

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Мирослав Федорович Головка
Іван Ярославович Кравців
Євген Миколайович Сов'як

ПРОСТОРОВО ОБМЕЖЕНА СИСТЕМА ЧАСТИНОК ІЗ ЮКАВІВСЬКИМ
ПОТЕНЦІАЛОМ ВЗАЄМОДІЇ

Роботу отримано 6 березня 2009 р.

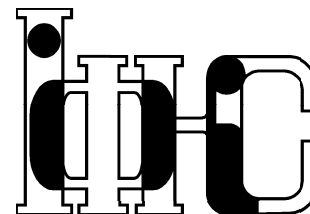
Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку відділу теорії нерівноважних процесів

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені

Національна академія наук України



ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-09-03U

М.Ф.Головка, І.Я.Кравців*, Є.М.Сов'як

ПРОСТОРОВО ОБМЕЖЕНА СИСТЕМА ЧАСТИНОК ІЗ
ЮКАВІВСЬКИМ ПОТЕНЦІАЛОМ ВЗАЄМОДІЇ

* Львівський національний університет ім. І.Я.Франка, 79000 Львів,
вул. Університетська 1

ЛЬВІВ

УДК: 536; 536.77; 538.91; 538.97

PACS: 05.20.Jj, 05.70.Np, 61.20.-p, 68.03.-g

Просторово обмежена система частинок із юкавівським потенціалом взаємодії

М.Ф.Головко, І.Я.Кравців, Є.М.Сов'як

Анотація. Розглянуто обмежену твердою стінкою систему точкових частинок з потенціалом Юкави взаємодії між частинками. Отримано розв'язок рівняння Орнштейна-Церніке для парної кореляційної функції. Методом функціонального диференціювання знайдено вираз для профілю густини частинок. Значення профілю на поверхні відповідає умові контактної теореми. Показано, що у випадку притягувальної взаємодії із збільшенням густини системи змінюється знак коефіцієнта адсорбції

Spatially confined system of the point particles with Yukawa potential of the interaction

M.F.Holovko, I.Y.Kravtsiv, E.M.Soviak

Abstract. Hard wall confined system of the of point particles with Yukawa potential of interaction is considered. The solution of Ornstien-Zernike equation for the pair correlation function is obtained. The expression of particles density profile is founded by the method of functional differentiation. The contact value of profile satisfies the condition of the contact theorem. In the case of attractive interaction it is shown the change of the sign of the adsorption coefficient with the increase density of particles.

Подається в Condensed Matter Physics

Submitted to Condensed Matter Physics

1. Вступ

Дослідження систем із далекосяжною складовою потенціалу взаємодії між частинками типу потенціалу Юкави представляє значний теоретичний інтерес, зумовлений перш за все простотою самого потенціалу. Відомий також аналітичний розв'язок середньо сферичного наближення для системи твердих сфер з юкавівською взаємодією [1]. Потенціал Юкави можна застосовувати до опису систем як заряджених, так і нейтральних частинок. Набори юкавівських потенціалів використовуються для апроксимації реальних потенціалів взаємодії в простих рідинах [2], колоїдних флюїдах [3, 4] та інших системах [5].

Не дивлячись на значні успіхи при дослідженні просторово однорідних систем частинок з потенціалом Юкави, дослідження просторово неоднорідних систем залишається актуальною задачею. Значно більших результатів досягнуто в дослідженнях просторово неоднорідних систем заряджених частинок. В працях [6–8] отримано вирази для парних та унарних функцій розподілу системи точкових іонів обмеженої твердою стінкою. Результати піонерської праці [9] дозволили отримати аналітичний вигляд внеску близькосяжних взаємодій у структурні властивості просторово обмежених систем. Ці та інші дослідження суттєво поглибили розуміння поверхневих ефектів у системах з електростатичною взаємодією.

При розрахунках структурних властивостей просторово неоднорідних систем важливим моментом є відповідність отриманих результатів певним точним співвідношенням. Особливу роль відіграють точні співвідношення для контактних значень профілів густини [10] та профілів заряду [11], так звані контактні теореми. Зокрема, у відповідності з контактною теоремою для профілю густини контактне значення густини числа частинок поблизу непроникної стінки визначається тиском флюїду при відсутності стінки. Для системи точкових іонів поблизу стінки показано, що в наближенні хаотичних фаз отримані вирази для профілів густини відповідають умові контактної теореми [12].

Дана робота присвячена дослідженню термодинамічних і структурних властивостей просторово неоднорідної системи частинок з потенціалом взаємодії Юкави. Нами буде отримано вирази для вільної енергії системи, парної кореляційної функції та розподілу густини системи частинок. Буде показано, що для останнього виконується контактна умова.

2. Постановка задачі

Розглянемо двофазну систему точкових частинок одного сорту у об'ємі V , фази у якій розмежовані площиною $z = 0$. Нехай у верхній частині простору ($z > 0$) знаходиться фаза (верхня фаза) з густиною частинок рівною ρ_+ , а у нижній частині простору ($z < 0$) нижня фаза з густиною частинок ρ_- . Потенціал взаємодії між двома частинками, розташування яких задається радіусами-векторами \vec{R}_1 та \vec{R}_2 декартової системи координат, представимо у вигляді суми близькосяжного потенціалу твердих сфер

$$u^{hs}(R_{12}) = \begin{cases} \infty, & R_{12} < \sigma, \\ 0, & R_{12} > \sigma \end{cases} \quad (2.1)$$

та далекосяжного потенціалу Юкави

$$\Phi(R_{12}) = A \frac{e^{-\alpha R_{12}}}{R_{12}}, \quad (2.2)$$

де: A – константа взаємодії, $R_{12} = |\vec{R}_1 - \vec{R}_2|$ – відстань між частинками, а σ – діаметр твердих сфер.

Потенціальна енергія системи складається з енергії взаємодії між частинками та енергії частинок у зовнішньому полі

$$U_N = \sum_{j < i} u^{hs}(R_{ij}) + \sum_{j < i} \Phi(R_{ij}) + \sum_{a,i}^N w_a(z_i). \quad (2.3)$$

Зовнішнє поле $w_a(z_1)$ формує межу поділу фаз. Індекс a вказує на належність частинки до певної фази і приймає значення $+$ – для верхньої і $-$ – для нижньої фази,

$$w_+(\vec{R}_i) = \begin{cases} 0, & z_i > 0, \\ \infty, & z_i < 0, \end{cases} \quad w_-(\vec{R}_i) = \begin{cases} \infty, & z_i > 0, \\ 0, & z_i < 0. \end{cases} \quad (2.4)$$

Надалі ми подібно, як це здійснюється в рамках методу колективних змінних при врахуванні близькосяжних взаємодій методом функціонального диференціювання [6], обмежимося розглядом лише далекосяжної складової потенціальної енергії. Введемо мікроскопічну густину частинок

$$\hat{\rho}(\vec{R}) = \sum_{a,i=1}^N \delta(\vec{R} - \vec{R}_i). \quad (2.5)$$

Здійсимо в (2.3) фур'є-перетворення парного потенціалу взаємодії $\Phi(R_{ij})$

$$\tilde{\Phi}(k) = \int_V \Phi(R) e^{i\vec{k}\vec{R}} d\vec{R} \quad (2.6)$$

і виділимо власноенергетичну частину потенціальної енергії ($i = j$), тоді для потенційної енергії системи отримаємо рівність:

$$U_N^l = \frac{1}{2} \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \tilde{\Phi}(k) \hat{\rho}_{\vec{k}} \hat{\rho}_{-\vec{k}} - \frac{1}{2} \frac{N}{V} \sum_{\vec{k}} \tilde{\Phi}(k) + \sum_{a,i}^N w_a(z_i), \quad (2.7)$$

де індекс l вказує на те, що в потенціальній енергії враховуються лише далекосяжні складові взаємодії між частинками, а

$$\hat{\rho}_{\vec{k}} = \sum_{a,i}^N \exp(i\vec{k}\vec{R}_i) \quad (2.8)$$

– фур'є-образ мікроскопічної густини частинок.

Вільна енергія системи визначається за співвідношенням

$$F_N^l = F_N^{id} + F_N^{l,ex} = F_N^{id} - T \ln Q_N^l, \quad (2.9)$$

в якому F_N^{id} – вільна енергія системи без взаємодії між частинками

$$F_N^{id} = -T \sum_{a,i}^N N_a \{1 - \ln(\rho_a \Lambda^3)\}, \quad (2.10)$$

Q_N^l – конфігураційний інтеграл системи частинок із далекосяжною взаємодією

$$Q_N^l = \frac{1}{V^N} \int_V \prod_i^N \vec{R}_i \exp\left(-\frac{1}{T} U_N^l\right), \quad (2.11)$$

а $F_N^{l,ex}$ представляє собою вклад у вільну енергію далекосяжних взаємодій, T – вимірювана в одиницях енергії температура, а N_+ і N_- – число частинок у верхній та нижній половині простору, відповідно, Λ – довжина теплової хвилі де Бройля.

3. Наближення хаотичних фаз для вільної енергії системи

Розрахуємо конфігураційний інтеграл Q_N^l , який в рамках методу колективних змінних має наступний вигляд:

$$Q_N^l = \int \prod_i d\vec{R}_i \int \prod_{\vec{k}} d\rho_{\vec{k}} \int \prod_{\vec{k}} d\omega_{\vec{k}} \exp \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \tilde{\nu}(k) \rho_{\vec{k}} \rho_{-\vec{k}} - \frac{1}{2} N \sum_{\vec{k}} \tilde{\nu}(k) + \frac{1}{T} \sum_{a,i} w_a(z_i) + 2i\pi \sum_{\vec{k}} \omega_{-\vec{k}} (\rho_{-\vec{k}} - \hat{\rho}_{-\vec{k}}) \right\}, \quad (3.1)$$

в якому для зручності розрахунку ми ввели

$$\nu(\tilde{k}) = \frac{1}{TV} \tilde{\Phi}(k) = \frac{A}{TV} \frac{4\pi}{k^2 + \alpha^2}. \quad (3.2)$$

Інтегрування гаусової форми за колективними змінними приводить до наступного результату:

$$Q_N^l = \exp \left\{ \frac{1}{2} N \sum_{\vec{k}} \tilde{\nu}(k) - \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \ln \frac{2\pi}{\tilde{\nu}(k)} \right\} \int \prod_{\vec{k}} d\omega_{\vec{k}} \int \prod_{a,i} d\vec{R}_i e^{-\frac{1}{T} \sum_{a,i} w_a(z_i)} \exp \left\{ -2\pi^2 \sum_{\vec{k}} \frac{1}{\tilde{\nu}(k)} \omega_{\vec{k}} \omega_{-\vec{k}} - 2i\pi \sum_{\vec{k}} \omega_{-\vec{k}} \hat{\rho}_{-\vec{k}} \right\}. \quad (3.3)$$

Використавши кумулянтне розвинення [6], виконаємо інтегрування в просторі індивідуальних змінних частинок. Тоді, обмежуючись врахуванням лише нульового, першого та другого кумулянтів, для конфігураційного інтеграла у наближенні хаотичних фаз маємо

$$Q_N^{l,RPA} = \exp \left\{ \mathfrak{M}_0 - \frac{1}{2} N \sum_{\vec{k}} \tilde{\nu}(k) - \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \ln \frac{2\pi}{\tilde{\nu}(k)} \right\} \int \prod_{\vec{k}} d\omega_{\vec{k}} \exp \left\{ -2\pi^2 \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \tilde{g}^{-1}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \omega_{\vec{k}_1} \omega_{\vec{k}_2} - 2\pi i \sum_{\vec{k}} \mathfrak{M}_1(\vec{k}) \omega_{\vec{k}} \right\}, \quad (3.4)$$

де: $\mathfrak{M}_0(\vec{k})$, $\mathfrak{M}_1(\vec{k})$, $\mathfrak{M}_2(\vec{k}_1, \vec{k}_2)$ представляють собою нульовий, перший та другий кумулянти відповідно

$$\mathfrak{M}_0 = N_+ \ln \left\{ \frac{1}{V} \int_V d\vec{R} e^{-\frac{1}{T} w_+(z)} \right\} + N_- \ln \left\{ \frac{1}{V} \int_V d\vec{R} e^{-\frac{1}{T} w_-(z)} \right\}, \quad (3.5)$$

$$\mathfrak{M}_1(\vec{k}) = \delta_{\vec{p},0} \left\{ \rho_+ \int_V dz e^{-\frac{1}{T} w_+(z)} e^{iqz} + \rho_- \int_V dz e^{-\frac{1}{T} w_-(z)} e^{iqz} \right\}, \quad (3.6)$$

$$\begin{aligned} \mathfrak{M}_2(\vec{k}_1, \vec{k}_2) &= \delta_{\vec{p}_1+\vec{p}_2,0} \\ &\left\{ \rho_+ \int_V dz e^{-\frac{1}{T} w_+(z)} e^{i(q_1+q_2)z} + \rho_- \int_V dz e^{-\frac{1}{T} w_-(z)} e^{i(q_1+q_2)z} \right\} - \\ &\delta_{\vec{p}_1,0} \delta_{\vec{p}_2,0} \left\{ \rho_+ \frac{1}{V_+} \int_V dz e^{-\frac{1}{T} w_+(z)} e^{i(q_1)z} \int_V dz e^{-\frac{1}{T} w_+(z)} e^{i(q_2)z} + \right. \\ &\left. \rho_- \frac{1}{V_-} \int_V dz e^{-\frac{1}{T} w_-(z)} e^{i(q_1)z} \int_V dz e^{-\frac{1}{T} w_-(z)} e^{i(q_2)z} \right\}, \quad (3.7) \end{aligned}$$

$$V_+ = \int_V dz e^{-\frac{1}{T} w_+(z)}, \quad V_- = \int_V dz e^{-\frac{1}{T} w_-(z)}, \quad (3.8)$$

а $\delta_{\vec{p},0}$, $\delta_{\vec{p}_1+\vec{p}_2,0}$ – символи Кронекера.

В (3.4) ми ввели матрицю \mathbb{G}^{-1} безмежної вимірності, елементами якої є

$$\tilde{g}^{-1}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \frac{1}{\tilde{\nu}(k)_1} \delta_{\vec{k}_1+\vec{k}_2,0} + \mathfrak{M}_2(\vec{k}_1, \vec{k}_2), \quad (3.9)$$

а елементи оберненої до неї матриці \mathbb{G} визначаються з рівняння

$$\tilde{g}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = -\tilde{\nu}(k_1) - \tilde{\nu}(k_1) \sum_{\vec{k}} M_2(-\vec{k}_1, \vec{k}_2) \tilde{g}(\vec{k}_1, \vec{k}_2), \quad (3.10)$$

Квадратичну матричну форму за змінними $\omega_{\vec{k}}$ в рівності (3.4) приведемо до діагонального вигляду, подібно, як це було здійснено у праці [8]. Тоді в результаті інтегрування у наближенні хаотичних фаз конфігураційний інтеграл двофазної просторово неоднорідної системи точкових частинок з юкавівською взаємодією можна записати у вигляді

$$Q_N^{l,RPA} = \exp \left\{ \mathfrak{M}_0 + \frac{1}{2} N \sum_{\vec{k}} \tilde{\nu}(k) - \frac{1}{2} \ln \det \{ \mathbf{1} + \tilde{\nu} \mathbf{M}_2 \} - \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \tilde{g}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \mathfrak{M}_1(\vec{k}_1) \mathfrak{M}_1(\vec{k}_2) \right\}. \quad (3.11)$$

Розглянемо останній доданок рівності (3.11) з врахуванням (3.10).

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \tilde{g}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \mathfrak{M}_1(\vec{k}_1) \mathfrak{M}_1(\vec{k}_2) &= - \sum_{\vec{k}_1} \tilde{\nu}(k_1) \mathfrak{M}_1(\vec{k}_1) \mathfrak{M}_1(-\vec{k}_1) - \\ \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}} \tilde{\nu}(k_1) \mathfrak{M}_2(-\vec{k}_1, \vec{k}) \tilde{g}(\vec{k}, \vec{k}_2) \mathfrak{M}_1(\vec{k}_1) \mathfrak{M}_1(\vec{k}_2) &= \\ \sum_{\vec{k}_1} \tilde{\nu}(k_1) \mathfrak{M}_1(\vec{k}_1) \mathfrak{M}_1(-\vec{k}_1), \end{aligned} \quad (3.12)$$

оскільки, в термодинамічній границі ($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $\rho = const$)

$$\sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}} \tilde{\nu}(k_1) \mathfrak{M}_2(-\vec{k}_1, \vec{k}) \tilde{g}(\vec{k}, \vec{k}_2) \mathfrak{M}_1(\vec{k}_1) \mathfrak{M}_1(\vec{k}_2) = 0. \quad (3.13)$$

Тоді для вільної енергії системи у наближенні хаотичних фаз при врахуванні лише далекосяжних взаємодій між частинками матимемо:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} F_N^{l,RPA} &= \frac{1}{T} F_N^{l,id} - \mathfrak{M}_0 - \frac{1}{2} N \sum_{\vec{k}} \tilde{\nu}(k) + \\ \frac{1}{2} \ln \det\{\mathbf{1} + \tilde{\nu} \mathbf{M}_2\} &+ \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \tilde{\nu}(k) \mathfrak{M}_1(\vec{k}) \mathfrak{M}_1(-\vec{k}), \end{aligned} \quad (3.14)$$

де: $\mathbf{1} + \tilde{\nu} \mathbf{M}_2$ являє собою матрицю, елементи якої визначаються наступним виразом

$$\delta_{\vec{k}_1 + \vec{k}_2, 0} + \tilde{\nu}(k_1) \mathfrak{M}_2(-\vec{k}_1, \vec{k}_2). \quad (3.15)$$

4. Профіль густини частинок

Густину системи будемо знаходити шляхом функціонального диференціювання вільної енергії F_N^l (3.14) системи за зовнішнім полем

$$\rho(z_1) = \frac{1}{T} \frac{\delta}{\delta w_a(z_1)} F_N^l. \quad (4.1)$$

Функціональну похідна стосується доданків, які містять кумулянти. Тоді у наближенні хаотичних фаз:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \frac{\delta F_N^{l,RPA}}{\delta w_a(\vec{R}_1)} &= - \frac{\delta \mathfrak{M}_0}{\delta w_a(\vec{R}_1)} + \frac{1}{2} \frac{\delta}{\delta w(\vec{R}_1)} \ln \det\{\mathbf{1} + \tilde{\nu} \mathbf{M}_2\} + \\ \frac{1}{2} \frac{\delta}{\delta w(\vec{R}_1)} \sum_{\vec{k}} \tilde{\nu}(k) \mathfrak{M}_1(\vec{k}) \mathfrak{M}_1(-\vec{k}), \end{aligned} \quad (4.2)$$

Перший доданок в (4.2) рівний

$$- \frac{\delta \mathfrak{M}_0}{\delta w_a(\vec{R}_1)} = \rho_a e^{-\frac{1}{T} w_a(\vec{R}_1)}. \quad (4.3)$$

У другому доданку врахуємо, що похідна від $\mathfrak{M}_2(\vec{k}_1, -\vec{k}_1)$ у термодинамічній границі рівна нулю. Тоді:

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta w_a(\vec{R}_1)} \ln \det\{\mathbf{1} + \tilde{\nu} \mathbf{M}_2\} &= \\ \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \frac{\delta \mathfrak{M}_2(\vec{k}_1, \vec{k}_2)}{\delta w_a(\vec{R}_1)} \frac{\delta}{\delta \mathfrak{M}_2(\vec{k}_1, \vec{k}_2)} \ln \det\{\mathbf{1} + \tilde{\nu} \mathbf{M}_2\} &= \\ - \rho_a e^{-\frac{1}{T} w_a(\vec{R}_1)} g_a(\vec{R}_1), \end{aligned} \quad (4.4)$$

де: $g_a(\vec{R}_1)$ - являє собою регулярну частину екранованого потенціалу

$$g_a(\vec{R}_1) = \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} [1 - \delta_{\vec{k}_1 + \vec{k}_2, 0}] \tilde{g}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) e^{-i\vec{k}_1 \vec{R}_1 - i\vec{k}_2 \vec{R}_2}. \quad (4.5)$$

Третій доданок (4.2), врахувавши вигляд для першого кумулянта (3.6), можна записати у вигляді

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta w_a(\vec{R}_1)} \sum_{\vec{k}} \tilde{\nu}(k) \mathfrak{M}_1(\vec{k}) \mathfrak{M}_1(-\vec{k}) &= \\ \rho_a e^{-\frac{1}{T} w_a(\vec{R}_1)} \sum_{\vec{k}} \tilde{\nu}(k) [1 - \delta_{\vec{k}, 0}] e^{-i\vec{k} \vec{R}_1} \mathfrak{M}_1(-\vec{k}) &= \\ - \rho_a \frac{1}{T} e^{-\frac{1}{T} w_a(\vec{R}_1)} \sum_b \rho_b \int_V d\vec{R}_2 \Phi_{ab}(|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|) [e^{-\frac{1}{T} w_b(\vec{R}_2)} - 1]. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Таким чином із рівностей (4.1–4.6) для профілю густини просторово неоднорідної системи точкових частинок з юкавівською взаємодією у наближенні хаотичних фаз отримаємо наступну рівність

$$\begin{aligned} \rho_a(\vec{R}_1) &= \rho_a e^{-\frac{1}{T} w_b(\vec{R}_1)} \left\{ 1 - \frac{1}{2} g_a(\vec{R}_1) - \right. \\ \left. \frac{1}{T} \sum_b \rho_b \int_V d\vec{R}_2 \Phi_{ab}(|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|) [e^{-\frac{1}{T} w_b(\vec{R}_2)} - 1] \right\}. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Останній доданок в (4.6) має характер потенціалу взаємодії частинок з поверхнею. Подібним чином з просторово однорідного по-

тенціалу Ленарда-Джонса "6-12" визначається поверхневий потенціал "3-9" [6]. Відмітимо, що в іонних системах останній доданок, зв'язаний із вкладом вихідного потенціалу у профіль густини, відсутній завдяки умові загальної електричної нейтральності системи.

5. Парна кореляційна функція системи

Рівняння (3.10) для знаходження фур'є-образів екранованих потенціалів у просторі координат з точністю до доданків, які зникають у термодинамічній границі, має вигляд:

$$g_{ab}(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = -\frac{1}{T} \Phi_{ab}(R_{12}) - \frac{1}{T} \sum_c \rho_c \int_V d\vec{R}_3 e^{-\frac{1}{T} w_c(\vec{R}_3)} \Phi_{ac}(|\vec{R}_1 - \vec{R}_3|) g_{cb}(\vec{R}_3, \vec{R}_2). \quad (5.1)$$

Це рівняння повністю співпадає з просторово неоднорідним рівнянням Орнштейна-Церніке

$$h_{ab}(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = c_{ab}(\vec{R}_1, \vec{R}_2) + \sum_c \int_V d\vec{R}_3 \rho_c(\vec{R}_3) c_{ac}(\vec{R}_1, \vec{R}_3) h_{cb}(\vec{R}_3, \vec{R}_2), \quad (5.2)$$

якщо в останньому праву кореляційну функцію прирівняти, як це має місце у середньо сферичному наближенні для системи точкових частинок, до потенціалу взаємодії між частинками, а для густини за нульове наближення використати густину вільних частинок у зовнішньому полі $w(\vec{R})$.

$$\rho_a(\vec{R}_1) = \rho_a e^{-\frac{1}{T} w_a(\vec{R}_1)}, \quad c_{ab}(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = -\frac{1}{T} \Phi_{ab}(R_{12}), \quad (5.3)$$

В цьому випадку екранований потенціал і парна кореляційна функція співпадають $h_{ab}(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = h_{ab}^l(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = g_{ab}(\vec{R}_1, \vec{R}_2)$.

Розв'яжемо просторово неоднорідне рівняння Орнштейна-Церніке для системи точкових частинок у наближенні густини вільних частинок у зовнішньому полі для густини системи. Враховуючи симетрію потенціальної енергії запишемо парну кореляційну функцію та потенціал Юкави наступним чином

$$h_{ab}^l(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = h^l(s_{12}, z_1, z_2), \quad \Phi_{ab}(R_{12}) = A \frac{\exp(-\alpha \sqrt{s_{12}^2 + (z_1 - z_2)^2})}{\sqrt{s_{12}^2 + (z_1 - z_2)^2}}. \quad (5.4)$$

де: \vec{s}_1, \vec{s}_2 - проекції радіус-векторів \vec{R}_1 та \vec{R}_2 , відповідно, на площину $z = 0$, $s_{12} = |\vec{s}_1 - \vec{s}_2|$ - відстань між проекціями, а z_1 та z_2 - координати частинки у напрямі перпендикулярному поверхні.

Тоді рівняння Орнштейна-Церніке, враховуючи сходинковий характер наближення для густини частинок системи, матиме вигляд

$$h^l(s_{12}, z_1, z_2) = -\frac{A \exp(-\alpha \sqrt{s_{12}^2 + (z_1 - z_2)^2})}{T \sqrt{s_{12}^2 + (z_1 - z_2)^2}} - \frac{A \rho_+}{T} \int_S d\vec{s}_3 \int_0^\infty dz_3 \frac{\exp(-\alpha \sqrt{s_{13}^2 + (z_1 - z_3)^2})}{\sqrt{s_{13}^2 + (z_1 - z_3)^2}} h^l(s_{32}, z_3, z_2) - \frac{A \rho_-}{T} \int_S d\vec{s}_3 \int_{-\infty}^0 dz_3 \frac{\exp(-\alpha \sqrt{s_{13}^2 + (z_1 - z_3)^2})}{\sqrt{s_{13}^2 + (z_1 - z_3)^2}} h^l(s_{32}, z_3, z_2), \quad (5.5)$$

де інтегрування за \vec{s}_3 виконується у нескінченній площині S .

Подібним чином, як у [13], введемо односторонні парні кореляційні функції $h_+^l(s_{12}, z_1, z_2)$ та $h_-^l(s_{12}, z_1, z_2)$.

$$\begin{aligned} h^l(s_{12}, z_1, z_2) &= h_+^l(s_{12}, z_1, z_2) - h_-^l(s_{12}, z_1, z_2), \\ h_+^l(s_{12}, z_1, z_2) &= \begin{cases} h^l(s_{12}, z_1, z_2), & z_1 > 0, \\ 0, & z_1 < 0, \end{cases} \\ h_-^l(s_{12}, z_1, z_2) &= \begin{cases} 0, & z_1 > 0, \\ -h^l(s_{12}, z_1, z_2), & z_1 < 0, \end{cases} \end{aligned} \quad (5.6)$$

Здійснивши у (5.6) перетворення Фур'є, для фур'є-образів односторонніх парних кореляційних функцій після нескладних перетворень отримаємо наступне рівняння:

$$P_+(p, q_1) \tilde{h}_+^l(p, q_1, q_2) - P_-(p, q_1) \tilde{h}_-^l(p, q_1, q_2) = -4\pi \frac{A}{T} \delta(q_1 + q_2), \quad (5.7)$$

де:

$$\tilde{h}_{+(-)}^l(p, q_1, q_2) = \int_S d\vec{s}_{12} e^{i\vec{p}\vec{s}_{12}} \int_{-\infty}^\infty dz_1 e^{iq_1 z_1} \int_{-\infty}^\infty dz_2 e^{iq_2 z_2} h_{+(-)}^l(s_{12}, z_1, z_2), \quad (5.8)$$

а коефіцієнти $P_+(p, q_1)$ та $P_-(p, q_1)$ представляють собою квадратичні поліноми за змінною q_1

$$P_+(p, q_1) = p^2 + q_1^2 + \gamma_+^2, \quad P_-(p, q_1) = p^2 + q_1^2 + \gamma_-^2,$$

$$\begin{aligned}\gamma_+^2 &= \alpha^2 + \varkappa_+^2, & \gamma_-^2 &= \alpha^2 + \varkappa_-^2, \\ \varkappa_+^2 &= 4\pi A \frac{\rho_+}{T}, & \varkappa_-^2 &= 4\pi A \frac{\rho_-}{T}.\end{aligned}\quad (5.9)$$

Індекси "+" і "-" в цих коефіцієнтах не відповідають області їх аналітичності, а лише вказують на їх місце у рівності (5.7).

Рівняння (5.7) відоме, як задача Рімана [15]. Скористаємося методикою, запропонованою в [13, 14], і здійснимо факторизацію рівняння. Надалі ми обмежимося випадком $A > -\alpha T/(4\pi\rho)$, оскільки сильно притягальний потенціал Юкави $A < -\alpha T/(4\pi\rho)$ вимагає окремого розгляду. Представимо дріб $P_-(p, q_1)/P_+(p, q_1)$ у вигляді

$$\frac{P_-(p, q_1)}{P_+(p, q_1)} = \frac{Q_+(p, q_1)}{Q_-(p, q_1)}, \quad (5.10)$$

в якому функції $Q_+(p, q_1)$, $Q_-(p, q_1)$, як функції змінної q_1 , аналітичні і не мають нулів у верхній + або нижній - півплощинах комплексної площини. Останні легко знайти, оскільки коефіцієнти рівняння (5.7) квадратичні поліноми змінної q_1

$$\begin{aligned}Q_+(p, q_1) &= \frac{q_1 + i\alpha_-(p)}{q_1 + i\alpha_+(p)}, & Q_-(p, q_1) &= \frac{q_1 - i\alpha_+(p)}{q_1 - i\alpha_-(p)}, \\ \alpha_{+(-)}(p) &= \sqrt{p^2 + \gamma_{+(-)}^2}.\end{aligned}\quad (5.11)$$

Тоді рівняння (5.7) можна переписати наступним чином:

$$\begin{aligned}\frac{\tilde{h}_+^l(p, q_1, q_2)}{Q_+(p, q_1)} - \frac{\tilde{h}_-^l(p, q_1, q_2)}{Q_-(p, q_1)} &= \\ -4\pi \frac{A}{T} \frac{1}{Q_+(p, -q_2) P_+(p, -q_2)} \delta(q_1 + q_2).\end{aligned}\quad (5.12)$$

Представимо в рівності (5.7) δ -функцію Дірака у вигляді різниці односторонніх функцій $\delta(q_1 + q_2) = \delta_+(q_1 + q_2) - \delta_-(q_1 + q_2)$, аналітичних, відповідно, у верхній та нижній півплощинах комплексної площини. Оскільки індекс задачі (5.12) рівний нулю [15] для фур'є-образів односторонніх парних кореляційних функцій отримаємо:

$$\begin{aligned}\tilde{h}_+^l(p, q_1, q_2) &= -4\pi \frac{A}{T} Q_+(p, q_1) \frac{\delta_+(q_1 + q_2)}{Q_+(p, -q_2) P_+(p, -q_2)} \\ \tilde{h}_-^l(p, q_1, q_2) &= -4\pi \frac{A}{T} Q_-(p, q_1) \frac{\delta_-(q_1 + q_2)}{Q_+(p, -q_2) P_+(p, -q_2)}.\end{aligned}\quad (5.13)$$

Підставимо (5.9) та (5.11) у (5.13), тоді для $\tilde{h}_{+(-)}^l(p, q_1, q_2)$ отримаємо:

$$\begin{aligned}\tilde{h}_+^l(p, q_1, q_2) &= -4\pi \frac{A}{T} \frac{q_1 + i\alpha_-(p)}{q_1 + i\alpha_+(p)} \frac{\delta_+(q_1 + q_2)}{(q_2 - i\alpha_-(p))(q_2 + i\alpha_+(p))}, \\ \tilde{h}_-^l(p, q_1, q_2) &= -4\pi \frac{A}{T} \frac{q_1 - i\alpha_+(p)}{q_1 - i\alpha_-(p)} \frac{\delta_-(q_1 + q_2)}{(q_2 - i\alpha_-(p))(q_2 + i\alpha_+(p))}.\end{aligned}\quad (5.14)$$

Знайдемо тепер оригінали односторонніх парних кореляційних функцій. Для цього здійснимо обернене перетворення Фур'є

$$\begin{aligned}h^l(s_{12}, z_1, z_2) &= \int \frac{d\vec{p}}{(2\pi)^2} e^{-i\vec{p}s_{12}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq_1}{2\pi} e^{-iq_1 z_1} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq_2}{2\pi} e^{-iq_2 z_2} \\ &\quad \left\{ \tilde{h}_+^l(p, q_1, q_2) - \tilde{h}_-^l(p, q_1, q_2) \right\}.\end{aligned}\quad (5.15)$$

Розрахуємо інтеграл за змінною q_2 . Представимо односторонні δ -функції у наступному вигляді:

$$\delta_+(\zeta) = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \frac{i}{\zeta + i\varepsilon}, \quad \delta_-(\zeta) = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \frac{i}{\zeta - i\varepsilon}.\quad (5.16)$$

Розглянемо випадок, коли перша частинка знаходиться у верхній фазі $z_1 > 0$. Оскільки функція $\tilde{h}_-^l(p, q_1, q_2)$ аналітична функція змінної q_1 у нижній половині комплексної площини, то результат інтегрування цієї функції за q_1 рівний нулеві. Тоді для $z_2 > 0$, замикаючи контур інтегрування за q_2 у нижній половині комплексної площини, знаходимо

$$\begin{aligned}\lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq_2}{2\pi} \frac{i e^{-iq_2 z_2}}{(q_2 - i\alpha_-(p))(q_2 + i\alpha_+(p))(q_1 + q_2 + i\varepsilon)} &= \\ \frac{i e^{-\alpha_+(p)z_2}}{(\alpha_+(p) + \alpha_-(p))(q_1 - i\alpha_+(p))} + \frac{e^{iq_1 z_2}}{(q_1 + i\alpha_-(p))(q_1 - i\alpha_+(p))}.\end{aligned}\quad (5.17)$$

Виконаємо тепер інтегрування за змінною q_1 . Оскільки $z_1 > 0$, маємо

$$\begin{aligned}-4\pi \frac{A}{T} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq_1}{2\pi} e^{-iq_1 z_1} \left\{ \frac{i e^{-\alpha_+(p)z_2}}{(\alpha_+(p) + \alpha_-(p))(q_1 - i\alpha_+(p))} \right. \\ \left. - \frac{e^{iq_1 z_2}}{(q_1 + i\alpha_-(p))(q_1 - i\alpha_+(p))} \right\} \frac{q_1 + i\alpha_-(p)}{q_1 + i\alpha_+(p)} =\end{aligned}$$

$$-2\pi \frac{A}{T} \left\{ \frac{1}{\alpha_+(p)} e^{-\alpha_+(p)|z_1-z_2|} - \frac{1}{\alpha_+(p)} \frac{\alpha_+(p) - \alpha_-(p)}{\alpha_+(p) + \alpha_-(p)} e^{-\alpha_+(p)(z_1+z_2)} \right\}. \quad (5.18)$$

Здійснивши обернене перетворення Фур'є за плоским вектором \vec{p} , отримаємо вираз для парної кореляційної функції у випадку, коли обидві частинки перебувають у верхній частині простору $z_1 > 0$, $z_2 > 0$.

$$h_{++}^l(s_{12}, z_1, z_2) = -\frac{A}{T} \int_0^\infty p J_0(p s_{12}) dp \quad (5.19)$$

$$\left\{ \frac{1}{\alpha_+(p)} e^{-\alpha_+(p)|z_1-z_2|} - \frac{1}{\alpha_+(p)} \frac{\alpha_+(p) - \alpha_-(p)}{\alpha_+(p) + \alpha_-(p)} e^{-\alpha_+(p)(z_1+z_2)} \right\} = -\frac{A}{T} \frac{e^{-\gamma+R_{12}}}{R_{12}} + \frac{A}{T} \int_0^\infty J_0(p s_{12}) \frac{p dp}{\alpha_+(p)} \frac{\alpha_+(p) - \alpha_-(p)}{\alpha_+(p) + \alpha_-(p)} e^{-\alpha_+(p)(z_1+z_2)},$$

де перший доданок у (5.19) представляє просторово однорідну частину парної кореляційної функції, а другий доданок - регулярну частину парної кореляційної функції зумовлену вкладом просторової неоднорідності. $J_0(x)$ - функція Бесселя першого роду.

$$J_0(p s_{12}) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi d\varphi e^{i p s_{12} \cos \varphi}. \quad (5.20)$$

Подібним чином розраховуємо парну кореляційну функцію для інших ділянок простору. Остаточно для парної кореляційної функції двофазної системи точкових частинок з юкавівським потенціалом взаємодії між частинками отримаємо наступні вирази:

$$(z_1 > 0, \quad z_2 > 0), \quad (5.21)$$

$$h_{++}^l(s_{12}, z_1, z_2) = -\frac{A}{T} \frac{e^{-\gamma+R_{12}}}{R_{12}} +$$

$$\frac{A}{T} \int_0^\infty J_0(p s_{12}) \frac{p dp}{\alpha_+(p)} \frac{\alpha_+(p) - \alpha_-(p)}{\alpha_+(p) + \alpha_-(p)} e^{-\alpha_+(p)(z_1+z_2)},$$

$$(z_1 > 0, \quad z_2 < 0), \quad (5.22)$$

$$h_{+-}^l(s_{12}, z_1, z_2) = -\frac{A}{T} \int_0^\infty J_0(p s_{12}) p dp \frac{e^{-\alpha_+(p)z_1 + \alpha_-(p)z_2}}{\alpha_+(p) + \alpha_-(p)},$$

$$(z_2 > 0, \quad z_1 < 0), \quad (5.23)$$

$$h_{-+}^l(s_{12}, z_1, z_2) = -\frac{A}{T} \int_0^\infty J_0(p s_{12}) p dp \frac{e^{\alpha_-(p)z_1 - \alpha_+(p)z_2}}{\alpha_+(p) + \alpha_-(p)},$$

$$(z_1 < 0, \quad z_2 < 0),$$

$$h_{--}^l(s_{12}, z_1, z_2) = -\frac{A}{T} \frac{e^{-\gamma-R_{12}}}{R_{12}} - \quad (5.24)$$

$$\frac{a}{T} \int_0^\infty J_0(p s_{12}) \frac{p dp}{\alpha_-(p)} \frac{\alpha_+(p) - \alpha_-(p)}{\alpha_+(p) + \alpha_-(p)} e^{\alpha_-(p)(z_1+z_2)},$$

З рівностей (5.21–5.24) легко отримати парні кореляційні функції для кулонівських систем точкових частинок [13, 14]. Для цього слід покласти $\alpha = 0$ та $A = Q_1 Q_2$, де Q_1, Q_2 електричні заряди частинок 1 та 2.

6. Рівняння стану просторово однорідної системи з потенціалом взаємодії типу потенціалу Юкави

При відсутності зовнішніх полів, які формують межу поділу фаз, рівність (3.14) переходить у вираз для вільної енергії просторово однорідної системи. При цьому частина вільної енергії, яка зв'язана з взаємодією між частинками, у наближенні хаотичних фаз може бути знайдена шляхом інтегрування за параметром включення взаємодії ξ [6]

$$F_N^{l, RPA, ex} = \frac{1}{2} \rho N \int_V d\vec{R}_{12} \Phi(R_{12}) \int_0^1 d\xi [1 + h(\xi, R_{12})]. \quad (6.1)$$

Просторово однорідну частину парної кореляційної функції можна знайти з її просторово неоднорідного вигляду, поклавши в останньому $\rho_+ = \rho_- = \rho$. Включення параметра взаємодії означає заміну константи взаємодії A на ξA . Тоді, інтегруючи за \vec{R}_{12} , маємо

$$A \int_0^\infty e^{-\alpha R_{12}} \left(R_{12} - \xi \frac{A}{T} e^{-R_{12} \sqrt{\alpha^2 + \xi \kappa^2}} \right) = \quad (6.2)$$

$$\frac{A}{\alpha^2} + \frac{A}{4\pi\rho} \left(\sqrt{\alpha^2 + \xi \kappa^2} - \alpha \right).$$

Виконавши інтегрування за параметром включення взаємодії, для $F_N^{l,RPA,ex}$ отримаємо наступний вираз

$$F_N^{l,RPA,ex} = VT \left(\frac{\alpha^3}{12\pi} - \frac{(\alpha^2 + \varkappa^2)^{3/2}}{12\pi} + \frac{\alpha \varkappa^2}{8\pi} + \frac{\rho \varkappa^2}{2\alpha^2} \right). \quad (6.3)$$

Рівняння стану просторово однорідної системи знаходимо шляхом диференціювання вільної енергії за об'ємом системи при сталій температурі та числі частинок.

$$P = \left[\frac{\partial}{\partial V} F_N \right]_{T,N} = \left[\frac{\partial}{\partial V} (F_N^{id} + F_N^{ex}) \right]_{T,N}. \quad (6.4)$$

Це диференціювання стосується густини системи ρ та параметра \varkappa . В результаті у наближенні хаотичних фаз для вкладу в тиск далекою взаємодії між частинками матимемо

$$\frac{1}{T} P^{l,RPA,ex} = \frac{\rho \varkappa^2}{2\alpha^2} + \frac{\alpha^2 \sqrt{\alpha^2 + \varkappa^2}}{12\pi} - \frac{\sqrt{\alpha^2 + \varkappa^2} \varkappa^2}{24\pi} - \frac{\alpha^3}{12\pi}. \quad (6.5)$$

Остаточно, оскільки $\frac{1}{T} P^{id} = \rho$, тиск системи частинок рівний

$$\frac{1}{T} P^{l,RPA} = \rho + \rho \frac{\varkappa^2}{2\alpha^2} + \frac{\alpha^2 \sqrt{\alpha^2 + \varkappa^2}}{12\pi} - \frac{\varkappa^2 \sqrt{\alpha^2 + \varkappa^2}}{24\pi} - \frac{\alpha^3}{12\pi}, \quad (6.6)$$

Слід відмітити, що у випадку іонних систем доданок $\rho \frac{\varkappa^2}{2\alpha^2}$ відсутній внаслідок умови електричної нейтральності системи. Тоді, поклавши $\alpha = 0$, отримаємо рівняння стану іонної системи

$$\frac{1}{T} P^{l,RPA} = \rho - \rho \frac{\varkappa^3}{24\pi}, \quad (6.7)$$

яке співпадає з результатами теорії Дебая-Хюкеля [6].

7. Контактна теорема

Для просторово обмежених систем частинок з непроникною поверхнею справедливі певні точні співвідношення, які встановлюють зв'язок між структурними властивостями системи у поверхневій області і її термодинамічними властивостями. Зокрема, контактна теорема співставляє значення густини частинок з тиском.

$$\rho_a(z_1 = 0) = \frac{1}{T} P. \quad (7.1)$$

В [12] у наближенні хаотичних фаз було показано справедливість цього співвідношення для просторово обмеженої системи заряджених точкових частинок. Покажемо, що розрахований нами профіль густини частинок відповідає умові контактної теореми.

У випадку обмеженої твердою стінкою системи покладемо, що густина частинок у нижній фазі рівна нулю, для профілю густини частинок у верхній фазі $z > 0$ системи з (4.7), поклавши $\rho_+ = \rho$, $\rho_- = 0$, отримуємо

$$\frac{\rho(z_1)}{\rho} = 1 - \rho \frac{1}{T} \int_{-\infty}^0 dz_2 \int_S d\vec{s}_{12} \Phi(\sqrt{s_{12}^2 + (z_1 - z_2)^2}) - \frac{1}{2} h(z_1). \quad (7.2)$$

Враховавши вигляд потенціалу Юкави (2.2) та регулярної частини парної кореляційної функції (4.5),

$$h(z_1) = \lim_{\bar{R}_2 \rightarrow \bar{R}_1} \left\{ h_{++}^l(s_{12}, z_1, z_2) + \frac{a}{T} \frac{e^{-\gamma + R_{12}}}{R_{12}} \right\} = \quad (7.3)$$

$$- \frac{A}{2T} \int_0^\infty \frac{p dp}{\alpha_+(p)} \frac{\alpha_+(p) - \alpha_-(p)}{\alpha_+(p) + \alpha_-(p)} e^{-2\alpha_+(p) z_1},$$

для $\rho(z_1)$ маємо наступний вираз:

$$\rho(z_1) = \rho \left\{ 1 - \frac{2\pi A \rho}{\alpha^2 T} e^{-\alpha z_1} - \frac{A}{2T} \int_0^\infty \frac{p dp}{\alpha_+(p)} \frac{\alpha_+(p) - \alpha_-(p)}{\alpha_+(p) + \alpha_-(p)} e^{-2\alpha_+(p) z_1} \right\}. \quad (7.4)$$

в якому

$$\alpha_+(p) = \sqrt{p^2 + \alpha^2 + \gamma^2}, \quad \alpha_-(p) = \sqrt{p^2 + \alpha^2},$$

$$\gamma^2 = \alpha^2 + \varkappa^2, \quad \varkappa^2 = \frac{4\pi A \rho}{T}. \quad (7.5)$$

З рівності (7.4), поклавши $z_1 = 0$, отримаємо значення густини частинок на поверхні

$$\rho(0) = \rho + \rho \frac{\varkappa^2}{2\alpha^2} + \frac{\alpha^2 \sqrt{\alpha^2 + \varkappa^2}}{12\pi} - \frac{\varkappa^2 \sqrt{\alpha^2 + \varkappa^2}}{24\pi} - \frac{\alpha^3}{12\pi}, \quad (7.6)$$

що повністю співпадає з виразом (6.6) для тиску просторово однорідної системи з потенціалом взаємодії Юкави. Таким чином справедливість контактної теореми для системи з взаємодією між частинками типу Юкави у наближенні хаотичних фаз доведена.

8. Адсорбція

Отриманий для профілю густини вираз (7.4) можна записати у вигляді

$$\frac{\rho(z_1)}{\rho} = 1 - \frac{\varkappa^2}{2\alpha^2 T} e^{-\alpha z_1} - \varkappa^2 \frac{A}{2T} \int_0^\infty \frac{p dp}{\alpha_+(p) (\alpha_+(p) + \alpha_-(p))^2} e^{-2\alpha_+(p) z_1}. \quad (8.1)$$

Зі збільшенням густини системи зростає внесок у функцію розподілу частинок потенціалу Юкави, при цьому цей внесок тим більший чим більший радіус його дії потенціалу. Слід відзначити, що зміна знаку взаємодії не змінює знаку доданку зв'язаного з колективними ефектами, тоді як вклад вихідного потенціалу змінює знак. Ця властивість приводить до суттєвих відмінностей у поверхневих властивостях між кулонівськими системами та системами нейтральних частинок.

Переходячи до чисельних розрахунків, відмітимо, що система з потенціалом Юкави для взаємодії між частинками характеризується двома безрозмірними параметрами: безрозмірною оберненою температурою $\alpha A/T = 1/T^*$, яка характеризує інтенсивність взаємодії та безрозмірною густиною системи $\rho^* = \rho/\alpha^3$.

На Рис.1 представлено поведінку безрозмірного профілю густини частинок $\rho(\alpha z_1)/\rho$ в залежності від безрозмірної відстані до твердої стінки $z = \alpha z_1$. При малих значеннях безрозмірного коефіцієнта взаємодії $\alpha A/T < 1$ основну роль у поведінці профілю густини частинок вносить доданок зв'язаний з потенціалом Юкави. З ростом коефіцієнта зростає внесок колективних ефектів. При цьому він залишається від'ємним незалежно від характеру взаємодії. Тому на малих відстанях до поверхні, де внесок колективних взаємодій переважає вклад вихідного юкавівського потенціалу, значення одночастинкової функції менше за одиницю як у випадку притягальної, так і відштовхувальної взаємодії.

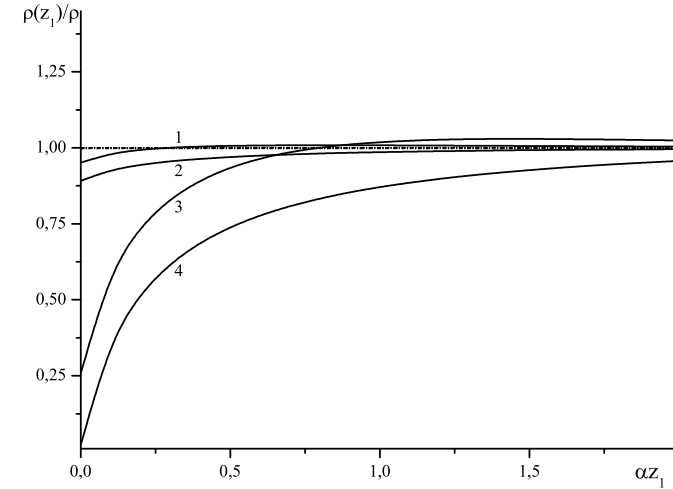


Рис.1. Залежність профілю густини частинок від відстані до поверхні.

$$\begin{aligned} 1 - \frac{1}{T^*} = -10.0, \quad \rho^* = 0.0005, & \quad 2 - \frac{1}{T^*} = 10.0, \quad \rho^* = 0.0005, \\ 3 - \frac{1}{T^*} = -10.0, \quad \rho^* = 0.005, & \quad 4 - \frac{1}{T^*} = 10.0, \quad \rho^* = 0.005 \end{aligned}$$

Із збільшенням відстані до твердої стінки вклад колективних взаємодій спадає швидше, ніж $\frac{\varkappa^2}{2\alpha^2} e^{-\alpha z_1}$. В результаті з віддаленням частинки від поверхні у випадку притягальної взаємодії густина системи стає більшою за об'ємне значення тоді, як у випадку відштовхувальної взаємодії вона залишається меншою об'ємного значення.

Важливою характеристикою поверхневих властивостей системи є коефіцієнт адсорбції

$$\Gamma = \int_0^\infty dz [\rho(z) - \rho], \quad (8.2)$$

Підставивши вираз (7.4) у рівність для коефіцієнта адсорбції (8.2) отримаємо

$$\begin{aligned} \Gamma = -\frac{\rho \varkappa^2}{2\alpha^3} - \frac{\varkappa^2}{32\pi} (2 \ln 2 - 1) + \\ \frac{\varkappa^2}{16\pi} \ln \left(1 + \frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2 + \varkappa^2}} \right) - \frac{\alpha (\sqrt{\alpha^2 + \varkappa^2} - \alpha)}{16\pi}. \end{aligned} \quad (8.3)$$

На Рис.2 представлено залежності адсорбції від густини частинок ρ/α^3 . Адсорбція у системі суттєво залежить від знаку взаємодії, а також радіуса дії потенціалу Юкави. Для систем з притягальною взаємодією характерною є зміна знаку адсорбції при переході до більших густин. Із збільшенням параметра інтенсивності взаємодії $1/T^*$ точка зміни знаку коефіцієнта адсорбції переміщується в область менших безрозмірних густин ρ^* .

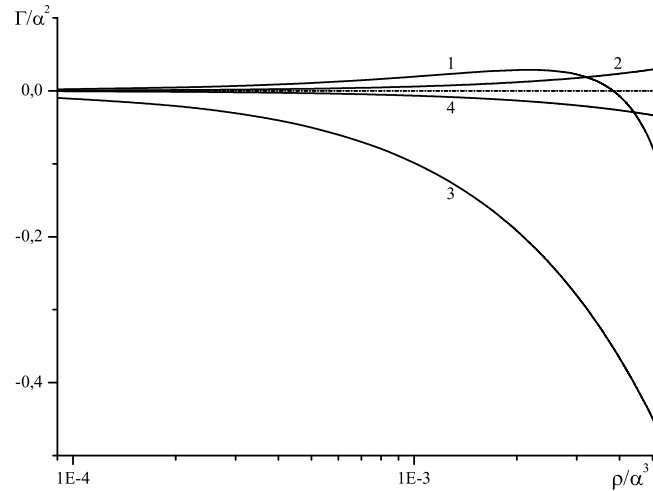


Рис.2. Залежність коефіцієнта адсорбції від густини частинок.
 $(1 - \frac{1}{T^*}\alpha = -10, \quad 2 - \frac{1}{T^*} = -1, \quad 3 - \frac{1}{T^*} = 10, \quad 4 - \frac{1}{T^*} = 1)$

9. Висновки

Розглянута нами просторово неоднорідна система точкових частинок із потенціалом взаємодії Юкави дозволяє виявити відмінності у структурних і термодинамічних властивостях між системами заряджених і нейтральних частинок. Ці відмінності мають місце і в просторово однорідних системах, зокрема у наявності у виразі для вільної енергії вкладу потенціалу взаємодії між частинками. В системах заряджених частинок такий доданок відсутній внаслідок умови загальної електричної нейтральності [6]. Цей доданок у випадку просторово неоднорідних систем приводить до появи у профілях густини окрім

просторової залежності, зв'язаної з ефективною взаємодією, залежності, зумовленої обмеженістю дії вихідного потенціалу. В парній кореляційній функції нейтральних частинок не виникає додаткових функціональних залежностей від координат в порівнянні з просторово неоднорідними системами заряджених частинок. Отриманий шляхом функціонального диференціювання вільної енергії за зовнішнім полем вираз для профілю густини системи містить доданки від вихідного потенціалу та парної кореляційної функції. При цьому знайдений профіль густини частинок відповідає умові контактної теореми. Аналіз отриманого для коефіцієнта адсорбції виразу показує, що у випадку притягальної взаємодії з ростом густини відбувається зміна знаку адсорбції. Для достатньо густих систем адсорбція залишається від'ємною незалежно від характеру взаємодії.

Література

1. E. Waisman. *Mol. Phys.* **25**, 45, 1973.
2. Yu. Kalyuzhnyi, P.T. Cummings. *Mol. Phys.* **102**, 2081, 2004.
3. Henderson D., Wasan D.T., Trokhymchuk A.. *Mol.Phys.* **31**, No 4, 1976, P.1291-1295.
4. Yu. Kalyuzhnyi, P.T. Cummings. *J.Chem.Phys.* **124**, 114509 2006
5. M.F. Holovko, T.G. Sokolovska. *J.Mol.Liq.* **82**, 161 1999.
6. Юхновский И.Р., Головки М.Ф.. Статистическая теория классических равновесных систем. Наукова думка, Киев, 1980, 372 с.
7. Юхновский И.Р., Головки М.Ф., Курьяк И.Й., Совьяк Е.Н. Метод коллективных переменных в статистической теории ограниченных ионно-молекулярных систем. Физика молекул, Наукова думка, Киев, 1981, №10, с.26-43.
8. Курьяк И.Й., Юхновский И.Р.. Метод коллективных переменных в статистической теории ограниченных ионно-молекулярных систем. ТМФ, **52**, №1 1982, с.114-126.
9. Henderson D., Abraham F.F., Barker J.A.. The Ornstein-Zernike equation for a fluid in contact with a surface. *Mol.Phys.* **31**, No 4, 1976, P.1291-1295.
10. Henderson D., Blum L., Lebowitz J.L.. *J.Electroanal.Chem.* **102**, 315 1979.
11. M. Holovko, J.P. Badiali, D. di Caprio. Contact conditions for the charge in the theory of the electric double layer *J.Chem.Phys.* **123**, 234705 2005.
12. M.F. Holovko. Concept of ion association in the theory of electrolyte solutions, in *Ionic Soft Matter: Modern Trends in Theory and Applications* ed. by D. Henderson, M. Holovko, A. Trokhymchuk, Springer, 2005, P.45-81.
13. Юхновский И.Р., Головки М.Ф., Совьяк Е.Н. Экранированные потенциалы пространственно-неоднородных ионно-молекулярных систем. Общая методика решения Препринт ИТФ-82-159, 1982, 18с.; див. також І.Р. Юхновський. Вибрані праці. Фізика, Національний Університет "Львівська політехніка Львів, 2005, с. 366-375.
14. M.F. Holovko, E.M. Sovyak. On taking account of interactions in the statistical theory of electrolyte solutions. *Cond.Matter.Phys.* **6**, 1995, P.49-77.
15. Ф.Д. Гахов, Ю.И. Черский. Уравнения типа свертки, М., Наука, 1978, 296 с.

CONDENSED MATTER PHYSICS

The journal **Condensed Matter Physics** is founded in 1993 and published by Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine.

AIMS AND SCOPE: The journal **Condensed Matter Physics** contains research and review articles in the field of statistical mechanics and condensed matter theory. The main attention is paid to physics of solid, liquid and amorphous systems, phase equilibria and phase transitions, thermal, structural, electric, magnetic and optical properties of condensed matter. *Condensed Matter Physics* is published quarterly.

ABSTRACTED/INDEXED IN:

- Chemical Abstract Service, Current Contents/Physical, Chemical&Earth Sciences
- ISI Science Citation Index-Expanded, ISI Alerting Services
- INSPEC
- Elsevier Bibliographic Databases (EMBASE, EMNursing, Compendex, GEOBASE, Scopus)
- "Referativnyi Zhurnal"
- "Dzherelo"

EDITOR IN CHIEF: Ihor Yukhnovskii

EDITORIAL BOARD: T. Arimitsu, *Tsukuba*; J.-P. Badiali, *Paris*; B. Berche, *Nancy*; T. Bryk, *Lviv*; J.-M. Caillol, *Orsay*; C. von Ferber, *Freiburg*; R. Folk, *Linz*; D. Henderson, *Provo*; F. Hirata, *Okazaki*; Yu. Holovatch, *Lviv*; M. Holovko, *Lviv*; O. Ivankiv, *Lviv*; W. Janke, *Leipzig*; M. Korynevskii, *Lviv*; Yu. Kozitsky, *Lublin*; M. Kozlovskii, *Lviv*; H. Krienke, *Regensburg*; R. Levitskii, *Lviv*; V. Morozov, *Moscow*; I. Mryglod, *Lviv*; O. Patsahan (Assistant Editor), *Lviv*; N. Plakida, *Dubna*; G. Röpke, *Rostock*; I. Stasyuk (Associate Editor), *Lviv*; M. Tokarchuk, *Lviv*; I. Vakarchuk, *Lviv*; M. Vavruk, *Lviv*; A. Zagorodny, *Kyiv*

CONTACT INFORMATION:

Institute for Condensed Matter Physics
of the National Academy of Sciences of Ukraine
1 Svientsitskii Str., 79011 Lviv, Ukraine
Tel: +38(032)2760908; Fax: +38(032)2761978
E-mail: cmp@icmp.lviv.ua <http://www.icmp.lviv.ua>