

ИНТЕГРАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ПОЛЯРНОЙ ЖИДКОСТИ

The closed system of two nonlinear integral equations for reduced distribution functions is derived from the infinite chain of integral equations when the three-particle mean potential is put equal to zero. One- and two-particle distribution functions for hard core dipole system are evaluated as the solution of this system of equations.

Под полярной жидкостью в данной работе понимается совокупность частиц, являющихся линейными жесткими диполями. Взаимодействие между ними можно описать, например, с помощью потенциала Штокмайера с леннард-джонсовской короткодействующей частью и дальнедействующей частью, определяемой диполь-дипольным взаимодействием:

$$\Phi' = \frac{\mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{d}_2 r^2 - 3(\mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{d}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5}, \quad (1)$$

где \mathbf{d}_1 и \mathbf{d}_2 – дипольные моменты частиц, а \mathbf{r} – вектор, соединяющий их центры масс. Такое взаимодействие вносит специфические особенности (по сравнению с простой жидкостью) в статистическое описание системы, связанные, в первую очередь, с его неизотропным характером и, следовательно, наличием большего числа степеней свободы у каждой частицы. Воспользуемся здесь, с учетом сказанного, подходом, предложенным ранее для систем с центральным взаимодействием в работе [1].

Будем рассматривать систему из N тождественных частиц в объеме V . Функции распределения групп из s частиц f_s ($s = 1, 2, \dots$) определяются интегрированием конфигурационной части гиббсовского распределения по координатам остальных $N - s$ частиц:

$$f_s(1, \dots, s) = \int_{\Gamma} d(s+1) \dots \int_{\Gamma} dN \exp(-\beta U_N). \quad (2)$$

Здесь U_N – потенциальная энергия системы:

$$U_N = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \Phi(i, j), \quad (3)$$

$\Phi(i, j) = \Phi(j, i)$ – потенциал межчастичного взаимодействия; $\beta = 1/k_B T$, k_B – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; $\Gamma = V\Omega$, Ω – объем в пространстве угловых переменных; наборы координат обозначены целыми числами.

Из определения (2) следует, что функции соседних порядков связаны между собой интегральным соотношением

$$f_s(1, \dots, s) = \int_{\Gamma} d(s+1) f_{s+1}(1, \dots, s, s+1), \quad (4)$$

которое будет положено в основу дальнейшего построения вместе с выражением для конфигурационного интеграла:

$$Q_N = \int_{\Gamma} d1 \dots \int_{\Gamma} dN \exp(-\beta U_N) = \int_{\Gamma} d1 f_1(1). \quad (5)$$

Функции распределения f_s с учетом вида потенциальной энергии U_N можно записать в иной форме

$$f_s(1, \dots, s) = \exp(-\beta U_s) \times \int_{\Gamma} d(s+1) \dots \int_{\Gamma} dN \exp \left[-\beta \sum_{j=s+1}^N \sum_{i=1}^{j-1} \Phi(i, j) \right], \quad (6)$$

что позволяет выразить их через другие функции φ_s , имеющие смысл потенциалов средних сил и определяемые соотношениями

$$\exp[-\beta \varphi_s(1, \dots, s)] = Q^{-(N-s)} \int_{\Gamma} d(s+1) \dots \int_{\Gamma} dN \exp \left[-\beta \sum_{j=s+1}^N \sum_{i=1}^{j-1} \Phi(i, j) \right], \quad (7)$$

Q – некоторый параметр, имеющий размерность объема. Из (6) и (7) следует, что

$$f_s(1, \dots, s) = Q^{N-s} \exp \left\{ -\beta [U_s + \varphi_s(1, \dots, s)] \right\}, \quad (8)$$

и это позволяет записать (4) в виде

$$\exp[-\varphi_s(1, \dots, s)] = Q^{-1} \int_{\Gamma} dk \exp \left\{ -\sum_{n=1}^s \Phi(n, k) - \varphi_{s+1}(1, \dots, s, k) \right\} \quad (9)$$

Для сокращения записи здесь и в дальнейшем используются безразмерные потенциалы, полученные умножением размерных величин на β .

В случае $s = 1$ $U_1 = 0$ и, следовательно,

$$f_1(1) = Q^{N-1} \exp[-\varphi_1(1)], \quad (10)$$

что при подстановке в (5) дает

$$Q_N = Q^{N-1} \int_{\Gamma} d1 \exp[-\varphi_1(1)],$$

поэтому в качестве Q следует выбрать входящий сюда интеграл, т. е.

$$Q = \int_{\Gamma} d1 \exp[-\varphi_1(1)] \quad (11)$$

и тогда

$$Q_N = Q^N = \left\{ \int_{\Gamma} d1 \exp[-\varphi_1(1)] \right\}^N. \quad (12)$$

Для получения работающих соотношений необходимо осуществить процедуру замыкания цепочки уравнений (4) или (9). По многим соображениям это лучше делать на уровне (9). Как показано в [1], можно ввести разложение потенциалов средних сил на неприводимые части вида

$$\varphi_s(1, \dots, s) = \sum_{n=1}^s \sum_{1 \leq i_1 < \dots < i_n \leq s} \frac{N-s}{N-n} \omega_n(i_1, \dots, i_n), \quad (13)$$

$$\omega_1(i_1) \equiv \varphi_1(i_1).$$

Такое представление позволяет выполнить систематическую процедуру получения замкнутых уравнений отбрасыванием величин ω соответствующих порядков. В первом приближении можно положить $\omega_s = 0$ для $s > 2$. Тогда система (9) превратится в два уравнения:

$$\exp[-\varphi_1(1)] = \frac{1}{Q_{\Gamma}} \int d2 \exp[-\Phi(1,2) - \omega_2(1,2)] \times \exp\left[-\frac{N-2}{N-1}(\varphi_1(1) + \varphi_1(2))\right], \quad (14)$$

$$\exp\left[-\frac{N-2}{N-1}(\varphi_1(1) + \varphi_1(1)) - \omega_2(1,2)\right] = \frac{1}{Q_{\Gamma}} \int d3 \exp\{-\Phi(1,3) - \Phi(2,3) - \frac{N-3}{N-1}[\varphi_1(1) + \varphi_1(2) + \varphi_1(3)] - \frac{N-3}{N-2}[\omega_2(1,2) + \omega_2(1,3) + \omega_2(2,3)]\}. \quad (15)$$

После сокращения общих множителей будем иметь

$$\exp\left[-\frac{\varphi_1(1)}{N-1}\right] = \frac{1}{Q_{\Gamma}} \int d2 \exp[-\Phi(1,2) - \omega_2(1,2) - (N-2)(N-1)^{-1}\varphi_1(2)], \quad (16)$$

$$\exp\left[-\frac{\varphi_1(1) + \varphi_1(2)}{N-1} - \frac{\omega_2(1,2)}{N-2}\right] = \frac{1}{Q_{\Gamma}} \int d3 \exp\left[-\Phi(1,3) - \Phi(2,3) - \frac{N-3}{N-1}\varphi_1(3) - \frac{N-3}{N-2}(\omega_2(1,3) + \omega_2(2,3))\right]. \quad (17)$$

Теперь нужно перейти к пределу $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ при конечном значении $\rho = v^{-1} = N/V$. При этом следует учесть, что система является однородной, но не изотропной вследствие нецентрального взаимодействия между диполями. Поэтому одночастичный потенциал средних сил, определяющий унарную функцию распределения, может зависеть от ориентации диполя, но не от его положения в пространстве. Тогда в (11) можно выполнить интегрирование по пространственным переменным, что даст объем системы, и поэтому

$$Q = V \int_{\Omega} d\Omega \exp[-\varphi_1(\Omega)] = Vq. \quad (18)$$

Поскольку двухчастичные величины в правой части (16) должны стремиться к нулю на больших расстояниях, подынтегральное выражение необходимо регуляризовать путем вычитания единицы из экспоненциальной функции:

$$\begin{aligned} \exp\left[-\frac{\varphi_1(\Omega_1)}{N-1}\right] &= \\ &= \frac{1}{Vq} \int d2 \exp\left[-\frac{N-2}{N-1}\varphi_1(\Omega_2)\right] \times \\ &\times \{\exp[-\Phi(1,2) - \omega_2(1,2)] - 1 + 1\} = \\ &= \frac{1}{Vq} \int d2 \exp\left[-\frac{N-2}{N-1}\varphi_1(\Omega_2)\right] h(1,2) + \\ &+ \frac{1}{Vq} \int d2 \exp\left[-\frac{N-2}{N-1}\varphi_1(\Omega_2)\right]. \end{aligned} \quad (19)$$

Здесь введено обозначение

$$h(1,2) = \exp[-\Phi(1,2) - \omega_2(1,2)] - 1. \quad (20)$$

Разложив теперь в ряд экспоненты, содержащие показатели $O(N^{-1})$, и устремив $N \rightarrow \infty$, получим

$$\begin{aligned} -\varphi_1(\Omega_1) &= \frac{\rho}{q} \int d2 \exp[-\varphi_1(\Omega_2)] h(1,2) + \\ &+ \frac{1}{q} \int_{\Omega} d\Omega_2 \varphi_1(\Omega_2) \exp[-\varphi_1(\Omega_2)]. \end{aligned} \quad (21)$$

Структура последнего выражения с учетом определения (18) позволяет осуществить перенормировку одночастичного потенциала средних сил добавлением к нему константы, стоящей в правой части

$$\varphi_1(\Omega_1) + \frac{1}{q} \int_{\Omega} d\Omega_2 \varphi_1(\Omega_2) \exp[-\varphi_1(\Omega_2)] \rightarrow \varphi_1(\Omega_1),$$

в результате чего уравнение (21) примет вид

$$\varphi_1(\Omega_1) = -\frac{\rho}{q} \int d2 \exp[-\varphi_1(\Omega_2)] h(1,2). \quad (22)$$

Интегрирование по пространственным переменным здесь ведется в бесконечных пределах.

Проведем теперь аналогичные выкладки в уравнении (17). Выделим в его правой части не зависящие от N множители и выполним регуляризацию:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{Vq} \int_{\Gamma} d3 \exp[-\varphi_1(\Omega_3)] \exp\left[\frac{\omega_2(1,3) + \omega_2(2,3)}{N-2}\right] \times \\ & \times \exp\left[\frac{2\varphi_1(\Omega_3)}{N-1}\right] \{[h(1,3)+1][h(2,3)+1]-1+1\} = \\ & = \frac{1}{Vq} \int_{\Gamma} d3 \exp[-\varphi_1(\Omega_3)] [h(1,3)h(2,3) + h(1,3) + \\ & + h(2,3)] + \frac{1}{Vq} \int_{\Gamma} d3 \exp[-\varphi_1(\Omega_3)] \left[1 + \frac{2\varphi_1(\Omega_3)}{N-1} + \right. \\ & \left. + \frac{\omega_2(1,3) + \omega_2(2,3)}{N-2} + \dots\right]. \end{aligned} \quad (23)$$

Первое слагаемое в последнем интеграле, как видно из (18), равно единице, второе является величиной $O(N^{-1})$:

$$\begin{aligned} & \frac{2}{Vq(N-1)} \int_{\Gamma} d3 \varphi_1(\Omega_3) \exp[-\varphi_1(\Omega_3)] = \\ & = \frac{2}{q(N-1)} \int_{\Omega} d\Omega_3 \varphi_1(\Omega_3) \exp[-\varphi_1(\Omega_3)]. \end{aligned} \quad (24)$$

Все остальные слагаемые в этом интеграле представляют собой величины более высокого порядка малости. Поэтому после предельного перехода в (17) будем иметь

$$\begin{aligned} & -\varphi_1(\Omega_1) - \varphi_1(\Omega_2) - \omega_2(1,2) = \\ & = \frac{\rho}{q} \int d3 \exp[-\varphi_1(\Omega_3)] h(1,3)h(2,3) + \\ & + \frac{\rho}{q} \int d3 \exp[-\varphi_1(\Omega_3)] h(1,3) + \\ & + \frac{\rho}{q} \int d3 \exp[-\varphi_1(\Omega_3)] h(2,3) + \\ & + \frac{2}{q} \int_{\Omega} d\Omega_3 \varphi_1(\Omega_3) \exp[-\varphi_1(\Omega_3)]. \end{aligned} \quad (25)$$

Как видно из этого выражения, здесь тоже возможна перенормировка одночастичных потенциалов, аналогичная той, которая была выполнена ранее; формально это достигается отбрасыванием последнего слагаемого в правой части (25). Учет (22) приводит к уничтожению одночастичных потенциалов в левой и соответствующих интегралов в правой частях уравнения (25), так что окончательно оно приобретает следующий вид:

$$\omega_2(1,2) = -\frac{\rho}{q} \int d3 \exp[-\varphi_1(\Omega_3)] h(1,3)h(2,3). \quad (26)$$

Таким образом, получена замкнутая система двух нелинейных интегральных уравнений (22) и (26), решение которой позволит исследовать как структурные, так и термодинамические характеристики полярной жидкости.

Литература

Белов В. В. Новые интегральные уравнения для простых жидкостей // ДАН БССР, 1988. — Т. 32, № 2. — С. 116–119.