation in the vicinity of the critical point. It is shown that this term decreases the total variation of density by about 10%.

НЕОДНОРОДНАЯ ЖИДКОСТЬ ВО ВНЕШНЕМ ПОЛЕ

При расчете профиля плотности жидкости во внешнем поле необходимо рассматривать плотность как функционал химического потенциала, т.е. проводить последовательный учет корреляционных еффектов. На основании проведенного строгого статистико-механического расчета авторы получили разложение плотности жидкости в ряд по моментам кореляционных функций различных порядков. Для профиля плотности жидкости получено выражение в виде суммы локального и корреляционного слагаемых. Рассчитан корреляционный вклад в профиль плотности жидкости в окресности критической точки в приближении Орнштейна-Цернике. Показано, что он приводит к уменьшению суммарного изменения плотности на величину порядка 10%.

1. Введение

Обычно для вычисления профиля плотности жидкости в присуствии внешнего поля $u(\vec{r})$, где $\vec{r}$-пространственная координата, пользуются выражением [1]

$$\mu_0 - \mu(\vec{r}) = u(\vec{r}) \tag{1}$$

где $\mu(\vec{r})$-химический потенциал системы во внешнем поле, μ_0-химический потенциал системы в отсуствии поля. Расчет профиля плотности жидкости во внешнем поле в этом случае проводят на основании (1), полагая $\mu(\vec{r})$ функцией плотности $n(\vec{r})$ во внешнем поле: $\mu = \mu(n(\vec{r}))$, где зависимость $\mu(n)$ соответствует уравнению состояния однородной системы. Однако в существенно неоднородной системе, а также вблизи критической точки соотношение (1) не является точным. При использовании (1) возникают трудности, связанные с необходимостью последовательного учета корреляционных эффектов. Такая ситуация связана с тем, что в общем случае $n(\vec{r})$ является функционалом $\mu(\vec{r})$ [2].

2. Профилы плотности жидкости

Для нахождения профиля плотности жидкости $n(\vec{r})$ в присутствии внешнего поля разложим функционал $n[u(\vec{r})]$ в функциональный ряд Тейлора [3]

$$\begin{aligned} n(\vec{r}) - n = & \int\limits_v \left.\frac{\delta n(\vec{r})}{\delta\beta u(\vec{r})}\right|_{\beta u=0} \beta u(\vec{r}_1)\mathrm{d}\vec{r}_1 + \\ & + \frac{1}{2!}\int\limits_v\int\limits_v \left.\frac{\delta^2 n(\vec{r})}{\delta\beta u(\vec{r}_1)\delta\beta u(r_2)}\right|_{\beta u=0} \beta u(\vec{r}_1)\beta u(r_2)\mathrm{d}\vec{r}_1\mathrm{d}\vec{r}_2 + \dots \end{aligned} \tag{2}$$

где $\beta = (kT)^{-1}$, k-постоянная Больцмана, T-температура, n-плотность жидкости в отсутствии поля, V-объем системы. Ряд сходится в силу ограниченности интеграла $\int\limits_v |\beta u(\vec{r})|\mathrm{d}\vec{r}$ (см., например, Реф. 4).

Известно, что функциональные производные $(\delta^s n(\vec{r}))/(\delta\beta u(\vec{r}_1)\dots\delta\beta u(\vec{r}_s))$ представляют собой приведенные корреляционные функции (КФ) флуктуаций плотности (обычные КФ с учетом δ-образных особенностеы) [5]:

$$\left.\frac{\delta^s n(\vec{r})}{\delta\beta u(\vec{r}_1)\dots\delta\beta u(\vec{r}_s)}\right|_{\beta u=0} = \hat{F}_{s+1}(\vec{r},\vec{r}_1,\dots,\vec{r}_s) \tag{3}$$

где $\hat{F}_{s+1}(\vec{r},\vec{r}_1,\dots,\vec{r}_s)$ – приведенная КФ $(s+1)$-го порядка однородной системы. Например,

$$\frac{1}{n^2}\hat{F}_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = -h_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2) - \frac{1}{n}\delta(\vec{r}_1-\vec{r}_2) \tag{4}$$

где $h_s(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\dots,\vec{r}_s)$–КФ s-го порядка однородной системы, а $\delta(\vec{r}_1-\vec{r}_2)$-трехмерная δ-функция Дирака.

Очевидно, что ряд (2) можно переписать в виде

$$\begin{aligned}
n(\vec{r})-n &= \beta u(\vec{r})\int\limits_v \hat{F}_2(\vec{r},\vec{r}_1)\mathrm{d}\vec{r}_1 + \int\limits_v \hat{F}_2(\vec{r},\vec{r}_1)[\beta u(\vec{r}_1)-\beta u(\vec{r})]\mathrm{d}\vec{r}_1 + \\
&+ \frac{(\beta u(\vec{r}))^2}{2!}\int\limits_v\int\limits_v \hat{F}_3(\vec{r},\vec{r}_1,\vec{r}_2)\mathrm{d}\vec{r}_1\mathrm{d}\vec{r}_2 + \\
&+ \beta u(\vec{r})\int\limits_v\int\limits_v F_3(\vec{r},\vec{r}_1,\vec{r}_2)[\beta u(\vec{r}_1)-\beta u(\vec{r})]\mathrm{d}\vec{r}_1\mathrm{d}\vec{r}_2 + \\
&+ \frac{1}{2!}\int\limits_v\int\limits_v \hat{F}_3(\vec{r},\vec{r}_1,\vec{r}_2)[\beta u(\vec{r}_1)-\beta u(\vec{r})]\,[\beta u(\vec{r}_2)-\beta u(\vec{r})]\mathrm{d}\vec{r}_1\mathrm{d}\vec{r}_2 + \dots
\end{aligned} \tag{1}$$

где учтена симметричность приведенной корреляционной функции однородной системы относительно перестановки их аргументов.

Если отсуммировать в (5) слагаемые, содержащие только нулевые моменты КФ (локальное приближение), получим

$$n(\vec{r}) - n = \sum_s \frac{1}{s!}[\beta u(\vec{r})]^s F_s^0 \tag{6}$$

где $F_s^0 = \int\limits_v \dots \int\limits_v \hat{F}_{s+1}(\vec{r},\vec{r}_1,\dots,\vec{r}_s)\mathrm{d}\vec{r}_1\dots\mathrm{d}\vec{r}_s$-пространственный момент нулевого порядка.

Легко показать, что

$$F_s^0 = \frac{(-1)^s}{\beta^s}\frac{\partial^s n}{\partial\mu^s}. \tag{7}$$

Действительно, хорошо известно, что при включении постоянного в пространстве поля $u(r) = u_0 = const.$ химический потенциал системы изменяется на величину $\Delta\mu = -u_0$ [1] (отметим, что, строго говоря, в поле зависящем от $\vec{r}$ это не так [6]). В этом случае ряд (6) перепишется в тривиальном виде:

$$\Delta n = n(\mu + \Delta\mu) - n(\mu) = \sum_s \frac{(-1)^s}{s!} F_s^0 [\beta\Delta\mu]^s. \tag{8}$$

Таким образом, величины F_s^0 являются коэффициентами разложения Δn в ряд Тейлора по степеням $\Delta\mu$. В частном случае, например,

$$F_1^0 \equiv \int_v \hat{F}_2(\vec{r},\vec{r}_1)\mathrm{d}\vec{r}_1 = -n^2 \int_v \left(h_2(\vec{r},\vec{r}_1) + \frac{1}{n}(\vec{r}-\vec{r}_1)\right)\mathrm{d}\vec{r}_1 = -\frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial n}{\partial\mu}\right)_T \tag{9}$$

(так называемая флуктуационная теорема).

Таким образом, частичное суммирование ряда по нулевым моментам приводит к локальному приближению для плотности

$$\Delta n_{\mathrm{loc}} = n(\mu(\vec{r})) - n. \tag{10}$$

Оставшиеся члены представляют корреляционный вклад в профиль плотности $\Delta n_{\mathrm{cor}}(\vec{r})$:

$$\begin{aligned}
&\Delta n_{\mathrm{cor}}(\vec{r}) = \int_v \hat{F}_2(\vec{r},\vec{r}_1)[\beta u(\vec{r}_1) - \beta u(\vec{r})]\mathrm{d}\vec{r}_1 + \\
&\beta u(\vec{r}) \int_v \int_v F_3(\vec{r},\vec{r}_1,\vec{r}_2)[\beta u(\vec{r}_1) - \beta u(\vec{r})]\mathrm{d}\vec{r}_1\mathrm{d}\vec{r}_2 + \\
&+\frac{1}{2!}\int_v \int_v \hat{F}_3(\vec{r},\vec{r}_1,\vec{r}_2)[\beta u(\vec{r}_1) - \beta u(\vec{r})]\,[\beta u(\vec{r}_2) - \beta u(\vec{r})]\mathrm{d}\vec{r}_1\mathrm{d}\vec{r}_2 + \ldots
\end{aligned} \tag{11}$$

С целью оценки $\Delta n_{\mathrm{cor}}(\vec{r})$ рассмотрим вклад от первого слагаемого корреляционной добавки (11), т.е. член $-n^2 \int_v h(\vec{r},\vec{r}_1)[\Delta\beta u(r_1) - \Delta\beta u(\vec{r})]\mathrm{d}\vec{r}_1$, для случая, когда система представляет собой бесконечный плоскопараллельный слой высотой $2L$, а система координат выбрана таким образом, что ось $0z$ направлена перпендикулярно ограничивающим стенкам. Пусть система находится во внешнем гравитационном поле, тогда $u(\vec{r}) = -m_0 g z$, где g-ускорение свободного падения, m_0-масса одной молекулы. Корреляционную функцию в окрестности критической точки выберем в виде КФ Орнштейна-Цернике [7]:

$$h_2(\vec{r}_2,\vec{r}_2) = A\frac{\exp(-(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)/R_c)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \tag{12}$$

где $A = \left(4\pi\beta R_c^2 n^2 (\partial\mu/\partial n)_T\right)^{-1}$, R_c-радиус корреляции системы.

В этом случае для корреляционного вклада после интегрирования получим

$$\Delta n_{\mathrm{cor}}(\vec{r}) = -g m_0 \left(\frac{\partial n}{\partial \mu}\right)_T \left\{(L+R_c)\cdot \mathrm{sh}\frac{z}{R_c} - z\cdot \mathrm{ch}\frac{z}{R_c}\right\}\cdot \exp\left(-\frac{L}{R_c}\right), \qquad (13)$$

где производная $(\partial n/\partial\mu)_T$ определяется уравнением состояния системы.

При приближении к критической точке по изотерме скейлинговое уравнение состояния имеет вид [8]:

$$\mu(n(\vec{r})) - \mu_c = b_1 \left|\frac{n(\vec{r})-n}{n}\right|^{\delta} \cdot \mathrm{sign}(n(\vec{r})-n), \qquad (14)$$

где мы положили $n = n_c$, т.е. плотность заполнения системы равна критической.

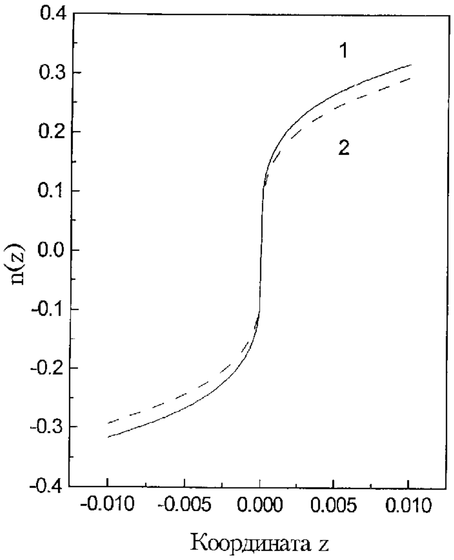
Таким образом, на критической изотерме для локального и кореляционного вклада получаем выражения:

$$\begin{aligned} \Delta n_{\mathrm{loc}}(z) &= \left(\frac{m_0 g}{b_1}\right)^{1/\delta} n\,|z|^{1/\delta}\cdot \mathrm{sign}\,(z) \\ \Delta n_{\mathrm{cor}}(z) &= -\frac{1}{\delta}\Delta n_{\mathrm{loc}}(\vec{r})\cdot\left\{(L+R_c)\cdot \mathrm{sh}\frac{z}{R_c} - z\cdot \mathrm{ch}\frac{z}{R_c}\right\}\cdot \exp\left(-\frac{L}{R_c}\right). \end{aligned} \qquad (15)$$

На Рис. 1 показана зависимость $\Delta n(z)$ и $\Delta n_{\mathrm{loc}}(z)$ для системы с высотой $L = 10^{-3}$ м и радиусом корреляции $R_c = 10^{-3}$ м, а на Рис. 2 – зависимость величины $\eta = (\Delta n_{\mathrm{loc}} + \Delta n_{\mathrm{cor}})/\Delta n_{\mathrm{loc}}$ от L/R_c. Как видно из последнего рисунка, при малых значениях L корреляционный вклад приводит к уменьшению суммарного гравитационного эффекта на 10%, с ростом же L вклад корреляционного слагаемого в профиль плотности постепенно уменьшается. Кроме того, анализ выражения (13) свидетельствует о том, что при стремлении размеров системы к нулю корреляционный вклад также исчезает, что является проявлением вырождения системы при уменьшении ее объема (размерность системы d скачком изменяется од $d = 3$ до $d = 2$).

3. Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о том, что вдали от критической точки возможно использование выражения (1) с большой степенью точности. При приближении же к критической точки роль $\Delta\mu_{\mathrm{cor}}$ возрастает, и необходимо пользоваться выражением (11), учитывая все большее число поправочных членов. В самой же критической точке применение выражения (11) вызывает сомнения.



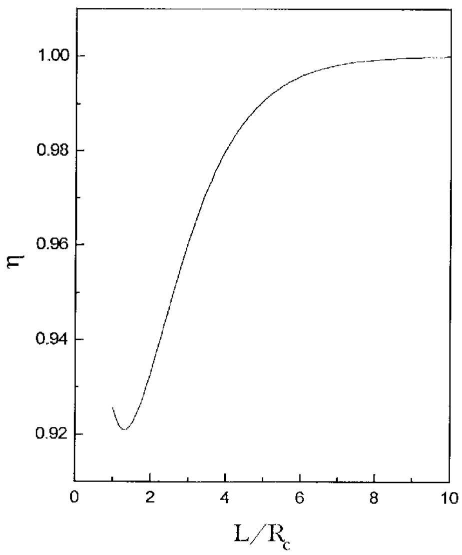


Рис. 1. Вычисление зависимости а) $\Delta n_{loc}(z)$ и б) $\Delta n_{cor}(z)$ от z для системы $L = 10^{-3}$ м и $R = 10^{-3}$ м.

Рис. 2. Зависимости $\eta = (\Delta n_{loc}(z) + \Delta n_{cor}(z))/\Delta n_{loc}(z)$ от L/R (вправо).

Полученные результаты должны быть использованы при экспериментальном исследовании уравнения состояния в непосредственной близости к критической точке (особенно это касается амплитуд масштабных законов), а также добавок к асимптотическим законам теории масштабных преобразований.

Признательность

Данная работа была выполнена при поддержке Международной Соросовской программы поддержки образования в сфере точных наук *(ISSEP), грант No PSU062025.*

References

1) A. von Münster, *Chemische Thermodynamik*, Akademic-Verlag, Berlin, 1969;

2) H. T. Davis, *Statistical Mechanics of Phases, Interfaces and Thin Films*, Verlag Chemie, Weinheim, 1996;

3) G. S. Rushbrooke, *Equilibrium Theories of Liquid State in Physics of Simple Liquids*. Edited by H. N. V. Temperley, J. S. Rowlinson and G. S. Rushbrooke, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1968;

4) P. Levi, *Problèmes concrets d'analyse fonctionnelle*, Paris, 1951;

5) G. Stell, *Correlation Fluctuations and Their Generating Functionals: General Relations with Application to the Theory of Fluids*, Phase Trans. and Crit. Phenomena **50** (1976) 205-258;

6) J. L. Lebowitz and J. K. Percus, J. Math. Phys. **4** (1963) 116;

7) L. D. Landau and E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik*, Vol VII Akademie-Verlag, Berlin, 1989;

8) R. Griffiths, Phys. Rev. **158** (1976) 176.

NEHOMOGENA TEKUĆINA U VANJSKOM POLJU

Za proračun profila gustoće tekućine u vanjskom polju potrebno je promatrati gustoću kao funkcional kemijskog potencijala, tj. mora se istražiti utjecaj korelacija. Na osnovi detaljnog statističko-mehaničkog razmatranja, autori su izračunali razvoj gustoće tekućine po momentima korelacijskih funkcija različitih redova. Izraz za profil gustoće tekućine može se pokazati kao zbroj lokalnih i korelacijskih članova. Korelacijski član izračunat je u Ornstein–Zernike-ovoj aproksimaciji u okolini kritične točke. Pokazano je da on doprinosi smanjenju ukupne promjene gustoće.