

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В ЯДЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

УДК 532.782

СИНГЛЕТНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ОДНОЧАСТИЧНОЙ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ ЖИДКОСТЕЙ

© 2024 г. Ю. В. Аграфонов^а, *, И. С. Петрушин^а, И. В. Безлер^а, Д. В. Халаимов^а

^аИркутский государственный университет, Иркутск, 664003 Россия

*E-mail: agrafonov@physdep.isu.ru

Поступила в редакцию 23.06.2023 г.

После доработки 04.07.2023 г.

Принята к публикации 10.07.2023 г.

Получено аналитическое решение линейного интегрального уравнения Фредгольма второго рода для одночастичной функции распределения жидкости вблизи твердой молекулярно-гладкой поверхности. Одночастичная функция распределения описывает изменение локальной плотности на всем удалении частиц от поверхности. Решение получено в частном случае молекулярной системы твердых сфер. Ядро и правая часть уравнения Фредгольма вычисляется в приближении Перкус–Йефика. Взаимодействие частиц с поверхностью рассматривается как упругие столкновения.

Ключевые слова: локальная плотность жидкости, частичные функции распределения, синглетные уравнения, уравнение Фредгольма

DOI: 10.56304/S2079562923010025

ВВЕДЕНИЕ

Метод интегральных уравнений для молекулярных жидкостей основан на решении системы уравнений для для одночастичной и двухчастичной функций распределения: уравнения Орнштейна–Цернике, для которых необходимо задать условие замыкания между прямой и парной корреляционной функцией. Для объемных (пространственно-однородных, изотропных) жидкостей одночастичная функция распределения тождественно равна единице и поэтому достаточно ограничиться решением уравнения для двухчастичной функции распределения, зависящей от расстояния между центрами произвольной пары частиц, что позволяет по заданным потенциалам молекулярного взаимодействия, температуре и плотности рассчитать термодинамические характеристики и микроструктуру (ближний порядок). В некоторых частных случаях уравнение для двухчастичной функции распределения имеет аналитическое решение.

Для пространственно-неоднородных систем (граничные слои жидкостей) одночастичная функция распределения зависит от удаления частицы от поверхности, а двухчастичная – как от расстояния между центрами частиц, так и от удаления каждой из них от поверхности. Решения такой сложной системы уравнений для функций от многих переменных, требует больших вычислительных ресурсов даже для простейшей молекулярной системы твердых сфер. Поэтому, как правило, систе-

му уравнений упрощают: двухчастичную функцию распределения заменяется ее граничным значением вдали от поверхности – так называемое синглетное приближение. В результате получается нелинейное интегральное уравнение только для одночастичной функции, численное решение которого требует уже меньше вычислительных ресурсов по сравнению с исходной системой уравнений. Однако получить аналитическое решение ни в одном из частных случаев до сих пор не удается.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Статистическая физика термодинамически-равновесных жидкостей базируется на эргодической гипотезе, согласно которой средние значения макроскопических величин равны их средним значениям по ансамблю Гиббса. Их непосредственное вычисление осуществляется решением цепочки уравнений БГКИ (Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона) для частичных функций распределения [1]

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} F_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s) + \frac{1}{kT} \frac{\partial u(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s)}{\partial \mathbf{r}_1} F_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s) + \\ + \frac{n}{kT} \int \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{s+1}|)}{\partial \mathbf{r}_1} F_{s+1}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s, \mathbf{r}_{s+1}) d\mathbf{r}_{s+1} = 0, \end{aligned} \quad (1)$$

где полная энергия группы s частиц равна

$$u(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s) = \sum_{1 \leq i \leq s} \Phi(r_i) + \sum_{1 \leq i < j \leq s} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|).$$

Заданными параметрами являются потенциальная энергия частицы во внешнем поле $\Phi(r_i)$, энергия межмолекулярного взаимодействия $\Phi(|r_i - r_j|)$, температура T и численная плотность n , где σ — характерный размер молекулы. Численная плотность изменяется в пределах $0 \leq n = \frac{N}{V} \sigma^3 \leq \approx 1$, что соответствует изменению концентрации от идеального газа до плотной жидкости. Для систем, межмолекулярное взаимодействие в которых задано парными потенциалами, наиболее важными являются одночастичная $F_1 = F_1(r_1) = \exp(-\Phi_1/kT + \omega_1)$ и двухчастичная $F_2 = F_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \exp(-\Phi_{12}/kT + \omega_{12})$ функций распределения. Знание этих функций позволяет вычислить структурные и термодинамические характеристики вещества. Последовательным исключением старших функций распределения из цепочки, уравнения ББГКИ преобразуются к соотношению Орнштейна—Цернике (ОЦ) [2, 3] для одночастичной F_1 и двухчастичной F_{12} функций распределения

$$\begin{aligned} \omega_1 &= n \int F_2 C_{12}^{(1)} d(2) + \mu, \\ h_{12} &= C_{12}^{(2)} + n \int F_3 C_{13}^{(2)} h_{23} d(3) \end{aligned} \quad (2)$$

в которое входят парная $h_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = F_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) - 1$ и прямые $C_{ij}^{(k)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ корреляционные функции. В свою очередь, прямые корреляционные функции выражаются через бесконечные функциональные ряды $M_{ij}^{(1)}, M_{ij}^{(2)}$, каждый член которых зависит от парной корреляционной функции $h_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$

$$\begin{aligned} C_{ij}^{(1)} &= h_{ij} - \omega_{ij} - \frac{1}{2} h_{ij}(\omega_{ij} + M_{ij}^{(1)}), \\ C_{ij}^{(2)} &= h_{ij} - \omega_{ij} + M_{ij}^{(2)}. \end{aligned} \quad (3)$$

При решении конкретных задач в этих рядах оставляют только те слагаемые, которые поддаются суммированию, а остальные не учитываются. В результате получается связь между прямой и парной корреляционной функцией (замыкание). Это сводит соотношение ОЦ к приближенным нелинейным интегральным уравнениям, которые решаются численно. Наиболее известными из них являются гиперцепное (ГПЦ), Перкус—Йефика (ПЙ), Роджерса—Янга (РЯ), Мартынова—Саркисова (МС) [2–5].

Важное значение имеют пространственно-однородные изотропные среды (объемные жидкости в отсутствии внешних полей и вдали от ограничивающих поверхностей). В этом случае $F_1 = 1$ и уравнение для одночастичной функции распре-

деления сводится к определению избыточного химического потенциала μ . Второе уравнение в (2) определяет парную корреляционную функцию $h_{12}(r_{12})$, зависящую от расстояния между центрами двух частиц $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. Все структурные и термодинамические величины вычисляются только через функцию $h_{12}(r_{12})$. Для вычисления последней существуют хорошо разработанные численные методы. Отметим, что для системы твердых тел экспоненциальная нелинейность в уравнении Перкус—Йефика экспоненциальная нелинейность сменяется более слабой кубичной нелинейностью, т.е. становится значительно слабее. Тем самым оказывается возможным получить аналитическое решение для функции $C_{12}^{(2)}(r_{12})$ [6], что является несомненным достоинством. Однако недостатком приближения ПЙ является то, что оно имеет решение для физически нереализуемых плотностей, превышающих плотность плотной упаковки. Для других замыканий аналитическое решение нелинейных интегральных уравнений не существует. Основным вывод по результатам численных расчетов сводится к тому, что любое из перечисленных замыканий дает лучшие результаты по сравнению с другими, в зависимости от вида потенциала межмолекулярного взаимодействия, температуры и плотности [4].

В частности, для потенциала твердых сфер наиболее точным является замыкание Мартынова—Саркисова. Широкое распространение получило замыкание Роджерса—Янга [5], которое получается из линейной комбинацией замыканий ГПЦ и ПЙ таким образом, чтобы удовлетворять условию термодинамического согласования по уравнению состояния и сжимаемости. Таким образом, на данный момент нет однозначных физических критериев, позволяющих отдать предпочтение какому-либо приближению (замыканию). Оценка погрешности решения приближенных нелинейных уравнений проводится сравнением с данными численного эксперимента (Монте Карло или молекулярная динамика), являющимися эталоном точности.

В случае пространственно-неоднородных систем (молекулярная система вблизи твердой поверхности) для вычисления микроструктуры вещества и его термодинамических параметров необходимо знать обе функции распределения — одночастичную F_1 и двухчастичную F_{12} . Функция F_1 зависит только от одной переменной z_1 — удаления частицы от поверхности. Однако функция F_{12} теперь зависит от трех переменных — расстояния между центрами частиц r_{12} и удаления каждой из них от поверхности — z_1, z_2 . В синглетном при-

ближении полагают, что F_{12} зависит только от переменной r_{12} и система уравнений (2) распадается на два независимых уравнения. Второе уравнение системы решается численно для пространственно-однородной системы (граничное условие для F_{12}) и определяет парную корреляционную функцию $h_{12}(r_{12})$. Первое уравнение системы в зависимости от замыканий между прямой и парной корреляционной функции, приводит к нелинейным интегральным уравнениям для одночастичной функции распределения $F_1(z_1)$. Обзор численных решений различных синглетных уравнений приведен в работах [7–9]. Отметим, что аналитическое решение уравнения для одночастичной функции распределения возможно лишь для частных случаев, например для одномерной и двумерной задачи [10].

МОДИФИЦИРОВАННОЕ СИНГЛЕТНОЕ УРАВНЕНИЕ

В трехмерном случае для молекулярной системы, граничащей с твердой поверхностью, аналитическое решение получить не удастся. В подобной ситуации возникло предположение учитывать бесконечный ряд неприводимых диаграмм в уравнении ОЦ так, чтобы они взаимно компенсировали друг друга и в результате получалось линейное уравнение. Такая идея была реализована в наших работах [11, 12]. Мы рассматривали взаимодействие молекул жидкости с твердой поверхностью посредством упругих столкновений. В этом случае уравнение для $F_1(z_1)$ описывает локальную структуру жидкости в верхнем полупространстве $z_1 > 0$; нижнее полупространство $z_1 < 0$ недоступно для движения молекул (z_1 – нормаль к поверхности). В результате было получено модифицированное синглетное уравнение для одночастичной функции распределения $F_1(z_1) = \exp(\omega_1(z_1))$, записанное в форме линейного интегрального уравнения Фредгольма второго рода

$$\begin{aligned} f(z_1) - 12\eta \int_0^\infty dz_2 f(z_2) \int_{|z_{12}|}^\infty r_{12} dr_{12} C_{12}^{(1,0)}(r_{12}) = \\ = -12\eta \int_{z_1}^\infty dz_{12} \int_{z_{12}}^\infty r_{12} dr_{12} C_{12}^{(1,0)}(r_{12}), \end{aligned} \quad (4)$$

где мы обозначили $f(z_1) = F_1(z_1) - 1$, $\eta = \pi n/6$. Рассмотрим аналитическое решение уравнения (4) в приближении Перкус–Йевики для прямой корреляционной функции

$$C_{12}^{(1,0)}(r_{12}) = -\theta(1 - r_{12})(\alpha + \beta r_{12} + \gamma r_{12}^3), \quad (5)$$

где $\theta(1 - r_{12})$ – функция Хевисайда. Параметры α , β , γ определены следующим образом

$$\begin{aligned} \alpha = (2\eta + 1)^2 / (\eta - 1)^4, \quad \beta = -3\eta(2 + \eta)^2 / 2(\eta - 1)^4, \\ \gamma = \eta(2\eta + 1)^2 / 2(\eta - 1)^4. \end{aligned} \quad (6)$$

Непосредственным вычислением убеждаемся, что внутренние интегралы в левой и правой частях (4) равны

$$\int_z^\infty r_{12} dr_{12} C_{12}^{(1,0)}(r_{12}) = -\theta(1 - z)\Psi(z), \quad (7)$$

$$\Psi(z) = \Psi(0) + \frac{\Psi^{(2)}(0)}{2!} z^2 + \frac{\Psi^{(3)}(0)}{3!} z^3 + \frac{\Psi^{(5)}(0)}{5!} z^5, \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \Psi(0) = \frac{\alpha}{2} + \frac{\beta}{3} + \frac{\gamma}{5}, \quad \Psi^{(2)}(0) = -\alpha, \\ \Psi^{(3)}(0) = -2\beta, \quad \Psi^{(5)}(0) = -24\gamma. \end{aligned} \quad (9)$$

Соответственно область определения функции $f(z_1)$ разбивается на два интервала

$$\begin{aligned} f(z_1) = -12\eta \int_0^{1+z_1} dz_2 f(z_2) \Psi(|z_1 - z_2|) + \\ + 12\eta \int_{z_1}^1 dz_2 \Psi(z_2), \end{aligned} \quad (10)$$

$$f(z_1) = -12\eta \int_{z_1-1}^{z_1+1} dz_2 f(z_2) \Psi(|z_1 - z_2|) \quad z_1 \geq 1. \quad (11)$$

Из (10), (11) следует, что функция $f(z_1)$ непрерывна в точке $z_1 = 1$. Дифференцируя (10), (11) по переменной z_1 убеждаемся, что первая производная $f^{(1)}(z_1)$ также непрерывна в точке $z_1 = 1$. Заметим, что при дифференцировании (11) удобно под знаком интеграла сделать замену переменных, что приводит для производной $f^{(1)}(z_1)$ к уравнению следующего вида

$$f^{(1)}(z_1) = -12\eta \int_{z_1-1}^{z_1+1} dz_2 f(z_2) \Psi^{(1)}(|z_1 - z_2|) \quad z_1 \geq 1. \quad (12)$$

Таким образом, совместное решение уравнений (10), (12) удовлетворяет условию непрерывности функции $f(z_1)$ и ее первой производной $f^{(1)}(z_1)$ в точке $z_1 = 1$ и позволяет найти решение на всем интервале $0 \leq z_1 < \infty$.

Решение однородного интегро-дифференциального уравнения (12) представим в виде

$$f(z_1) = \exp(-k_1 z_1) [A \sin k_2 z_1 + B \cos k_2 z_1]. \quad (13)$$

Подстановка (13) в (12) приводит системе двух трансцендентных уравнений для определения волновых чисел k_1, k_2

$$\begin{aligned} k_1 &= 24\eta \int_0^1 dt \Psi^{(1)}(t) \operatorname{sh} k_1 t \cos k_2 t, \\ k_2 &= 24\eta \int_0^1 dt \Psi^{(1)}(t) \operatorname{ch} k_1 t \sin k_2 t. \end{aligned} \quad (14)$$

Таким образом, решение носит осциллирующий и затухающий характер. Волновые числа k_1, k_2 определяют декремент затухания и период осцилляций. Оставшиеся неизвестными амплитуды A, B находятся из условия непрерывности функции и ее первой производной в точке $z_1 = 1$.

Решение неоднородного уравнения (10) определяется видом правой части, которая является полином шестой степени по переменной z_1 . Соответственно решение неоднородного уравнения, с учетом непрерывности функции и ее первой производной в точке $z_1 = 1$ представляем в виде полинома по степеням $(1 - z_1)^{(m)}$

$$f(z_1) = \sum_{m=0}^6 (-1)^m \frac{f^{(m)}(1)}{m!} (1 - z_1)^{(m)} \quad z_1 \leq 1. \quad (15)$$

Подстановка (15) в (10) приводит к системе линейных алгебраических уравнений для определения коэффициентов $f^{(m)}(1)$, вычислив которые полностью определяем решение однородного уравнения (12)

$$\begin{aligned} f(z_1) &= e^{-k_1(z_1-1)} \left[(f^{(1)}(1) + k_1 f(1)) \frac{\sin k_2(z_1 - 1)}{k_2} + \right. \\ &\quad \left. + f(1) \cos k_2(z_1 - 1) \right] \quad z_1 \geq 1. \end{aligned} \quad (16)$$

Таким образом, формулы (15), (16) полностью определяют функцию $f(z_1)$ на всем интервале $0 \leq z_1 < \infty$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрена молекулярная система в контакте с твердой молекулярно-гладкой поверхностью. Модифицированное синглетное уравнение для одночастичной функции распределения жидкости записано в форме линейного интегрального уравнения Фредгольма второго рода. Взаимодействие молекул друг с другом и с поверхностью рассматривается как упругие столкновения. Ре-

шение в квадратурах получено для частного случая системы твердых сфер, когда ядро и правая часть уравнения вычисляется в приближении Перкус–Йевики. Решение имеет осциллирующий и затухающий характер, что свидетельствует о сложной структуре приповерхностного слоя жидкости. Получены выражения для декремента затухания и периодов осцилляций. Численное значение для $f(z_1)$ на основе формулы (16) позволит вычислить такие структурные и термодинамические характеристики как локальная плотность, адсорбция и поверхностное натяжение. Для других замыканий между прямой $C_{12}(r_{12})$ и парной корреляционной функцией $h_{12}(r_{12})$, решение модифицированного синглетного уравнения (4) необходимо решать численно. Так как прямая корреляционная функция $C_{12}(r_{12})$ носит короткодействующий характер, то вывод о сложной структуре приповерхностного слоя, скорее всего не изменится.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны Фомину Ю.Д., Рыжову В.Н. и участникам 13-го Всероссийского семинара “Физико-химия поверхностных явлений” в ИФХЭ РАН им. Фрумкина за полезные обсуждения и дискуссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. *Саркисов Г.Н.* // Успехи физических наук. 2002. Т. 172 (6). С. 647–669.
2. *Martynov G.A.* Fundamental theory of liquids; method of distribution functions. Bristol: 1992. Bristol: Adam Hilger.
3. *Vompe A.G., Martynov G.A.* // J. Chem. Physics. 1997. V. 106 (14). P. 6095–6101.
4. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. Статистическое введение. 1978. Москва: Мир.
5. *Rogers F.J., Young D.A.* // Physical Review A. 1984. V. 30 (2). P. 999–1007.
6. *Wertheim M.S.* // Phys. Rev. Letters. 1963. V. 10 (8). P. 321–323.
7. *Tikhonov D.A. et al.* // J. Mol. Liq. 1999. V. 82 (1–2). P. 3.
8. *Agrafonov Y., Petrushin I.* // Phys. Proc. 2015. V. 71. P. 364.
9. *Agrafonov Y., Petrushin I.* // J. Phys. Conf. Ser. 2016. V. 747 (1). P. 012024.
10. *He Y., Rice S.A., Xu X.* // J. Chem. Phys. 2016. V. 145 (23). P. 234508.
11. *Аграфонов Ю.В., Петрушин И.С.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. (7). С. 951.
12. *Agrafonov Y., Petrushin I.* // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 1847. P. 012035.

Singlet Equations for One-Particle Distribution Function of Surface Layers in Liquids**Yu. V. Agrafov^{1, *}, I. S. Petrushin¹, I. V. Bezler¹, and D. V. Khalaimov¹**¹*Irkutsk State University, Irkutsk, 664003 Russia***e-mail: agrafov@physdep.isu.ru*

Received June 23, 2023; revised July 4, 2023; accepted July 10, 2023

Abstract—An analytical solution of the Fredholm linear integral equation of the second kind for a single-particle distribution function of a liquid near a solid molecular-smooth surface is obtained. The one-particle distribution function describes the change in the local density over the entire distance of the particles from the surface. The solution is obtained in the special case of a molecular system of solid spheres. The kernel and the right-hand side of the Fredholm equation are calculated in the Percus–Yevick approximation. The interaction of particles with the surface is considered as elastic collisions.

Keywords: local fluid density, partial distribution functions, singlet equations, Fredholm equation