ДОПОВІДІ
НАЦІОНАЛЬНОЇ
АКАДЕМІЇ НАУК
УКРАЇНИ

1 • 2008

ФІЗИКА

УДК 512

© **2008**

Академік НАН України **Л. А. Булавін, Д. А. Гаврюшенко, В. М. Сисоєв**

Розрахунок просторового розподілу концентрації бінарної суміші в зовнішньому полі

The liquid lattice model has been examined to calculate a binary solution component concentration. The external field potential expansion in a functional Taylor series has been constructed to obtain the expansion in direct correlation functions of all orders. The quantitative criteria for the expression to be applied have been indicated. The expansion of the binary solution concentration in a functional Taylor series has been obtained to gain an expansion in correlation functions of all orders. A solution of the differential equation for a plane-parallel pore with an exponential wall potential has been obtained.

Важливим результатом розвитку статистичної фізики є можливість дати кількісний опис бінарного розчину однорідної рідини. Але очевидно, що будь-яка реальна система завжди є неоднорідною. Традиційні методи опису властивостей неоднорідної системи полягають в розбитті її на досить тонкі шари і записі відповідних термодинамічних потенціалів системи як суми термодинамічних потенціалів цих шарів [1]. Базуючись на цьому підході, для хімічного потенціалу однокомпонентної системи $\mu(\vec{r})$ у зовнішньому полі можна одержати відому формулу [2]

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

де μ_0 — хімічний потенціал системи у відсутності зовнішнього поля.

Дж. Лебовицем та Дж. Перкусом показано [3], що при врахуванні нелокальних властивостей вираз (1) необхідно записувати у вигляді

$$u(\vec{r}) = \mu_0 - \mu(\vec{r}) + a\nabla^2 n(\vec{r}). \tag{2}$$

Для того щоб дати термодинамічну теорію, яка описує поведінку однокомпонентної неоднорідної системи, раніше нами був запропонований підхід, що базується на обчисленні внеску від кожного шару в гамільтоніан системи [4]. В цьому випадку замість виразів (1) та (2) можна записати

$$u(\vec{r}) = \mu_0 - \mu(\vec{r}) + \Delta\mu_{\text{cor}}(\vec{r}), \tag{3}$$

де $\Delta\mu_{\text{cor}}$ — внесок від кореляційних ефектів [5].

Метою даної роботи є узагальнення запропонованого в [5] формалізму на випадок двокомпонентної системи.

Для опису поведінки неоднорідного бінарного флюїду в обмеженій системі застосуємо гратчасту модель рідини, в рамках якої молекули знаходяться у вузлах гратки, причому загальне число частинок N збігається з кількістю вузлів гратки N'.

Для зручності розіб'ємо об'єм системи на M шарів товщиною l, нормальних до зовнішньої сили. Гамільтоніан такої системи запишемо у вигляді

$$H = H_0' + \sum_{i=1}^{M} (N_A^i u_A^i + N_B^i u_B^i), \tag{4}$$

де H_0' — частина гамільтоніану, яка описує міжчастинкову взаємодію; N_A^i та N_B^i — кількість частинок сорту "A" і "B" та u_B^i — потенціальна енергія частинок у зовнішньому полі. Введемо концентрацію компоненту "B" в i-му шарі x_i:

$$x_i = \frac{N_B^i}{N^i}, \tag{5}$$

де $N^i = N/M$. В цьому випадку вираз (4) можна подати у вигляді

$$H = H_0 + \sum_i u_{BA}^i x_i, \tag{6}$$

де $H_0 = H_0' + \sum\limits_{i=1}^{M} N_i u_A^i$, $u_{BA}^i = (u_B^i - u_A^i)/N_i$.

Для спрощення далі розглядатимемо систему з кубічною решіткою, у якій вздовж осі $0z$ діє зовнішнє поле $u(z)$, крім того, система в цьому напрямку обмежена ($z \in [-L, L]$). В цьому випадку вираз (6) набуває вигляду

$$H = H_0 + \sum_i u_{BA}^i x_i, \tag{7}$$

де $u_{BA}^i = (u_B^i - u_A^i)/N_l$, $N_l = N \cdot (2L/l) - \text{const}$.

Для подальшого описання системи введемо кореляційну функцію s-го порядку "концентрація-концентрація" $F_s(z, z_1, z_2, \ldots, z_{s-1})$

$$F_s(z, z_1, \ldots, z_{s-1}) = \left. \frac{\delta^{s-1} x(z)}{\delta(\beta u_{BA}(z_1)) \cdots \delta(\beta u_{BA}(z_{s-1}))} \right|_{u_{BA}(z_1)=0,\ldots,u_{BA}(z_{s-1})=0} \tag{8}$$

і пряму кореляційну функцію s-го порядку $C_s(z, z_1, \ldots, z_{s-1})$

$$C_s(z, z_1, \ldots, z_{s-1}) = \left. \frac{\delta^{s-1}(\beta u_{BA}(z))}{\delta x(z_1) \cdots \delta x(z_{s-1})} \right|_{x(z_1)=x^0(z_1),\ldots,x(z_{s-1})=x^0(z_{s-1})}. \tag{9}$$

Розкладемо потенціал зовнішнього поля у функціональний ряд Тейлора:

$$\beta u_{BA}(z) = \int_{-L}^{L} dz_1 \left. \frac{\delta(\beta u_{BA}(z))}{\delta x(z_1)} \right|_{x(z_1)=x^0(z_1)} \Delta x(z_1) +$$

$$+ \frac{1}{2!} \int_{-L}^{L} dz_1 \int_{-L}^{L} dz_2 \left. \frac{\delta^2(\beta u_{BA}(z))}{\delta x(z_1) \delta x(z_2)} \right|_{x(z_1)=x^0(z_1), x(z_2)=x^0(z_2)} \Delta x(z_1) \Delta x(z_2) + \cdots . \tag{10}$$

З урахуванням виразу (9) одержуємо

$$\beta u_{BA}(z) = \int\limits_{-L}^{L} dz_1 C_2(z, z_1)\Delta x(z_1) + \frac{1}{2!}\int\limits_{-L}^{L} dz_1 \int\limits_{-L}^{L} dz_2 C_3(z, z_1, z_2)\Delta x(z_1)\Delta x(z_2) + \cdots . \quad (11)$$

Застосовуючи розвинуту в [6] процедуру, для $u_{BA}(z)$ у випадку плавної зміни $\Delta x(z)$ далеко від критичної точки отримаємо вираз, аналогічний (3):

$$u_{BA}(z) = \mu_0 - \mu(z) + \Delta\mu_{\rm cor}(z), \quad (12)$$

де $\Delta\mu_{\rm cor}$ — внесок в різницю хімічних потенціалів від кореляційних ефектів

$$\beta\Delta\mu_{\rm cor}(z) = \frac{1}{2}\frac{d^2\Delta x(z)}{dz^2}\int\limits_{-L}^{L} dz_1 C_2(z, z_1)(z_1 - z)^2 +$$

$$+ \frac{1}{2}\left(\frac{d\Delta x(z)}{dz}\right)^2 \int\limits_{-L}^{L} dz_1 \int\limits_{-L}^{L} dz_2 C_3(z, z_1, z_2)(z_1 - z)(z_2 - z) +$$

$$+ \frac{d\Delta x(z)}{dz}\left[\int\limits_{-L}^{L} dz_1 C_2(z, z_1)(z_1 - z) + \Delta x(z)\int\limits_{-L}^{L} dz_1 \int\limits_{-L}^{L} dz_2 C_3(z, z_1, z_2)(z_1 - z)\right] + \cdots . \quad (13)$$

Одержані результати свідчать про те, що формулу (1) можна застосовувати виключно для описання розподілу концентрації неоднорідних бінарних систем лише у випадку наявності зовнішніх полів далеко від критичної точки. Але при наближенні до критичної точки роль кореляційних доданків зростає, і тому необхідно користуватися виразом (13).

Як було зазначено у [4, 5], розклад потенціалу зовнішнього поля в ряд за густиною призводить до необхідності розв'язувати диференційне рівняння. Тому природним виявляється побудова розкладу концентрації $x(z)$ у функціональний ряд Тейлора за величиною $\beta u_{BA}(z)$:

$$x(z) - x = \int\limits_{-L}^{L} dz_1 \frac{\delta x(z)}{\delta\beta u_{BA}(z_1)}\bigg|_{\beta u_{BA}=0} \beta u_{BA}(z_1) +$$

$$+ \frac{1}{2!}\int\limits_{-L}^{L} dz_1 \int\limits_{-L}^{L} dz_2 \frac{\delta^2 x(\vec{r})}{\delta\beta u_{BA}(z_1)\delta\beta u_{BA}(z_2)}\bigg|_{\beta u_{BA}=0} \beta u(z_1)\beta u(z_2) + \cdots . \quad (14)$$

Часткове підсумовування доданків, що містять лише нульові моменти $F_s(z, z_1, \ldots, z_{s-1})$, призводить до локального наближення для концентрації:

$$x_{\rm loc}(z) = x(\mu(z)) - x. \quad (15)$$

Доданки, що залишились, описують кореляційний внесок у профіль концентрації $x_{\rm cor}(z)$. Таким чином, вираз (14) можна записати у вигляді

$$x(z) = x_{\rm loc}(z) + x_{\rm cor}(z). \quad (16)$$

Легко бачити, що врахування у виразі (16) виключно локального доданку $x_{\mathrm{loc}}(z)$ можливо лише у випадку, коли зміна зовнішнього поля на відстанях порядку "дії" $F_s(z, z_1, \ldots, z_{s-1})$ мала, тобто коли система знаходиться далеко від критичних точок (наведені кореляційні функції короткодіючі), і градієнти зовнішнього поля малі.

1. *Монстер А.* Химическая термодинамика. – Москва: Мир, 1971. – 296 с.
2. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. – Москва: Наука, 1964. – 587 с.
3. *Lebowitz J. L., Percus J. K.* Statistical thermodynamics of nonuniform fluids // J. Math. Phys. – 1963. – **4 (1)**. – P. 116–123.
4. *Булавин Л. А, Гаврюшенко Д. А., Сысоев В. М.* Химический потенциал системы во внешнем поле // Доп. НАН України. – 1997. – № 2. – С. 79–83.
5. *Булавин Л. А, Гаврюшенко Д. А., Сысоев В. М.* Плотность неоднородной жидкости во внешнем поле // Там само. – 1997. – № 7. – С. 111–114.
6. *Булавин Л. А, Гаврюшенко Д. А., Сысоев В. М.* Профиль плотности флюида в плоскопараллельной поре с неидеальными стенками в гравитационном поле // Журн. физ. химии. – 2004. – **78**. – С. 2039. – 2042.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 18.05.2007

УДК 535.36

© 2008

Д. В. Петров

Применение Sh-матриц в задачах рассеяния света

(Представлено академиком НАН Украины Л.Н. Литвиненко)

A modification of the method of T-matrices with the use of the so-called Sh-matrices is proposed and applied to solving the problem of light scattering by an elongated spheroid.

Современные задачи рассеяния электромагнитных волн часто решаются с помощью метода T-матриц [1–4]. В принципе этот метод может применяться для изучения рассеяния объектами произвольной формы. Однако для частиц таких форм расчеты довольно сложны и требуют больших затрат компьютерного времени на оценку двойного интеграла по поверхности рассеивающей частицы [3], поэтому нахождение аналитических выражений для вычисления элементов T-матриц — очень важная задача. Аналитические выражения для элементов T-матрицы получены в работе [4] для сферического рассеивателя. Наш подход дает возможность получать аналитические решения для более сложных форм, что серьезно упрощает вычисления и позволяет производить эффективное усреднение рассеивающих свойств ансамбля частиц как по размерному параметру $X = 2\pi r/\lambda$ (здесь r — некий характерный размер частицы, λ — длина волны падающего света), так и по показателю преломления m_0.