

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В ЯДЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

УДК 532.782

АППРОКСИМАЦИЯ ПЕРКУСА–ЙЕВИКА ДЛЯ ПРЯМОЙ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ФУНКЦИИ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ ЖИДКОСТЕЙ

© 2026 г. Ю. В. Аграфонов^а, И. С. Петрушин^а, Д. В. Халаимов^а, И. В. Безлер^а, Р. Ю. Леонтьев^а

^а Иркутский государственный университет, Иркутск, 664003 Россия

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

Поступила в редакцию 07.05.2025 г.

После доработки 17.05.2025 г.

Принята к публикации 23.05.2025 г.

Рассматриваются интегральные уравнения статистической физики для одночастичной и двухчастичной функций распределения, ядра которых представлены бесконечными рядами неприводимых диаграмм. Разработан алгоритм вычисления первой неприводимой диаграммы, уточняющей уравнение Мартынова–Саркисова для молекулярной системы твердых сфер. Показано, что аппроксимацию Перкуса–Йевику прямой корреляционной функции пространственно-однородных жидкостей можно применять для прямой корреляционной функции граничных слоев жидкостей.

Ключевые слова: локальная плотность жидкости, частичные функции распределения, синглетные уравнения, уравнение Фредгольма второго рода, уравнение Вольтерра первого рода

DOI: 10.56304/S207956292601001X

ВВЕДЕНИЕ

Метод интегральных уравнений в сочетании с численным экспериментом в основном обеспечивает исследование свойств классических жидкостей как с макроскопическом отношении, так и в отношении структурных особенностей на молекулярном уровне. Однако продолжающиеся по сей день попытки построения теоретических моделей поведения классических жидкостей в конкретных ситуациях, например при фазовых переходах, критических явлениях, структурирование молекулярных систем в ограниченных объемах и т.п. показывают, что и сейчас мы далеки от понимания многих особенностей в поведении простых жидкостей. Например, до сих пор не совсем ясен вопрос о кристаллизации системы твердых сфер и какой тип структуры она при этом приобретает.

Неясной остается ситуация с возможностью существования метастабильных состояний в системе твердых сфер несмотря на то, что в последние 30 лет в описании стеклования переохлажденных жидкостей на основе теории реплик стекольного состояния был достигнут существенный прогресс. В частности, следует отметить исследования [1–8] международной коллаборации под руководством нобелевского лауреата по физике 2021 года Джорджи Паризи.

В статистической механике жидкостей точной является бесконечная система зацепляющихся интегродифференциальных уравнений Боголюбова, Борна, Грина, Кирквуда, Ивона (ББГКИ) для ча-

стичных функций распределения. Один из первых предложенных способов замыкания цепочки ББГКИ связан с суперпозиционной гипотезой Кирквуда. Многочисленные попытки получить физически обоснованные решения на основе гипотезы Кирквуда, не привели к заметным успехам. Тем не менее разработка теоретических моделей замыкания цепочки уравнений ББГКИ до сих пор не потеряло актуальности. Как было показано Мартыновым, цепочка уравнений ББГКИ может быть преобразована [9, 10] к точной системе двух интегральных уравнений для одночастичной и двухчастичной функций распределения, записанных в форме соотношения Орнштейна–Цернике. Ядра этих уравнений являются бесконечными рядами бридж-функционалов от парной функции распределения, что обусловлено изменением плотности в окрестности произвольным образом выделенных двух частиц, т.е. эквивалентно учету нелокальных взаимодействий. Решение таких уравнений практически невозможно, так как каждый из бридж-функционалов не сводится к выражениям типа свертки.

Как правило, эту трудность обходят заменой бридж-функционала каким-либо простым аналитическим выражением для локальной бридж-функции, связывающей между собой прямую и парную корреляционную функцию. В результате получают приближенные интегральные уравнения. Наиболее известными из них являются гиперцепное, Перкуса–Йевику, Мартынова–Саркисова и

Роджера—Янга [11]. Однако, в данное время нет ясных представлений можно ли провести в явном виде суммирование всего бесконечного ряда неприводимых диаграмм, не прибегая к замене бридж-функционалов бридж-функциями.

1. СООТНОШЕНИЯ ОРНШТЕЙНА—ЦЕРНИКЕ

В методе частичных функций распределения статистической физики термодинамически-равновесных жидкостей все структурные и термодинамические характеристики вычисляются через одночастичную $G_1 = G_1(r_1) = \exp(-\Phi_1/kT + \omega_1)$ и двухчастичную $G_{12} = G_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \exp(-\Phi_{12}/kT + \omega_{12})$ 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) [9, 10]

$$\begin{aligned}\omega_1 &= n \int G_2 D_{12} d(2) + \mu \\ h_{12} &= C_{12} + n \int G_3 C_{13} h_{23} d(3),\end{aligned}\quad (1.1)$$

для парной $h_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = G_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) - 1$ и прямых $C_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$, $D_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ корреляционных функций. Химический потенциал μ определяется граничным условием перехода к пространственной жидкости в отсутствие внешних полей. В уравнения (1.1) 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. Прямые корреляционные функции выражаются через бесконечные ряды неприводимых диаграмм (бридж-функционалов) $B_{ij}^{(1)}$, $B_{ij}^{(2)}$,

$$\begin{aligned}D_{ij} &= h_{ij} - \omega_{ij} - \frac{1}{2} h_{ij}(\omega_{ij} + A_{ij}), \\ C_{ij} &= h_{ij} - \omega_{ij} + B_{ij},\end{aligned}\quad (1.2)$$

$$\begin{aligned}A_{ij}(r_{ij}) &= \frac{1}{3} B_{ij}(r_{ij}) + \frac{1}{6} \text{ (диаграмма)} - \frac{1}{12} \text{ (диаграмма)} \\ B_{ij}(r_{ij}) &= \frac{1}{2} \text{ (диаграмма)} + \text{ (диаграмма)} + \text{ (диаграмма)} + \text{ (диаграмма)} + \frac{1}{2} \text{ (диаграмма)} + \dots\end{aligned}\quad (1.3)$$

Подчеркнем, что в (1.2) входят разные прямые корреляционные функции. 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 $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$. Интегрирование в (1.3) по координатам $d\mathbf{r}_i$ эквивалентно учету изменения плотности в окрестности точек 1 и 2, т.е. эквивалентно учету нелокальных эффектов.

При решении конкретных задач нелокальные бридж-функционалы заменяют локальной функцией $A_{ij}(h(r_{ij})) \rightarrow A_{ij}(r_{ij})$, $B_{ij}(h(r_{ij})) \rightarrow B_{ij}(r_{12})$. Логическое обоснование такой замены отсутствует, тем не менее такой подход до сих пор активно используется и приводит к приближенным интегральным уравнениям для парной корреляционной функции $h(r_{12})$.

2. ПРОСТРАНСТВЕННО-ОДНОРОДНЫЕ ЖИДКОСТИ. ЛОКАЛЬНЫЕ БРИДЖ-ФУНКЦИИ

Для пространственно-однородных жидкостей ($\Phi_i = 0$, $\omega_i = 0$, $G_i = 1$) уравнения (1.1) сводятся к определению избыточного химического потенциала μ

$$\mu = -n \int D_{12}(r_{12}) d\mathbf{r}_{12}, \quad (2.1)$$

и уравнению Орнштейна—Цернике для парной корреляционной функции

$$h(r_{12}) = C_{12}(r_{12}) + n \int_V C_{12}(r_{13}) h(r_{23}) d\mathbf{r}_{13}, \quad (2.2)$$

где прямая корреляционная функция $C^{(2)}(r_{12})$ определена согласно (1.2). Вычисление неприводимых диаграмм в (1.3) практически невозможно, поэтому бесконечный ряд обычно аппроксимируется приближенными локальными функциями, среди которых наиболее известны

$$B_{12} = 0 \quad \text{гиперцепная} \quad (2.3)$$

$$B_{12} = -\sum_{k=2}^{\infty} \frac{1}{k!} \omega^k = -(e^{\omega} - 1 - \omega) \quad (2.4)$$

Перкуса—Йевики

$$B_{12} = -\frac{1}{2} \omega_{12}^2 \quad \text{Мартынова—Саркисова.} \quad (2.5)$$

Соответственно, ни в одной из них нелокальные эффекты не учитываются. Частичный учет нелокальных эффектов проведен в нашей работе [12].

3. ПРОСТРАНСТВЕННО-НЕОДНОРОДНЫЕ СИСТЕМЫ. СИНГЛЕТНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

В случае пространственно-неоднородных систем (молекулярная система вблизи твердой по-

верхности) для вычисления микроструктуры вещества и его термодинамических параметров необходимо знать обе функции распределения — одночастичную G_1 и двухчастичную G_{12} . Функция G_1 зависит только от одной переменной z_1 — удаления частицы от поверхности.

Однако двухчастичная функция распределения $G_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = G_{12}(r_{12}, z_1, z_2)$ 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 $G_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ заменяют ее граничным значением вдали от поверхности $G_{12}^{(0)}(r_{12})$. Такая замена означает, вблизи твердой поверхности изменяется только локальная плотность жидкости, а ближний порядок не изменяется. Тем самым второе уравнение системы (1.1) определяет парную корреляционную функцию $h_{12}^{(0)}(r_{12})$ пространственно-однородной жидкости

$$h_{12}^{(0)} = C_{12}^{(0)} + n \int C_{13}^{(0)} h_{23}^{(0)} d(3). \quad (3.1)$$

Химический потенциал должен определяться согласно (2.1) с помощью прямой корреляционной функции $D_{12}^{(0)}(r_{12})$. В силу аксиальной симметрии пространства, интегрирование удобно провести в цилиндрической системе координат:

$$\begin{aligned} \mu &= -2\pi n \int_{-\infty}^{+\infty} dz_2 \int_0^{+\infty} \rho_{12} d\rho_{12} D_{12}^{(0)}(r_{12}) = \\ &= -2\pi n \int_{-\infty}^{+\infty} dz_2 \int_{|z_{12}|}^{+\infty} r_{12} dr_{12} D_{12}^{(0)}(r_{12}) = \\ &= -2\pi n \left(\int_{z_1}^{\infty} dz \int_z^{+\infty} r_{12} dr_{12} D_{12}^{(0)}(r_{12}) + \right. \\ &\quad \left. + \int_0^{\infty} dz_2 \int_{|z_{12}|}^{+\infty} r_{12} dr_{12} D_{12}^{(0)}(r_{12}) \right). \end{aligned} \quad (3.2)$$

Так как все аппроксимации корреляционных функций в (2.3)–(2.5) применяются для пространственно-однородных систем, то обычно не делают разницы между прямыми корреляционными функциями $C_{12}^{(0)}(r_{12})$ и $D_{12}^{(0)}(r_{12})$, что вносит в расчеты неопределенную погрешность. Тем не менее, в (3.2) осуществляют замену $D_{12}^{(0)}(r_{12}) \rightarrow C_{12}^{(0)}(r_{12})$. В результате, для одночастичной функции распределения $G_1(z_1)$ из первого уравнения системы (1.1) получается нелинейное интегральное уравнение

$$\begin{aligned} \omega_1(z_1) &= 2\pi n \int_0^{\infty} dz_2 (G_1(z_2) - 1) \int_{|z_{12}|}^{+\infty} r_{12} dr_{12} C_{12}^{(0)}(r_{12}) - \\ &\quad - 2\pi n \int_{z_1}^{\infty} dz \int_z^{+\infty} r_{12} dr_{12} C_{12}^{(0)}(r_{12}), \end{aligned} \quad (3.3)$$

где прямая корреляционная функция $C_{12}^{(0)}(r_{12})$ вычисляется на основе решения нелинейного уравнения (3.1) и замыканий (1.2), (1.3). В зависимости от замыканий между прямой и парной корреляционной функций получают различные прямые корреляционные функции $C_{12}^{(0)}(r_{12})$, и соответственно различные интегральные уравнения (3.3). Обзор численных решений синглетного уравнения с различными ядрами приведен в работах [13–15].

Нами предлагается алгоритм оценки прямой корреляционной функции $D_{12}(r_{12}, z_1, z_2)$. Оставаясь в рамках синглетного приближения, мы заменяем $D_{12}(r_{12}, z_1, z_2)$ ее граничным значением $D_{12}^{(0)}(r_{12})$. В свою очередь полагаем, что $D_{12}^{(0)}(r_{12}) = C_{12}^{(0)}(r_{12}) + S(r_{12})$ и накладываем ограничение (обобщенная аппроксимация Перкуса–Йевики) на функцию $S(r_{12})$. В результате функция $G_1(z_1)$ удовлетворяет интегральному уравнению Фредгольма второго рода, а функции $S(r_{12})$ — интегральному уравнению Вольтерра первого рода. Тем самым мы можем оценить методическую погрешность традиционного метода решения уравнения для одночастичной функции распределения $G_1(z_1)$.

4. АППРОКСИМАЦИЯ ПЕРКУСА–ЙЕВИКА ДЛЯ ПРЯМОЙ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ФУНКЦИИ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ ЖИДКОСТЕЙ

Для молекулярной системы, взаимодействующей с твердой поверхностью посредством упругих столкновений (см. рис. 1), уравнение для одночастичной функции $G_1(z_1) = \exp(\omega_1(z_1))$ описывает изменение локальной плотности в верхнем полупространстве $z_1 > 0$; нижнее полупространство $z_1 < 0$ недоступно для молекул (z_1 — нормаль к поверхности). В наших работах [16–18] было предложено модифицировать синглетное уравнение. Второе уравнение системы (1.1) решается также согласно (4.1). В первом уравнении системы (1.1) удобно переопределить прямую корреляционную функцию, записав ее в виде

$$D_{12}(r_{12}, z_1, z_2) = C_{12}(r_{12}, z_1, z_2) + S_{12}(r_{12}, z_1, z_2), \quad (4.1)$$

$$S_{12} = -\frac{1}{2} h_{12}(\omega_{12} + A_{12}) - B_{12}. \quad (4.2)$$

Такая процедура обеспечивается учетом в (1.2), (1.3) суммой бесконечных рядов неприводимых диаграмм A_{12} и B_{12} которые мы обозначим $S_{12}(r_{12}, z_1, z_{12})$. Как и в синглетном приближении полагаем, что $C_{12}(r_{12}, z_1, z_{12}) \rightarrow C_{12}^{(0)}(r_{12})$, $S_{12}(r_{12}, z_1, z_{12}) \rightarrow S_{12}^{(0)}(r_{12})$. Таким образом, получаем

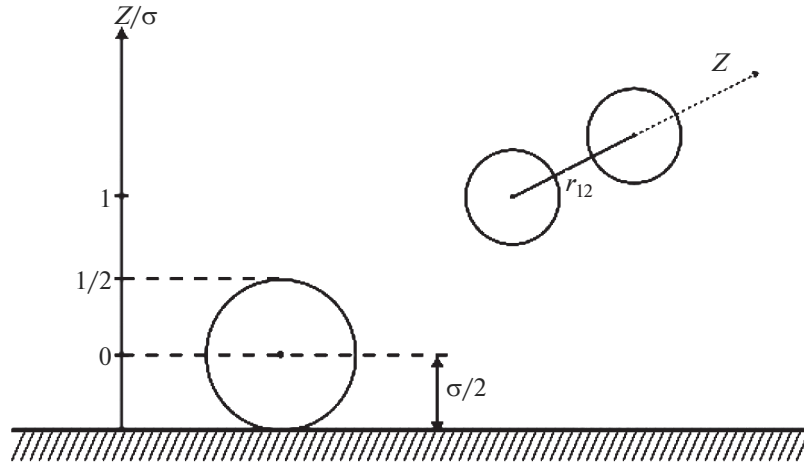


Рис. 1. Аксиальная симметрия для одночастичной функции распределения. Начало отсчета выбрано в центре частицы. Расстояние между центром частицы и упругой непроницаемой поверхностью в единицах σ равно $1/2$.

$$D_{12}(r_{12}, z_1, z_{12}) \rightarrow C_{12}^{(0)}(r_{12}) + S_{12}^{(0)}(r_{12}). \quad (4.3)$$

Функция $S_{12}^{(0)}(r_{12})$ есть поправка к прямой корреляционной функции $D_{12}^{(0)}(r_{12})$ пространственно-однородной жидкости. Подстановка (4.3) в соотношения ОЦ (1.1) с последующим интегрированием в цилиндрической системе координат, приводит к уравнению для одночастичной функции распределения $e^{\omega_1(z_1)}$

$$\omega_1(z_1) - \left(2\pi n \int_0^\infty dz_2 (e^{\omega_1(z_2)} - 1) \int_{|z_{12}|}^\infty r_{12} dr_{12} C_{12}^{(0)}(r_{12}) - 2\pi n \int_{z_1}^\infty dz \int_z^\infty r_{12} dr_{12} C_{12}^{(0)}(r_{12}) \right) = A_{12}(z_1), \quad (4.4)$$

$$A_{12}(z_1) = 2\pi n \int_0^\infty dz_2 (e^{\omega_1(z_2)} - 1) \int_{|z_{12}|}^\infty r_{12} dr_{12} S_{12}^{(0)}(r_{12}) - 2\pi n \int_{z_1}^\infty dz \int_z^\infty r_{12} dr_{12} S_{12}^{(0)}(r_{12}). \quad (4.5)$$

В правую часть уравнения (5.4) входит неизвестная функция $A_{12}(r_{12})$. Для ее вычисления мы предлагаем следующую аппроксимацию (замыкание)

$$A_{12}(z_1) = \omega_1(z_1) - (e^{\omega_1(z_1)} - 1). \quad (4.6)$$

Такая аппроксимация соответствует парадигме замены бридж-функционалов локальной функцией. Более того, (4.6) есть обобщение аппроксимации Перкуса–Йевики (2.4) для локальной функции $B_{12}(r_{12}) \rightarrow A_{12}(z_1)$.

В результате из (4.4), (4.6) получается линейное интегральное уравнение Фредгольма второго рода для одночастичной функции распределения

$$e^{\omega_1(z_1)} - 1 = 2\pi n \int_0^\infty dz_2 (e^{\omega_1(z_2)} - 1) \int_{|z_{12}|}^\infty r_{12} dr_{12} C_{12}^{(0)}(r_{12}) - 2\pi n \int_{z_1}^\infty dz \int_z^\infty r_{12} dr_{12} C_{12}^{(0)}(r_{12}). \quad (4.7)$$

Внутренние интегралы в (4.7) вычисляются на основе известного решения нелинейного интегрального уравнения для прямой корреляционной функции $C_{12}^{(0)}(r_{12})$. Зная решение уравнения (4.7), можно найти решение уравнения (4.5), (4.6) Вольтерра первого рода для суммы бесконечного ряда неприводимых диаграмм $S_{12}^{(1)}(r_{12})$ в обобщенной аппроксимации Перкуса–Йевики

$$2\pi n \int_0^\infty dz_2 (e^{\omega_1(z_2)} - 1) \int_{|z_{12}|}^\infty r_{12} dr_{12} S_{12}^{(0)}(r_{12}) - 2\pi n \int_{z_1}^\infty dz \int_z^\infty r_{12} dr_{12} S_{12}^{(0)}(r_{12}) = \omega_1(z_1) - (e^{\omega_1(z_1)} - 1). \quad (4.8)$$

Отметим, что разложение левой части (4.7) по степеням ω_1 начинается с линейных членов, в то время как разложение правой части (4.8) начинается с квадратичных членов. Данный факт свидетельствует о малом вкладе суммы бесконечного ряда неприводимых диаграмм в прямую корреляционную функцию (4.3), что и является обоснованием аппроксимации (4.6) для граничных слоев жидкости.

Решение линейного интегрального уравнения Фредгольма второго рода (4.7) приведено в [18].

Рассмотренный выше алгоритм решения уравнения для одночастичной функции распределения справедлив только в том случае, когда граничное условие перехода к пространственно-однородной жидкости вдали от ограничивающей поверхности определяется аналитическим выражением для прямой корреляционной функции (замыкание Перкуса–Йевики). Для других замыканий, когда нет аналитического решения для прямой корреляционной функции, уравнение (4.7) необходимо решать численно.

5. УРАВНЕНИЕ ВОЛЬТЕРРА ПЕРВОГО РОДА ДЛЯ ПРЯМОЙ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ФУНКЦИИ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ ЖИДКОСТЕЙ

Рассмотрим решение уравнения (4.8), в котором неизвестной функцией является сумма всех неприводимых диаграмм $S_{12}^{(0)}(r_{12})$. Заметим, что уравнение (4.7) определяют [18] функцию $f(z_1) = e^{\omega_1(z_1)} - 1$, и ее первую $f^{(1)}(z_1)$ на интервале $0 \leq z_1 < \infty$. Соответственно, уравнение для функции $S_{12}^{(0)}(r_{12})$ необходимо преобразовать таким образом, чтобы оно также содержало эти функции. С этой целью, дифференцируем (4.8) по переменной z_1 , что приведет к уравнению Вольтерра первого рода

$$2\pi n \left(-\int_0^{z_1} x dx f(z_1 - x) S_{12}^{(0)}(x) + \int_0^\infty x dx f(z_1 + x) \cdot S_{12}^{(0)}(x) + \int_{z_1}^\infty r_{12} dr_{12} S_{12}^{(0)}(r_{12}) \right) = \omega_1^{(1)}(z_1) (1 - e^{\omega_1(z_1)}). \quad (5.1)$$

Производную $\omega_1^{(1)}(z_1)$ можно найти дифференцированием функции $f(z_1)$

$$f^{(1)}(z_1) = \omega_1^{(1)}(z_1) e^{\omega_1(z_1)} = \omega_1^{(1)}(z_1) (1 + f(z_1)), \quad \omega_1^{(1)}(z_1) = \frac{f^{(1)}(z_1)}{1 + f(z_1)}. \quad (5.2)$$

В результате уравнение (5.1) принимает вид

$$\int_0^{z_1} x dx f(z_1 - x) S_{12}^{(0)}(x) - \int_0^\infty x dx f(z_1 + x) S_{12}^{(0)}(x) - \int_{z_1}^\infty x dx S_{12}^{(0)}(x) = \frac{f(z_1) f^{(1)}(z_1)}{2\pi n (1 + f(z_1))}. \quad (5.3)$$

Стандартный метод решения уравнения Вольтерра первого рода заключается в дифференцировании обеих частей уравнения по переменной z_1 . Тем самым, из (5.3) получается уравнение Фредгольма второго рода

$$(1 + f(0)) z_1 S_{12}^{(0)}(z_1) + \int_0^{z_1} dt f^{(1)}(t) (z_1 - t) S_{12}^{(0)}(z_1 - t) + \int_{z_1}^\infty dt f^{(1)}(t) (z_1 - t) S_{12}^{(0)}(t - z_1) = F^{(1)}(z_1), \quad (5.4)$$

где мы обозначили

$$F(z_1) = \frac{f(z_1) f^{(1)}(z_1)}{2\pi n (1 + f(z_1))}, \quad F^{(1)}(z_1) = \frac{dF(z_1)}{dz_1}. \quad (5.5)$$

Таким образом, в результате двойного дифференцирования уравнение (4.8) свелось к уравнению Фредгольма второго рода (5.4), ядро и правая часть которого содержат известные функции $f(z_1)$, $f^{(1)}(z_1)$.

Интегральное уравнение (5.4) может быть решено следующим образом. Продолжим формально $f(z_1)$, $f^{(1)}(z_1)$ и неизвестную функцию $S(z_1)$ (имеющую физический смысл лишь при $z_1 \geq 0$) в область отрицательных значений аргумента при помощи соотношений

$$f(-z_1) = f(z_1), \quad f^{(1)}(-z_1) = f^{(1)}(z_1), \quad S_{12}^{(0)}(-z_1) = S_{12}^{(0)}(z_1), \quad F(-z_1) = F(z_1), \quad F^{(1)}(-z_1) = -F^{(1)}(z_1). \quad (5.6)$$

В результате уравнение (7.4) сводится к более простому уравнению:

$$(1 + f(0)) z_1 S_{12}^{(0)}(z_1) + \int_{-\infty}^\infty dt f^{(1)}(t) (z_1 - t) S_{12}^{(0)}(z_1 - t) = F^{(1)}(z_1). \quad (5.7)$$

Уравнение (7.7) может быть решено методом Фурье. Совершив Фурье-преобразование от обеих частей уравнения. В результате получаем алгебраическое уравнение для Фурье-компонент

$$\tilde{S}_k = \frac{F_k^{(1)}}{1 + f(0) + f_k^{(1)}}, \quad (5.8)$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{S}_k &= 2 \int_0^\infty dz_1 z_1 S_{12}^{(0)}(z_1) \sin kz_1, \\ f_k^{(1)} &= 2 \int_0^\infty dz_1 f^{(1)}(z_1) \cos kz_1, \\ F_k^{(1)} &= 2 \int_0^\infty dz_1 F^{(1)}(z_1) \sin kz_1. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Выполняя обратное преобразование Фурье и учитывая, что $S_{-k} = -S_k$, восстановим функцию $z_1 S_{12}^{(0)}(z_1)$

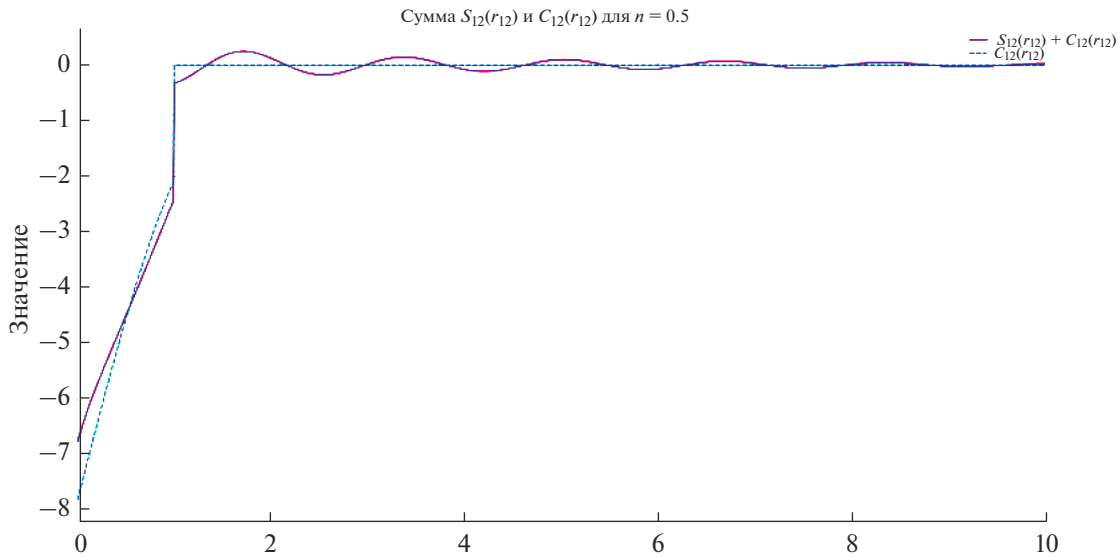


Рис. 2. Графики прямой корреляционной функции $D_{12}(\eta_{12})$ граничных слоев жидкостей и прямой корреляционной функции пространственно-однородной жидкости $C_{12}^{(0)}(\eta_{12})$ при плотности $n = 0.5$. Функция $D_{12}(\eta_{12})$ обозначена сплошной линией, функция $C_{12}^{(0)}(\eta_{12})$ — пунктирной линией. Начало отсчета выбрано в центре частицы. Расстояние между центрами двух соприкасающихся частиц r_{12}/σ равно единице.

$$S_{12}^{(0)}(z_1) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} k dk \tilde{S}_k \frac{\sin k z_1}{k z_1}. \quad (5.10)$$

В формулах (5.8)–(5.10) учтено, что прямое и обратное преобразование Фурье связаны соотношением

$$H_k = \int_{-\infty}^{\infty} dz e^{ikz} H(z), \quad H(z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-ikz} H_k. \quad (5.11)$$

Мы обозначили обозначены искомую $z_1 S_{12}^{(0)}(z_1)$ и заданные функции $f(z_1)$, $f^{(1)}(z_1)$ в уравнении (5.7) через $H(z)$.

Функции $f(z_1)$, $f^{(1)}(z_1)$ определены на интервале $0 \leq z_1 \leq Z_0$, где Z_0 некоторое большое число. Поэтому функция $S_{12}^{(0)}(z_1)$ также должна быть определена на интервале $0 \leq z_1 \leq Z_0$. При численном интегрировании надо использовать усеченное прямое и обратное преобразование Фурье. В формуле (5.9) интегрирование надо заменить суммированием с шагом Δz , а верхний предел интегрирования заменить на большое число Z_0 . Соответственно в формуле (5.10) верхний предел интегрирования заменяем на большое число $K_0 = \frac{\pi}{\Delta z}$, а суммирование проводим с шагом $\Delta k = \frac{\pi}{Z_0}$. Число точек N на

интервале $0 \leq z_1 \leq Z_0$ определяется соотношением $Z_0 = N \Delta z$.

Результаты численного интегрирования для функции $S_{12}^{(0)}(z_1)$ приведены на рис. 2.

6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В интегральных уравнениях для пространственно-однородных жидкостей нелинейность частичных функций распределения носит экспоненциальный характер. Однако в приближении Перкуса–Йевики для системы твердых сфер нелинейность понижается до степенной третьего порядка. Именно это обстоятельство приводит к аналитическому решению для прямой корреляционной функции $C_{12}^{(0)}(r_{12})$.

Для пространственно-неоднородных систем традиционный метод решения системы сложных интегральных соотношений предполагает замену (синглетное приближение) функций многих переменных $h_{12}(r_{12}, z_1, z_2)$, $C_{12}(r_{12}, z_1, z_2)$ функциями одной переменной r_{12} — граничными значениями вдали от поверхности $h_{12}^{(0)}(r_{12})$, $C_{12}^{(0)}(r_{12})$. Как правило, используют простые связи (замыкания) между ними, например Перкуса–Йевики. Далее в соотношении для одночастичной функции распределения $f(z_1)$ производят замену неизвестной прямой корреляционной функции $D_{12}(r_{12}, z_1, z_2)$ на известную функцию $C_{12}^{(0)}(r_{12})$, полученную решени-

ем уравнения для двухчастичной функции распределения пространственно-однородной жидкости. Какого-либо обоснования такой замены нет, поэтому методическая погрешность, обусловленная такой заменой, до сих пор неизвестна. Нами предлагается алгоритм оценки прямой корреляционной функции $D_{12}(r_{12}, z_1, z_2)$. Оставаясь в рамках синглетного приближения, мы заменяем $D_{12}(r_{12}, z_1, z_2)$ ее граничным значением $D_{12}^{(0)}(r_{12})$. В свою очередь полагаем, что $D_{12}^{(0)}(r_{12}) = C_{12}^{(0)}(r_{12}) + S_{12}^{(0)}(r_{12})$ и накладываем ограничение (обобщенное замыкание Перкуса–Йеви́ка) на функцию $S_{12}^{(0)}(r_{12})$. В результате функция $f(z_1)$ удовлетворяет интегральному уравнению Фредгольма второго рода, а функции $S_{12}^{(0)}(r_{12})$ — интегральному уравнению Вольтерра первого рода. Тем самым мы можем оценить методическую погрешность традиционного метода решения уравнения для одночастичной функции распределения $f(z_1)$.

Показано, что функция $f(z_1)$, определяющая локальную плотность вблизи твердой поверхности, носит осциллирующий затухающий характер, что свидетельствует о слоистой структуре граничных слоев жидкостей. Прямая корреляционная функция $S_{12}^{(0)}(r_{12})$, определяющая ближний порядок в граничных слоях с учетом нелокальных взаимодействий, является непрерывной и быстро затухает с ростом аргумента.

Прямая корреляционная функция $D_{12}(r_{12})$ согласно (2.1) определяет химический потенциал, что позволяет на ее основе вычислиться другие термодинамические величины, в частности адсорбцию и поверхностное натяжение.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны участникам Семинаров в ИХФЭ РАН и кафедры статистической физики СПбГУ за полезные обсуждения и критические замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Franz S., Mezard M., Parisi G., Peliti L. // J. of Stat. Physics. 1999. V. 97 (3–4). P. 459–488.
2. Berthier L., Witten T.A. // Phys. Rev. E. 2009. V. 80 (2). 021502.
3. Bomont J.M., Pastore G. // Mol. Physics. 2015. V. 113 (17–18). P. 2770–2775.
4. Bomont J.M., Pastore G., Hansen J.P. // J. Chem. Phys. 2017. V. 146 (11). P. 114504.
5. Bomont J.M., Hansen J.P., Pastore G. // J. Chem. Phys. 2019. V. 150 (15). P. 154504.
6. Parisi G., Slanina F. // Phys. Rev. E. 2000. V. 62 (5). P. 6554.
7. Parisi G., Zamponi F. // J. Chem. Phys. 2005. V. 123 (14). P. 144501.
8. Parisi G., Urbani P., Zamponi F. Theory of Simple Glasses: Exact Solutions in Infinite Dimensions. 2020. Cambridge: Cambridge Univ. Press.
9. Martynov G.A. Fundamental Theory of Liquids. Method of Distribution Functions. 1992. Bristol: Adam Hilger.
10. Vompe A.G., Martynov G.A. // J. Chem. Physics. 1997. V. 106 (14). P. 6095–6101.
11. Rogers F.J., Young D.A. // Phys. Rev. A. 1984. V. 30 (2). P. 999–1007.
12. Agrafonov Yu.V., Petrushin I.S. // Bull. Rus. Acad. Sci.: Phys. 2024. V. 88 (7). P. 1017–1021.
13. Tikhonov D.A., Kiselyov O.E., Martynov G.A., Sarkisov G.N. // J. Mol. Liq. 1999. V. 82 (1–2). P. 3.
14. Wolynes P.G., Lubchenko V. Structural Glasses and Supercooled Liquids: Theory, Experiment, and Applications. 2012. New York: Wiley.
15. Paganini I.E., Davidchack R.L., Laird B.B., Urrutia I. // J. Chem. Physics. 2018. V. 149 (1). P. 014704.
16. Agrafonov Y., Petrushin I. // J. Phys: Conf. Ser. 2021. V. 1847. P. 012035
17. Agrafonov Yu. V., Petrushin I.S. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1686. P. 012039
18. Аграфонов Ю.В., Петрушин И.С., Безлер И.В., Халаимов Д.В. // Ядерн. физ. инжинир. 2024. Т. 15 (1). С. 43–47 [Agrafonov Yu.V., Petrushin I.S., Bezler I.V., and Khalaimov D.V. // Phys. At. Nuclei. 2023. V. 86 (9). P. 2064–2067].

Percus–Yevick Approximation for Direct Correlation Function for Boundary Layers of Liquid

Yu. V. Agrafonov¹, I. S. Petrushin¹, D. V. Khalaimov¹, I. V. Bezler¹, *, and R. Yu. Leontyev¹

¹Irkutsk State University, Irkutsk, 664003 Russia

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

Received May 7, 2025; revised May 17, 2025; raccepted May 23, 2025

Abstract—We consider integral equations of statistical physics for one-particle and two-particle distribution functions whose kernels are represented by infinite series of irreducible diagrams. An algorithm for calculating the first irreducible diagram, which refines the Martynov–Sarkisov equation for a molecular system of solid

spheres, is developed. It is shown that the Percus–Yevick approximation of the direct correlation function of spatially homogeneous liquids can be applied to the direct correlation function of boundary layers of liquids.

Keywords: local fluid density, partial distribution functions, singlet equations, Fredholm equation of the second kind, Volterra equation of the first kind