

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В ЯДЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

УДК 532.782

НЕЛОКАЛЬНЫЕ ЭФФЕКТЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ГРАНИЧНЫХ СЛОЯХ ЖИДКОСТЕЙ

© 2025 г. Ю. В. Аграфонов^а, *, И. С. Петрушин^а, И. В. Безлер^а, Д. В. Халаимов^а, Р. Ю. Леонтьев^а

^аИркутский государственный университет, Иркутск, 664003 Россия

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

Поступила в редакцию 10.05.2024 г.

После доработки 15.05.2024 г.

Принята к публикации 24.05.2024 г.

Рассмотрена молекулярная система твердых сфер, граничащих с твердой идеально гладкой поверхностью. Взаимодействие частиц с поверхностью задается потенциалом твердых сфер. Одночастичная функция распределения, задающая локальную плотность, находится решением интегрального уравнения Фредгольма второго рода. Ядро и правая часть уравнения Фредгольма вычисляется аналитически в приближении Перкус–Йефика. Получено аналитическое решение модифицированного синглетного уравнения с учетом нелокальных взаимодействий.

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

DOI: 10.56304/S2079562924060022

ВВЕДЕНИЕ

Классическая статистическая теория жидкостей базируется на интегральных уравнениях Орнштейна–Цернике для одночастичной и парной функций распределения. В свою очередь, ядра этих уравнений являются нелокальными бридж-функционалами от парной функции распределения, что обусловлено изменением плотности в окрестности произвольным образом выделенных двух частиц, т.е. эквивалентно учету нелокальных взаимодействий. Особенно такие эффекты существенны при описании кристаллизации или стекловании жидкостей. Непосредственное решение таких уравнений является практически невозможной задачей, так как нелокальные бридж-функционалы являются бесконечными функциональными рядами неприводимых диаграмм, каждая из которых не сводится к выражениям типа свертки. В настоящее время факторизация таких диаграмм проводится либо их заменой простыми аналитическими выражениями, либо разложением в медленно сходящиеся ряды по степеням плотности [1–5]. В результате получают приближенные интегральные уравнения, в которых нелокальными взаимодействиями не учитываются. Наиболее известными из них являются гиперцепное, Перкус–Йефика и Мартынова–Саркисова.

Таким образом, в литературе отсутствуют сведения о решении уравнений Орнштейна–Цернике с непосредственным вычислением неприводимых диаграмм. Нами рассматривается более простой

метод решения уравнений Орнштейна–Цернике для одночастичной функции распределения жидкости вблизи твердой поверхности. Вместо вычисления каждой диаграммы в отдельности, мы предлагаем записать сумму их бесконечного ряда в виде линейного интегрального уравнения, допускающего в некоторых случаях аналитическое решение. Такой подход важен для изучения физико-химических аспектов на границах межфазных разделов твердое тело–жидкость, жидкость–насыщенный пар.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В методе частичных функций распределения статистической физики термодинамически-равновесных жидкостей все структурные и термодинамические характеристики вычисляются через одночастичную $F_1 = F_1(r_1) = \exp(-\Phi_1/kT + \omega_1)$ и двухчастичную $F_2 = F_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \exp(-\Phi_{12}/kT + \omega_{12})$ функции распределения. Заданными величинами являются потенциальная энергия частиц во внешнем поле $\Phi(r_i)$, энергия их межмолекулярного взаимодействия $\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ и температура T . Опосредованное взаимодействие через окружающую среду задается перенормированными потенциалами ω_1 и ω_{12} , которые находятся из соотношения Орнштейна–Цернике (ОЦ) [1–4]

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

для парной $h_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = F(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) - 1$ и прямой $C_{ij}^{(k)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ корреляционной функции. В уравнения (2) входит численная плотность $n = \frac{N}{V} \sigma$, где σ — характерный размер молекулы. Численная плотность изменяется в пределах $0 \leq n \leq 1$, что соответствует изменению концентрации от идеального газа до плотной жидкости. В свою очередь, прямые корреляционные функции $C_{ij}^{(k)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ выражаются через бесконечные функциональные ряды неприводимых диаграмм $B_{ij}^{(1)}, B_{ij}^{(2)}$,

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

здесь $B_{ij}^{(1)}(r_{ij}), B_{ij}^{(2)}(r_{ij})$ — бридж-функционалы (бесконечные функциональные ряды неприводимых диаграмм)

$$\begin{aligned}B_{ij}^{(1)}(r_{ij}) &= \frac{1}{3} B_{ij}^{(2)}(r_{ij}) + \frac{1}{6} \text{ (диаграмма)} - \frac{1}{12} \text{ (диаграмма)} \\ B_{ij}^{(2)}(r_{ij}) &= \frac{1}{2} \text{ (диаграмма)} + \text{ (диаграмма)} + \\ &+ \text{ (диаграмма)} + \text{ (диаграмма)} + \frac{1}{2} \text{ (диаграмма)} \dots\end{aligned}\quad (3)$$

Каждая диаграмма является многомерным интегралом. Линии соответствуют парным корреляционным функциям $h_{ij}(r_{ij})$. Черные точки означают умножение на nG_i с интегрированием по соответствующей координате $d\mathbf{r}_i$. Светлые точки соответствуют аргументам r_{ij} . Таким образом, значения бридж-функционалов зависят не только от аргумента r_{ij} , но и от распределения плотности в окрестности точек $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$, что эквивалентно учету нелокальных взаимодействий.

Непосредственное решение уравнений (1–3) является практически невозможной задачей, так как нелокальные бридж-функционалы не являются выражениями типа свертки. Поэтому, как отмечалось выше, бридж-функционалы заменяют бридж функциями. В этом случае приближенные уравнения имеют простой вид для объемных жидкостей в отсутствии внешних полей и вдали от ограничивающих поверхностей. В силу сферической симметрии системы имеем $F_1 = 1$ и первое из уравнений (1) определяет избыточный химический потенциал μ . Второе уравнение в (1) определяет парную корреляционную функцию $h_{12}(r_{12})$,

которая зависит только от расстояния между центрами двух частиц $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ и вычисляется решением какого-либо приближенного интегрального уравнения. Соответственно, структурные и термодинамические величины определяются функцией $h_{12}(r_{12})$, для вычисления которой разработаны эффективные численные методы [6]. Исключением является аналитическое решение функции $C_{12}^{(2)}(r_{12})$ для молекулярной системы твердых сфер в приближении Перкус—Йевики [7].

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 так называемом синглетном приближении $F_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ заменяют ее граничным значением вдали от поверхности $F_{12}(r_{12})$. Тем самым второе уравнение системы (1) определяет парную корреляционную функцию $h_{12}(r_{12})$ пространственно-однородной жидкости. Ядро первого уравнения системы также вычисляется через функцию $h_{12}(r_{12})$. В зависимости от замыканий между прямой и парной корреляционной функцией получаются различные нелинейные интегральные уравнения для одночастичной функции распределения $F_1(z_1)$. Обзор численных решений синглетных уравнений приведен в работе [6].

МОДИФИЦИРОВАННОЕ СИНГЛЕТНОЕ УРАВНЕНИЕ

Для молекулярной системы, взаимодействующей с твердой поверхностью посредством упругих, уравнение для одночастичной функции $F_1(z_1) = \exp(\omega_1(z_1))$ описывает изменение локальной плотности в верхнем полупространстве $z_1 > 0$; нижнее полупространство $z_1 < 0$ недоступно для движения молекул (z_1 — нормаль к поверхности). В наших работах [8–11] было предложено модифицировать синглетное уравнение. Второе уравнение системы (1) решается также, как и в синглетном уравнении. Однако в первом ее уравнении (1) мы теперь учитываем все диаграммы бесконечного ряда. Таким образом, полагаем

$$F_1(z_2) C_{12}^{(1)}(r_{12}, z_1, z_{12}) = C_{12}^{(2,0)}(r_{12}) + S_{12}^{(1)}(r_{12}, z_1, z_{12}), \quad (4)$$

где прямая корреляционная функция $C_{12}^{(2,0)}(r_{12})$ соответствует пространственно-однородной жидко-

сти, а функция $S_{12}^{(1)}(r_{12}, z_1, z_{12})$ учитывает вклад всех неприводимых диаграмм. Подстановка (4) в уравнения ОЦ с последующим интегрированием в цилиндрической системе координат и предположением, что для всех значений z_1 справедлива аппроксимация $\omega_1(z_1) \rightarrow e^{\omega_1} - 1$, приводит к уравнениям

$$(e^{\omega_1(z_1)} - 1) - 2\pi n \int_0^\infty dz_2 (e^{\omega_1(z_2)} - 1) \int_{|z_{12}|}^\infty r_{12} dr_{12} C_{12}^{(2,0)}(r_{12}) =$$

$$= -2\pi n \int_{z_1}^\infty dz_{12} \int_{z_{12}}^\infty r_{12} dr_{12} C_{12}^{(2,0)}(r_{12}), \quad (5)$$

$$2\pi n \int_0^\infty dz_2 (e^{\omega_1(z_2)} - 1) \int_{|z_{12}|}^\infty r_{12} dr_{12} S_{12}^{(1)}(r_{12}, z_1, z_{12}) -$$

$$- 2\pi n \int_{z_1}^\infty dz_{12} \int_{z_{12}}^\infty r_{12} dr_{12} S_{12}^{(1)}(r_{12}) = \omega_1(z_1) - (e^{\omega_1(z_1)} - 1). \quad (6)$$

Уравнение (5) является линейным интегральным уравнением Фредгольма второго рода

$$f(z_1) - 12\eta \int_0^\infty dz_2 f(z_2) \int_{|z_{12}|}^\infty r_{12} dr_{12} C_{12}^{(2,0)}(r_{12}) =$$

$$= -12\eta \int_{z_1}^\infty dz_{12} \int_{z_{12}}^\infty r_{12} dr_{12} C_{12}^{(2,0)}(r_{12}), \quad (7)$$

где мы обозначили $f(z_1) = (e^{\omega_1(z_1)} - 1)$, $\eta = \pi n/6$. Уравнение (5) имеет аналитическое решение в приближении Перкус–Йевики для прямой корреляционной функции

$$C_{12}^{(2,0)}(r_{12}) = -\theta(1 - r_{12})(\alpha + \beta r_{12} + \gamma r_{12}^3), \quad (8)$$

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

$$\alpha = (2\eta + 1)^2/(\eta - 1)^4, \quad \beta = -3\eta(2 + \eta)^2/2(\eta - 1)^4, \quad (9)$$

$$\gamma = \eta(2\eta + 1)^2/2(\eta - 1)^4.$$

Подставляя (6) в (5), убеждаемся, что

$$\int_z^\infty r_{12} dr_{12} C_{12}^{(2,0)}(r_{12}) = -\theta(1 - z)\Psi(z), \quad (10)$$

$$\Psi(z) = \Psi(0) + \frac{\Psi^{(2)}(0)}{2!} z^2 + \frac{\Psi^{(3)}(0)}{3!} z^3 + \frac{\Psi^{(5)}(0)}{5!} z^5, \quad (11)$$

$$\Psi(0) = \frac{\alpha}{2} + \frac{\beta}{3} + \frac{\gamma}{5}, \quad \Psi^{(2)}(0) = -\alpha, \quad (12)$$

$$\Psi^{(3)}(0) = -2\beta, \quad \Psi^{(5)}(0) = -24\gamma.$$

В результате функции $f(z_1)$ определена на интервалах

$$f(z_1) = -12\eta \int_0^{1+z_1} dz_2 f(z_2) \Psi(|z_1 - z_2|) +$$

$$+ 12\eta \int_{z_1}^1 dz_2 \Psi(z_2) \quad z_1 \leq 1, \quad (13)$$

$$f(z_1) = -12\eta \int_{z_1-1}^{z_1+1} dz_2 f(z_2) \Psi(|z_1 - z_2|) \quad z_1 \geq 1. \quad (14)$$

Из (11), (12) следует, что функция $f(z_1)$ и ее первая производная $f^{(1)}(z_1)$ непрерывны в точке $z_1 = 1$. Заметим, что при дифференцировании (12) удобно под знаком интеграла сделать замену переменных, что приводит к уравнению следующего вида

$$f^{(1)}(z_1) = -12\eta \int_{z_1-1}^{z_1+1} dz_2 f(z_2) \Psi^{(1)}(|z_1 - z_2|) \quad z_1 \geq 1. \quad (15)$$

Таким образом, совместное решение уравнений (11), (13) позволяет найти решение на всем интервале $0 \leq z_1 < \infty$.

Решение однородного интегро-дифференциального уравнения (13) представим в виде

$$f(z_1) = \exp(-k_1 z_1) [A \sin k_2 z_1 + B \cos k_2 z_1] \quad z_1 \geq 1. \quad (16)$$

Подстановка (14) в (13) приводит к системе двух трансцендентных уравнений для определения волновых чисел k_1, k_2 [8–11], решение которых определяют декремент затухания и период осцилляций. Оставшиеся неизвестными амплитуды A, B находятся из условия непрерывности функции и ее первой производной в точке $z_1 = 1$, что приводит к соотношению для интервала $z_1 \geq 1$

$$f(z_1) = e^{-k_1(z_1-1)} [(f^{(1)}(1) + k_1 f(1)) \frac{\sin k_2(z_1 - 1)}{k_2} +$$

$$+ f(1) \cos k_2(z_1 - 1)] \quad z_1 \geq 1. \quad (17)$$

Решение неоднородного уравнения (11) зависит от правой части, которая является полиномом шестой степени по переменной z_1 . Соответственно решение неоднородного уравнения на интервале $z_1 \leq 1$, с учетом непрерывности функции и ее первой производной в точке $z_1 = 1$, представим в виде полинома по степеням $(1 - z_1)^{(m)}$

$$f(z_1) = \sum_{m=0}^6 (-1)^m \frac{f^{(m)}(1)}{m!} (1 - z_1)^{(m)} \quad z_1 \leq 1. \quad (18)$$

Подстановка (16) в (11) приводит к системе линейных алгебраических уравнений для определения коэффициентов $f^{(m)}(1)$:

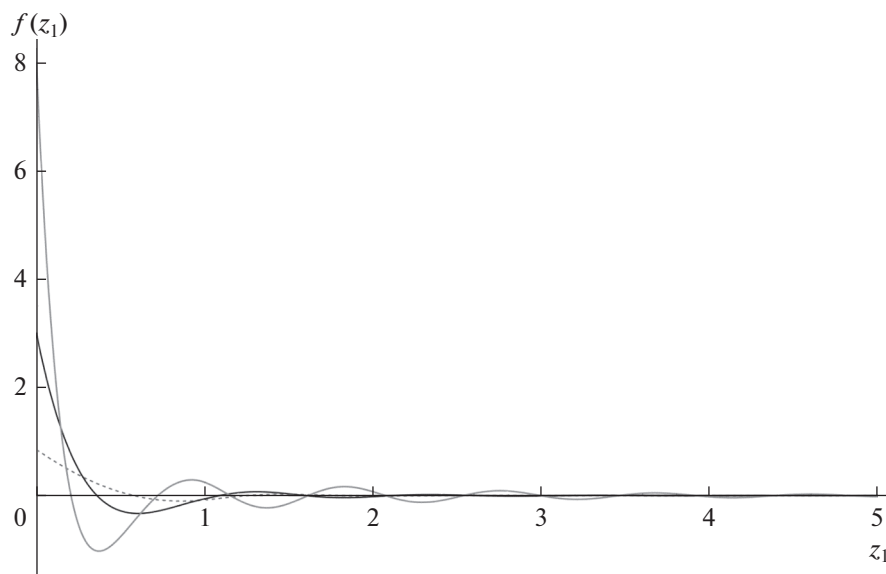


Рис. 1. Решение линейного однородного уравнения Фредгольма второго рода. Пунктирная линия соответствует плотности $\eta = 0.157$, сплошная черная линия соответствует плотности $\eta = 0.3146$, сплошная серая линия соответствует плотности $\eta = 0.4719$.

$$\begin{aligned}
 & f(1) - 12\eta \sum_{m=0}^6 (-1)^m f^{(m)}(1) \left[\frac{\psi^{(1)}(1)}{(m+2)!} - \frac{\psi^{(2)}(1)}{(m+3)!} + \right. \\
 & \quad \left. + \frac{\psi^{(3)}(1)}{(m+4)!} - \frac{\psi^{(4)}(1)}{(m+5)!} + \frac{\psi^{(5)}(1)}{(m+6)!} \right] = -12\eta a, \\
 & f^{(1)}(1) + 12\eta \sum_{m=0}^6 (-1)^m f^{(m)}(1) \left[\frac{\psi^{(1)}(1)}{(m+1)!} - \frac{\psi^{(2)}(1)}{(m+2)!} + \right. \\
 & \quad \left. + \frac{\psi^{(3)}(1)}{(m+3)!} - \frac{\psi^{(4)}(1)}{(m+4)!} + \frac{\psi^{(5)}(1)}{(m+5)!} \right] = 12\eta b, \\
 & f^{(2)}(1) + 12\eta \left[\psi^{(1)}(1) + \sum_{m=0}^6 (-1)^m f^{(m)}(1) \left(\frac{\psi^{(2)}(1)}{(m+1)!} - \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. - \frac{\psi^{(3)}(1)}{(m+2)!} + \frac{\psi^{(4)}(1)}{(m+3)!} - \frac{\psi^{(5)}(1)}{(m+4)!} \right) \right] = -12\eta c, \\
 & f^{(3)}(1) + 12\eta \left[\psi^{(2)}(1) + \sum_{m=0}^6 (-1)^m f^{(m)}(1) \left(\frac{\psi^{(3)}(1)}{(m+1)!} - \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. - \frac{\psi^{(4)}(1)}{(m+2)!} + \frac{\psi^{(5)}(1)}{(m+3)!} \right) \right] = 12\eta d, \\
 & f^{(4)}(1) + 12\eta [2f_0(1)\psi^{(3)}(0) + \psi^{(3)}(1) + \\
 & \quad + \sum_{m=0}^6 (-1)^m f^{(m)}(1) \left[\frac{\psi^{(4)}(1)}{(m+1)!} - \frac{\psi^{(5)}(1)}{(m+2)!} \right]] = 0, \\
 & f^{(5)}(1) + 12\eta [2f_0^{(1)}(1)\psi^{(3)}(0) + \psi^{(4)}(1) + \\
 & \quad + \sum_{m=0}^6 (-1)^m f^{(m)}(1) \left[\frac{\psi^{(5)}(1)}{(m+1)!} \right]] = 0,
 \end{aligned} \tag{19}$$

$$\begin{aligned}
 & f^{(6)}(1) + 12\eta [2f_0^{(2)}(1)\psi^{(3)}(0) \\
 & \quad + 2f_0(1)\psi^{(5)}(0) + \psi^{(5)}(1)] = 0,
 \end{aligned}$$

где параметры в правых частях (17) определены следующим образом

$$\begin{aligned}
 a &= \frac{1}{3!} [f(1)\psi^{(2)}(1) - f^{(1)}(1)\psi^{(1)}(1)] - \frac{1}{2!} f(1)\psi^{(1)}(1), \\
 b &= f(1)\psi^{(1)}(1) - \frac{1}{2!} [f(1)\psi^{(2)}(1) - f^{(1)}(1)\psi^{(1)}(1)], \\
 c &= [\psi^{(2)}(1) - \psi^{(1)}(1)]f(1) - \psi^{(1)}(1)f^{(1)}(1), \\
 d &= f^{(1)}(1)\psi^{(1)}(1) - f(1)\psi^{(2)}(1).
 \end{aligned} \tag{20}$$

Таким образом, формулы (17), (18) полностью определяют функцию $f(z_1)$ на всем интервале $0 \leq z_1 < \infty$. График функции $f(z_1)$ для различных плотностей приведен на рис. 1.

Начало отсчета выбрано в центре частицы, рассматриваемой как твердая сфера. Расстояние между центрами двух твердых сфер в единицах σ равно единице.

Рассмотрим теперь уравнение (6), которое также будем решать в синглетном приближении, в соответствие с которым полагаем $S_{12}^{(1)}(r_{12}, z_1, z_{12}) \rightarrow S_{12}^{(1)}(r_{12})$. Дифференцированием по переменной z_1 , уравнение (6) сводится к уравнению Вольтерра первого рода

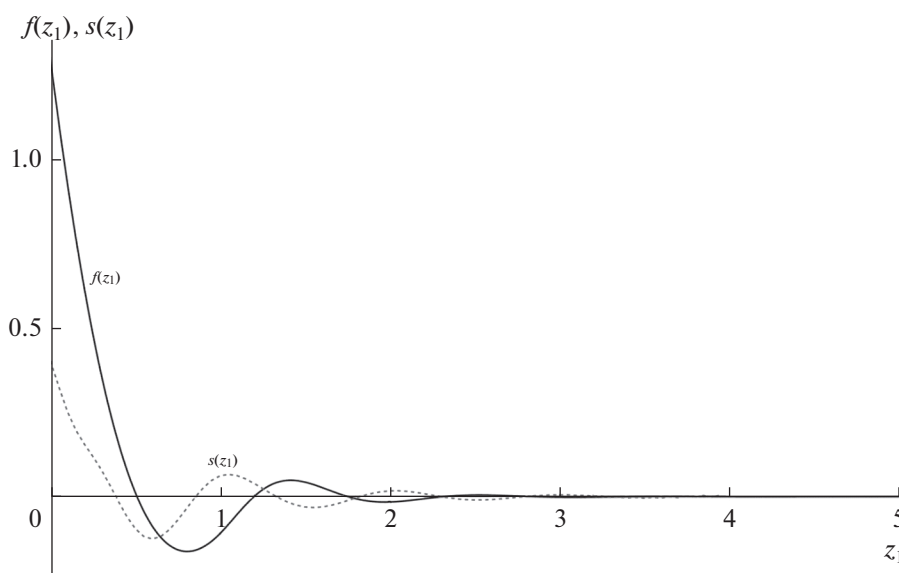


Рис. 2. Решение уравнений Фредгольма и Вольтерра, учитывающих локальные и нелокальные взаимодействия, при плотности $\eta = 0.209$. Функция S обозначена пунктирной линией, функция f — сплошной.

$$12\eta \left[\int_0^{z_1} x dx (f(z_1 - x) S_{12}^{(1)}(x) - \int_0^\infty x dx f(z_1 + x) S_{12}^{(1)}(x) + \int_{z_1}^\infty x dx S_{12}^{(1)}(x) \right] = -\frac{f(z_1) f^{(1)}(z_1)}{1 + f(z_1)}. \quad (21)$$

Правая часть и ядро уравнения (21) были предварительно вычислены на основании решения уравнения (5). График решения функции $S_{12}^{(1)}(z_1)$ приведен на рис. 2.

Начало отсчета выбрано в центре частицы. Расстояние между центром частицы и упругой непроницаемой поверхностью в единицах σ равно $1/2$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предложенное нами модифицированное уравнение позволило разделить вклад локальных и нелокальных межмолекулярных взаимодействий в граничных слоях жидкостей. Такое разделение оказалось возможным только в частном случае, когда прямая корреляционная функция объемной жидкости вычисляется аналитически в приближении Перкус–Йевики. В результате исходное нелинейное синглетное уравнение свелось к системе двух линейных интегральных уравнений Фредгольма второго рода и Вольтерра первого рода. Ядра и правые части учитывают как локальные, так и нелокальные взаимодействия. Оба уравнения мы решаем стандартными методами. Все межмолекулярные взаимодействия рассматриваются как упру-

гие столкновения. Показано, что решение имеет аксиальную симметрию, свойственную тонкому приповерхностному слою жидкости. Переход к объемному решению происходит на удалении 5–6 молекулярных диаметров от поверхности. Вычислены характерные значения затухания и периода осцилляций одночастичной функции распределения. Такое поведение типично для слоистой структуры жидкости, граничащей с твердой поверхностью. Отметим, что переходный слой жидкость — насыщенный пар также имеет слоистую структуру толщиной несколько молекулярных диаметров. Так как плотность насыщенного пар намного меньше плотности жидкости, то полученное нами решение для приповерхностного слоя жидкости может быть хорошим приближением для описания границы раздела жидкость — насыщенный пар.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны участникам 14-го Всероссийского семинара “Физико-химия поверхностей и наноразмерных систем” в ИФХЭ РАН им. Фрумкина за полезные обсуждения и дискуссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. *Саркисов Г.Н.* // Усп. физ. наук. 2002. Т. 172 (6). С. 647–669.
2. *Martynov G.A.* Fundamental Theory of Liquids. Method of Distribution Functions. 1992. Bristol: Adam Hilger.
3. *Vompe A.G., Martynov G.A.* // J. Chem. Phys. 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. // Phys. Rev. A. 1984. V. 30 (2). P. 999–1007.
6. Tikhonov D.A., Kiselyov O.E., Martynov G.A., Sarkisov G.N. // J. Mol. Liq. 1999. V. 82 (1–2). P. 3.
7. Wertheim M.S. // Phys. Rev. Lett. 1963. V. 10 (8). P. 321–323
8. Agrafonov Y., Petrushin I. // Phys. Proc. 2015. V. 71. P. 364.
9. Agrafonov Y., Petrushin I. // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. V. 747. P. 012024.
10. Аграфонов Ю.В., Петрушин И.С. // Изв. РАН. Сер.: физ. 2020. Т. 84 (7). С. 951.
11. Agrafonov Y., Petrushin I. // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 1847. P. 012035.

Nonlocal Effects of the Intermolecular Interaction in Boundary Layers of Liquids

Yu. V. Agrafonov^{1, *}, I. S. Petrushin¹, I. V. Bezler¹, D. V. Khalaimov¹, and R. Yu. Leontyev¹

¹ Irkutsk State University, Irkutsk, 664003 Russia

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

Received May 10, 2024; revised May 15, 2024; accepted May 24, 2024

Abstract—A molecular system of hard spheres adjacent to a perfectly smooth solid surface is considered. The interaction of particles with the surface is determined by the potential of hard spheres. The single-particle distribution function, which sets the local density, is found by solving the Fredholm integral equation of the second kind. The core and the right-hand side of the Fredholm equation are calculated analytically in the Percus–Yevick approximation. An analytical solution of the modified singlet equation is obtained, taking into account nonlocal interactions.

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