Національна академія наук України

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP–96–22U

О.В.Пацаган

N-ЧАСТИНКОВІ ПАРЦІАЛЬНІ СТРУКТУРНІ ФАКТОРИ В ДОВГОХВИЛЬОВІЙ ГРАНИЦІ. ДВОКОМПОНЕНТНА СИСТЕМА ТВЕРДИХ СФЕР

ЛЬВІВ

УДК: 532; 533; 536.7
PACS: 05.20-y, 05.20.Gg, 05.70.Ce, 05.70.Fh, 61.20.Gy, 64.10.+h

N-частинкові парціальні структурні фактори в довгохвильовій границі. Двокомпонентна система твердих сфер

О.В.Пацаган

Анотація. Для довільної багатокомпонентної системи на основі виведеної раніше рекурентної формули [9] отримані співвідношення для три- і чотиричастинкових парціальних структурних факторів в довгохвильовій границі ($S_{\gamma_1\gamma_2\gamma_3}(k_i=0)$ і $S_{\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4}(k_i=0)$). Знайдено рекурентні формули для s-частинкових кореляційних функцій $h^s_{\gamma_1\ldots\gamma_s}(1,2,\ldots,s)$ і функцій розподілу $g^s_{\gamma_1\ldots\gamma_s}(1,2,\ldots,s)$. Для двокомпонентної системи твердих сфер діаметрами σ_{aa} і σ_{bb} отримані в наближенні Перкуса-Йєвіка явні вирази для $S_{\gamma_1\gamma_2\gamma_3}(0,0,0)$ і $S_{\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4}(0,\ldots)$ ($\gamma_i=a,b$) і досліджена їх поведінка в залежності від приведеної густини η ($\eta=\eta_a+\eta_b$, $\eta_i=\rho_i\sigma^3_{ii}\pi/6$), концентрації x частинок сорту b і розмірного коефіцієнту α ($\alpha=\sigma_{aa}/\sigma_{bb}$).

N-particle partial structure factors in the long-wave limit. Two-component system of hard spheres.

O.V.Patsahan

Abstract. For an arbitrary multicomponent system the relationships for three- and four-particle partial structure factors in the long-wave limit ($S_{\gamma_1\gamma_2\gamma_3}(k_i=0)$ and $S_{\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4}(k_i=0)$) are obtained on the basis of the previously derived recurrent formula [9]. Recurrent formulae for s-particle correlation functions $h^s_{\gamma_1\ldots\gamma_s}(1,2,\ldots,s)$ and distribution functions $g^s_{\gamma_1\ldots\gamma_s}(1,2,\ldots,s)$ are deduced. For two-component system of hard spheres of diameters σ_{aa} and σ_{bb} the explicit expressions for $S_{\gamma_1\gamma_2\gamma_3}(0,0,0)$ and $S_{\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4}(0,\ldots)$ ($\gamma_i=a,b$) are found in the Percus-Yevick approximation, the dependences of their behaviour on the reduce density η ($\eta=\eta_a+\eta_b$, $\eta_i=\rho_i\sigma^3_{ii}\pi/6$), the concentration of the bth species x and the size ratio α ($\alpha=\sigma_{aa}/\sigma_{bb}$) are demonstrated.

Подається до Українського фізичного журналу
Submitted to Ukrainian Journal of Physics

1. Вступ

Ця робота є продовженням циклу робіт [1], [2], [3], [4], [5], присвячених вивченню фазових переходів і критичних явищ у бінарних флюїдних сумішах. Дослідження здійснюється з допомогою методу колективних змінних (КЗ) з виділеною системою відліку (СВ). Цей метод, вперше запропонований Зубарєвим Д.М. для опису систем з кулонівською взаємодією [6], набув свого подальшого розвитку в [7] і виявився плідним при вивченні фазового переходу 2-го роду у тривимірній моделі Ізінга [8]. Недавно [9] метод КЗ з виділеною СВ був узагальнений на випадок багатокомпонентної неперервної системи у великому канонічному ансамблі (ВКА). Основна ідея методу КЗ з виділеною СВ полягає у наступному. Потенціал попарної міжчастинкової взаємодії $u_{\gamma\delta}(r)$ (γ, δ - індекси сорту) розбивається стандартним чином на дві частини:

$$u_{\gamma\delta}(r) = \psi_{\gamma\delta}(r) + \phi_{\gamma\delta}(r), \quad \gamma, \delta = a, b,$$

де $\psi_{\gamma\delta}$ —потенціал короткосяжного відштовхування між чатинками, а $\phi_{\gamma\delta}(r)$ –це потенціал, який описує притягання. Система з короткосяжною взаємодією виділяється і лише потім враховується далекосяжна взаємодія, причому, короткосяжна взаємодія описується на просторі декартових координат частинок, а взаємодія, зв'язана з притяганням - на просторі колективних змінних. Система з короткосяжною взаємодією називається базовою, або системою відліку. Усереднення функції переходу до колективних змінних по СВ автоматично забезпечує вклад короткосяжних сил в екранування далекосяжних взаємодій . Щоб олисати термодинамічні і структурні властивості повної системи необхідно знати термодинамічні і структурні функції СВ. Дана робота присвячена вивченню властивостей двокомпонентної системи відліку.

2. Загальні співвідношення

У функціональний інтеграл великої статистичної суми m-компонентної системи взаємодія,зв'язана з СВ, входить через Ξ_0, велику статистичну суму СВ,а також через кумулянти $M_{\gamma_1\ldots\gamma_n}(\vec{k}_1, \ldots, \vec{k}_n)$, або n-частинкові парціальні структурні фактори [5]:

$$S_{\gamma_1\ldots\gamma_n}(\vec{k}_1, \ldots, \vec{k}_n) = \frac{M_{\gamma_1\ldots\gamma_n}(\vec{k}_1, \ldots, \vec{k}_n)}{(N_{\gamma_1}N_{\gamma_2}\ldots N_{\gamma_n})^{1/n}}$$
$$\gamma_1\ldots\gamma_n = a_1\ldots a_m. \quad (2.1)$$

В цій роботі ми зупинимось на дослідженні $M_{\gamma_1\ldots\gamma_n}$ в границі $\vec{k}_1 = \vec{k}_2 = \ldots = \vec{k}_n = 0$. В цьому випадку в [9] була отримана рекурентна формула для визначення кумулянтів вищих порядків:

$$M_{\gamma_1\ldots\gamma_n}(0, \ldots, 0) = \left(\frac{\partial M_{\gamma_1\ldots\gamma_{n-1}}(0, \ldots, 0)}{\partial\beta\mu_{\gamma_n}}\right)_{V,T,\mu_{\gamma_{n'}},\gamma_{n'}\neq\gamma_n}, \quad (2.2)$$

де $\beta = 1/kT$ - обернена температура, μ_{γ_n} -хімічний потенціалчастинки сорту γ.

а) Зв'язок кореляційних функцій з термодинамічними. Як було показано в [9] парний кумулянт $M_{\gamma_1\gamma_2}(\vec{k}_1, \vec{k}_2)$, який має вигляд

$$M_{\gamma_1\gamma_2}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \langle N_{\gamma_1}\rangle\delta_{\vec{k}_1+\vec{k}_2}(\delta_{\gamma_1\gamma_2} + \frac{\langle N_{\gamma_2}\rangle}{V}\tilde{h}^{(2)}_{\gamma_1\gamma_2}(k_2)) \quad (2.3)$$

($\tilde{h}^{(2)}_{\gamma_1\gamma_2}$- фур'є-образ парної кореляційної функції), в границі $\vec{k}_1 = \vec{k}_2 = 0$ можна виразити через термодинамічні функції:

$$M_{\gamma_1\gamma_2}(0,0) = \frac{\mid \mathbf{A} \mid_{\gamma_1\gamma_2}}{\mid \mathbf{A} \mid}, \quad (2.4)$$

де $\mathbf{A}$ - матриця порядку $m \times m$ з елементами

$$A_{\gamma_1\gamma_2} = \left(\frac{\partial\beta\mu_{\gamma_1}}{\partial\langle N_{\gamma_2}\rangle}\right)_{V,T,N_{\gamma_k}}.$$

Здійснивши інверсію рівняння (2.4), отримаємо

$$A_{\gamma_1\gamma_2} = \frac{\mid \mathbf{M} \mid_{\gamma_1\gamma_2}}{\mid \mathbf{M} \mid}, \quad (2.5)$$

де $\mathbf{M}$ - $m \times m$ матриця з елементами $M_{\gamma_1\gamma_2}(0,0)$.
Використавши співвідношення

$$\left(\frac{\partial\beta\mu_{\gamma_1}}{\partial\langle N_{\gamma_2}\rangle}\right)_{V,T,N_{\gamma_k}} = \left(\frac{\partial\beta\mu_{\gamma_1}}{\partial\langle N_{\gamma_2}\rangle}\right)_{P,T,N_{\gamma_k}} + \frac{\upsilon_{\gamma_1}\upsilon_{\gamma_2}}{kT\kappa V}, \quad (2.6)$$

($\upsilon_{\gamma_i} = \partial V/\partial N_{\gamma_i}$ - парціальний молярний об'єм, V - об'єм системи, κ - ізотермічна стисливість) і рівняння Гіббса-Дюгема

$$\sum_{\gamma_1=a_1}^{a_m}\langle N_{\gamma_1}\rangle\left(\frac{\partial\mu_{\gamma_1}}{\partial\langle N_{\gamma_2}\rangle}\right)_{P,T,N_{\gamma_i}} = 0,$$

отримаємо наступні співвідношення

$$\upsilon_{\gamma_1} = \frac{\sum_{\gamma_2}\langle N_{\gamma_2}\rangle \mid \mathbf{M} \mid_{\gamma_1\gamma_2}}{\sum_{\gamma_2\gamma_3}\langle \mathbf{N}_{\gamma_2}\rangle\langle \mathbf{N}_{\gamma_3}\rangle \mid \mathbf{M} \mid_{\gamma_2\gamma_3}} \tag{2.7}$$

$$\frac{\upsilon_{\gamma_2}}{\kappa kT} = \sum_{\gamma_1}\langle N_{\gamma_1}\rangle \frac{\mid \mathbf{M} \mid_{\gamma_1\gamma_2}}{\mid \mathbf{M} \mid} \tag{2.8}$$

$$\kappa kT = \frac{\mid \mathbf{M} \mid}{\sum_{\gamma_1\gamma_2}\langle \mathbf{N}_{\gamma_1}\rangle\langle \mathbf{N}_{\gamma_2}\rangle \mid \mathbf{M} \mid_{\gamma_1\gamma_2}} \tag{2.9}$$

Після підстановки (2.5), (2.7) і (2.8) в рівняння (2.6), матимемо

$$\left(\frac{\partial\beta\mu_{\gamma_1}}{\partial\langle N_{\gamma_2}\rangle}\right)_{P,T,N_{\gamma_k}} = \frac{\mid \mathbf{M} \mid_{\gamma_1\gamma_2}}{\mid \mathbf{M} \mid} - \sum_{\gamma_1}\langle N_{\gamma_1}\rangle \frac{\mid \mathbf{M} \mid_{\gamma_1\gamma_2}}{\mid \mathbf{M} \mid} \times \frac{\sum_{\gamma_2}\langle N_{\gamma_2}\rangle \mid \mathbf{M} \mid_{\gamma_1\gamma_2}}{\sum_{\gamma_2\gamma_3}\langle \mathbf{N}_{\gamma_2}\rangle\langle \mathbf{N}_{\gamma_3}\rangle \mid \mathbf{M} \mid_{\gamma_2\gamma_3}}. \tag{2.10}$$

Рівняння (2.7)-(2.10) після нескладних алгебраїчних перетворень зводяться до співвідношень отриманих Кірквудом і Баффом в [10]. Ці рівняння дають змогу пов'язати термодинамічні величини з інтегралами від парних кореляційних функцій, або, використавши узагальнене рівняння Орнштецна-Церніке для m-компонентної системи, з інтегралами від прямих кореляційних функцій. Отримані вище співвідношення мають загальний характер і можуть бути записані для будь-якої m-компонентної системи.

б) Рекурентні співвідношення для кореляційних функцій і функцій розподілу Записуючи формулу (2.2) при $n = 3$ і використовуючи рівняння (2.3) і вираз для $M_{\gamma_1\gamma_2\gamma_3}(0,0,0)$ через фур'є-образи кореляційних функцій

$$\begin{aligned} M_{\gamma_1\gamma_2\gamma_3}(0,0,0) = {} & \langle N_{\gamma_1}\rangle\delta_{\gamma_1\gamma_2}\delta_{\gamma_1\gamma_3} + \delta_{\gamma_1\gamma_2}\frac{\langle N_{\gamma_1}\rangle\langle N_{\gamma_3}\rangle}{V} \times \\ & \tilde{h}^{(2)}_{\gamma_1\gamma_3}(0,0) + \delta_{\gamma_1\gamma_3}\frac{\langle N_{\gamma_2}\rangle\langle N_{\gamma_3}\rangle}{V}\tilde{h}^{(2)}_{\gamma_2\gamma_3}(0,0) + \\ & \delta_{\gamma_2\gamma_3}\frac{\langle N_{\gamma_2}\rangle\langle N_{\gamma_1}\rangle}{V}\tilde{h}^{(2)}_{\gamma_2\gamma_1}(0,0) + \\ & \frac{\langle N_{\gamma_1}\rangle\langle N_{\gamma_2}\rangle\langle N_{\gamma_3}\rangle}{V^2}\tilde{h}^{(3)}_{\gamma_1\gamma_2\gamma_3}(0,0,0) \end{aligned}$$

($\tilde{h}^{(3)}_{\gamma_1\gamma_2\gamma_3}(0,0,0)$ - фур'є-образ при $\vec{k}_1 = \vec{k}_2 = \vec{k}_3 = 0$ потрійної кореляційної функції), ми отримаємо наступну рекурентну формулу:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial\tilde{h}^{(2)}_{\gamma_1\gamma_2}(0,0)}{\partial\beta\mu_{\gamma_3}}\right)_{V,T,\mu_{\gamma_4}} = {} & \frac{\langle N_{\gamma_3}\rangle}{V}(\tilde{h}^{(3)}_{\gamma_1\gamma_2\gamma_3}(0,0,0) - \tilde{h}^{(2)}_{\gamma_1\gamma_2}(0,0) \\ & \times(\tilde{h}^{(2)}_{\gamma_1\gamma_3}(0,0) + \tilde{h}^{(2)}_{\gamma_2\gamma_3}(0,0))). \end{aligned}$$

Повторюючи цю процедуру для $n = 4$, знову отримаємо:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial\tilde{h}^{(3)}_{\gamma_1\gamma_2\gamma_3}(0,0,0)}{\partial\beta\mu_{\gamma_4}}\right)_{V,T,\mu_{\gamma_5}} = {} & \frac{\langle N_{\gamma_4}\rangle}{V}\tilde{h}^{(4)}_{\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4}(0,\ldots,0) - \\ & \frac{\langle N_{\gamma_4}\rangle}{V}\tilde{h}^{(3)}_{\gamma_1\gamma_2\gamma_3}(0,0,0) \times \\ & (\tilde{h}^{(2)}_{\gamma_1\gamma_4}(0,0) + \tilde{h}^{(2)}_{\gamma_2\gamma_4}(0,0) + \\ & \tilde{h}^{(2)}_{\gamma_3\gamma_4}(0,0)). \end{aligned}$$

і т.д. для наступних n.

В результаті отримується така рекурентна формула:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial\tilde{h}^{(s-1)}_{\gamma_1\gamma_2\ldots\gamma_{s-1}}(0,\ldots)}{\partial\beta\mu_{\gamma_s}}\right)_{V,T,\mu_{\gamma_{s'}}} = {} & \frac{\langle N_{\gamma_s}\rangle}{V}\{(\tilde{h}^{(s)}_{\gamma_1\gamma_2\ldots\gamma_s}(0,\ldots) \\ & -\tilde{h}^{(s-1)}_{\gamma_1\gamma_2\ldots\gamma_{s-1}}(0,\ldots)\sum_{n=1}^{s-1}\tilde{h}^{(2)}_{\gamma_n\gamma_s}(0,0)\}. \end{aligned} \tag{2.11}$$

У випадку однокомпонентної системи з рівняння (2.11) можна отримати відомі співвідношення Бакстера [11].

Після переходу від фур'є представлення s-частинкових кореляційних функцій $\tilde{h}^{(s)}_{\gamma_1\gamma_2\ldots\gamma_s}(\vec{k}_1,\ldots,\vec{k}_s)$ до інтегралів від s-частинкових функцій розподілу $g^{(s)}_{\gamma_1\ldots\gamma_s}(1,\ldots,s)$ отримаємо рекурентне співвідношення для функцій розподілу:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial g^{(s-1)}_{\gamma_1\ldots\gamma_{s-1}}(1,\ldots,s-1)}{\partial\beta\mu_{\gamma_s}}\right)_{V,T,\mu_{\gamma_{s'}}} = {} & \rho_{\gamma_s}\int ds\{g^{(s)}_{\gamma_1\ldots\gamma_s}(1,\ldots,s) \\ & -g^{(s-1)}_{\gamma_1\ldots\gamma_{s-1}}(1,\ldots,s-1) \\ & (1+\sum_{n=1}^{s-1}g^{(2)}_{\gamma_n\gamma_s}(n,s) \\ & -(s-1))\}, \end{aligned} \tag{2.12}$$

яке співпадає з формулою, отриманою в [12]. В (2.12) введені такі позначення: $1, \ldots, s$ номерує координати частинок $\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_s$, $\rho_{\gamma_s} = \langle N_{\gamma_s} \rangle / V$ - числова густина частинок сорту γ_s. Знову ж таки формули (2.11)-(2.12) мають загальний характер.

в) N - частинкові структурні фактори в границі $\vec{k}_1 = \vec{k}_2 = \ldots = \vec{k}_s = 0$. Бінарна система. Після переходу в (2.2) від диференціювання по μ_{γ_n} до диференціювання по N_{γ_n} (ми тут і далі опускаємо кутові дужки біля N_{γ_n}), матимемо:

$$M_{\gamma_1 \ldots \gamma_n}(0, \ldots) = \mid \mathbf{A} \mid^{-\mathbf{1}} \times$$
$$\left| \begin{array}{cc} \left(\frac{\partial M_{\gamma_1 \ldots \gamma_{n-1}}(0,\ldots)}{\partial N_{\gamma_n}} \right)_{V,T,\{N_{\gamma_{n'}}\}} & \left(\frac{\partial M_{\gamma_1 \ldots \gamma_{n-1}}(0,\ldots)}{\partial \{N_{\gamma_{n'}}\}} \right)_{V,T,N_{\gamma_n}} \\ \left(\frac{\partial \{\mu_{\gamma_{n'}}\}}{\partial N_{\gamma_n}} \right)_{V,T,\{N_{\gamma_{n'}}\}} & \left(\frac{\partial \{\mu_{\gamma_{n'}}\}}{\partial \{N_{\gamma_{n'}}\}} \right)_{V,T,N_{\gamma_n}} \end{array} \right|, \qquad (2.13)$$

де $\{\mu_{\gamma_{n'}}\}$ позначає матрицю-стовбець

$$\left(\begin{array}{c} \mu_{\gamma_1} \\ \vdots \\ \mu_{\gamma_{n-1}} \end{array} \right),$$

яка не включає елемента μ_{γ_n}, $\partial \ldots / \partial \{N_{\gamma_{n'}}\}$ позначає матрицю-рядок

$$\left(\frac{\partial \ldots}{\partial N_{\gamma_1}} \cdots \frac{\partial \ldots}{\partial N_{\gamma_{n-1}}} \right),$$

яка не включає елемента $\frac{\partial \ldots}{\partial N_{\gamma_n}}$.

Розглядаємо тепер двокомпонентну систему частинок сорту a і b. У цьому випадку з рівнянь (2.13) і (2.5) для тричастинкових парціальнихструктурних факторів отримаємо:

$$M_{aaa}(0,0,0) = N_a S_{aaa}(0,0,0) = M_{aa}(0,0) \times$$
$$\left(\frac{\partial M_{aa}(0,0)}{\partial N_a} \right)_{V,T,N_b} + M_{ab}(0,0) \left(\frac{\partial M_{aa}(0,0)}{\partial N_b} \right)_{V,T,N_a}, \qquad (2.14)$$

$$M_{aab}(0,0,0) = \sqrt[3]{N_a^2 N_b} S_{aab}(0,0,0) = M_{bb}(0,0) \times$$
$$\left(\frac{\partial M_{aa}(0,0)}{\partial N_b} \right)_{V,T,N_a} + M_{ab}(0,0) \left(\frac{\partial M_{aa}(0,0)}{\partial N_a} \right)_{V,T,N_b}. \qquad (2.15)$$

Вирази для $M_{bbb}(0,0,0)$ і $M_{abb}(0,0,0)$ отримуються з (2.14)-(2.15) заміною індексів a на індекси b і навпаки.

Аналогічним чином отримуються вирази для чотиричастинкових парціальних структурних факторів:

$$M_{aaaa}(0,\ldots) = N_a S_{aaaa}(0,\ldots) = M_{aa}(0,0) \left(\frac{\partial M_{aa}(0,0)}{\partial N_a} \right)^2_{V,T,N_b}$$
$$+ M_{aa}^2(0,0) \left(\frac{\partial^2 M_{aa}(0,0)}{\partial N_a^2} \right)_{V,T,N_b} + M_{aa}(0,0) \left(\frac{\partial M_{ab}(0,0)}{\partial N_a} \right)_{V,T,N_b}$$
$$\times \left(\frac{\partial M_{aa}(0,0)}{\partial N_b} \right)_{V,T,N_a} + 2 M_{aa}(0,0) M_{ab}(0,0) \left(\frac{\partial^2 M_{aa}(0,0)}{\partial N_a \partial N_b} \right)_{V,T}$$
$$+ M_{ab}(0,0) \left(\frac{\partial M_{aa}(0,0)}{\partial N_b} \right)_{V,T,N_a} \left(\frac{\partial M_{aa}(0,0)}{\partial N_a} \right)_{V,T,N_b} +$$
$$M_{ab}(0,0) \left(\frac{\partial M_{ab}(0,0)}{\partial N_b} \right)_{V,T,N_a} \left(\frac{\partial M_{aa}(0,0)}{\partial N_b} \right)_{V,T,N_a} +$$
$$M_{ab}^2(0,0) \left(\frac{\partial^2 M_{aa}(0,0)}{\partial N_b^2} \right)_{V,T,N_a} \qquad (2.16)$$

$$M_{aabb}(0,\ldots) = \sqrt{N_a N_b} S_{aabb}(0,\ldots) = M_{bb}(0,0) \times$$
$$\left(\frac{\partial M_{bb}(0,0)}{\partial N_b} \right)_{V,T,N_a} \left(\frac{\partial M_{aa}(0,0)}{\partial N_b} \right)_{V,T,N_a} + M_{bb}^2(0.0) \times$$
$$\left(\frac{\partial^2 M_{aa}(0,0)}{\partial N_b^2} \right)_{V,T,N_a} + M_{bb}(0,0) \left(\frac{\partial M_{ab}(0,0)}{\partial N_b} \right)_{V,T,N_a} \times$$
$$\left(\frac{\partial M_{aa}(0,0)}{\partial N_a} \right)_{V,T,N_b} + 2 M_{bb}(0,0) M_{ab}(0,0) \left(\frac{\partial^2 M_{aa}(0,0)}{\partial N_a \partial N_b} \right)_{V,T}$$
$$+ M_{ab}(0,0) \left(\frac{\partial M_{bb}(0,0)}{\partial N_a} \right)_{V,T,N_b} \left(\frac{\partial M_{aa}(0,0)}{\partial N_b} \right)_{V,T,N_a} +$$
$$M_{ab}(0,0) \left(\frac{\partial M_{ab}(0,0)}{\partial N_a} \right)_{V,T,N_b} \left(\frac{\partial M_{aa}(0,0)}{\partial N_a} \right)_{V,T,N_b} +$$
$$M_{ab}^2(0,0) \left(\frac{\partial^2 M_{aa}(0,0)}{\partial N_a^2} \right)_{V,T,N_b}, \qquad (2.17)$$

$$M_{aaab}(0,\ldots) = \sqrt[4]{N_a^3 N_b} S_{aaab}(0,\ldots) = M_{bb}(0,0)\times$$
$$\left(\frac{\partial M_{aa}(0,0)}{\partial N_b}\right)_{V,T,N_a} \left(\frac{\partial M_{aa}(0,0)}{\partial N_a}\right)_{V,T,N_b} + M_{bb}(0,0)\times$$
$$\left(\frac{\partial M_{aa}(0,0)}{\partial N_b}\right)_{V,T,N_a} \left(\frac{\partial M_{ab}(0,0)}{\partial N_b}\right)_{V,T,N_a} +$$
$$\left(\frac{\partial^2 M_{aa}(0,0)}{\partial N_a \partial N_b}\right)_{V,T} (M_{aa}(0,0)M_{bb}(0,0) + M_{ab}^2(0,0))+$$
$$M_{ab}(0,0)M_{bb}(0,0)\left(\frac{\partial^2 M_{aa}(0,0)}{\partial N_b^2}\right)_{V,T,N_a} +$$
$$M_{ab}(0,0)M_{aa}(0,0)\left(\frac{\partial^2 M_{aa}(0,0)}{\partial N_a^2}\right)_{V,T,N_b} +$$
$$M_{ab}(0,0)\left(\frac{\partial M_{aa}(0,0)}{\partial N_a}\right)^2_{V,T,N_b} +$$
$$M_{ab}(0,0)\left(\frac{\partial M_{ab}(0,0)}{\partial N_a}\right)_{V,T,N_b} \left(\frac{\partial M_{aa}(0,0)}{\partial N_b}\right)_{V,T,N_a}. \qquad (2.18)$$

Вирази для $M_{bbbb}(0,\ldots)$ і $M_{abbb}(0,\ldots)$ отримуються з $M_{aaaa}(0,\ldots)$ і $M_{aaab}(0,\ldots)$, відповідно, заміною індексів a на b, і навпаки.

3. Двокомпонентна система твердих сфер. Результати

Виберемо СВ у вигляді двосортної суміші сорту a і b адитивних твердих сфер (ТС) діаметрами σ_{aa} і σ_{bb} ($\sigma_{ab} = (\sigma_{aa} + \sigma_{bb})/2$).Вибір такої системи викликаний тим, що по-перше в ній не відбувається фазового переходу за винятком випадку, коли діаметри ТС дуже різняться (в [13] показано,що в густих бінарних сумішах ТС з $\sigma_{aa}/\sigma_{bb} < 0.2$ і близькими парціальними густинами можливе фазове відокремлення), по-друге, для неї існує аналітичний розв'язок рівняння Перкуса-Йєвіка (ПЙ) [14]. Як було показано в [15] двокомпонентна суміш ТС в межах наближення ПЙ не демонструє фазового переходу змішування-незмішування.

Рівняння Орнштейна-Церніке в $\vec{k}$-просторі можна записати в матричній формі:

$$\tilde{\mathbf{S}}(k)(\mathbf{I} - \tilde{\mathbf{C}}(k)) = \mathbf{I},$$

де

$$\tilde{\mathbf{S}}(k) = \begin{pmatrix} S_{11}(k) & S_{12}(k) \\ S_{12}(k) & S_{22}(k) \end{pmatrix}$$

і

$$\tilde{\mathbf{C}}(k) = \begin{pmatrix} \tilde{c}_{11}(k) & \tilde{c}_{12}(k) \\ \tilde{c}_{12}(k) & \tilde{c}_{22}(k) \end{pmatrix}.$$

$\mathbf{I}$ - одинична матриця. В результаті для $S_{aa}(k)$, $S_{bb}(k)$ і $S_{ab}(k)$ маємо наступні вирази:

$$S_{aa}(k) = \left[1 - \rho_a \tilde{c}_{aa}(k) - \frac{\rho_a \rho_b \tilde{c}_{ab}^2(k)}{1 - \rho_b \tilde{c}_{bb}(k)}\right]^{-1}, \qquad (3.1)$$

$$S_{bb}(k) = \left[1 - \rho_b \tilde{c}_{bb}(k) - \frac{\rho_a \rho_b \tilde{c}_{ab}^2(k)}{1 - \rho_a \tilde{c}_{aa}(k)}\right]^{-1}, \qquad (3.2)$$

$$S_{ab}(k) = \frac{\sqrt{\rho_a \rho_b}\tilde{c}_{ab}(k)}{(1 - \rho_a \tilde{c}_{aa}(k))(1 - \rho_b \tilde{c}_{bb}(k)) - \rho_a \rho_b \tilde{c}_{ab}^2(k)}. \qquad (3.3)$$

Використовуючи результати з [1], отримаємо явні вирази для $\tilde{c}_{ij}(k = 0)$ в ПЙ наближенні:

$$\rho_a \tilde{c}_{aa}(0) = -2\eta_a(4\alpha_1 + 3\beta_1 + 2\gamma_1) \qquad (3.4)$$
$$\rho_b \tilde{c}_{bb}(0) = -2\eta_b(4\alpha_2 + 3\beta_2 + 2\gamma_1 \alpha_{-3}) \qquad (3.5)$$
$$\sqrt{\rho_a \rho_b}\tilde{c}_{ab}(0) = -\frac{1}{5!}\{40A + B[10\beta_{12}(4\tilde{a} + 3) + \qquad (3.6)$$
$$+6\gamma_{12}(5\tilde{a} + 4) + 4\gamma_1(6\tilde{a} + 5)]\}, \qquad (3.7)$$

де

$$\eta = \eta_a + \eta_b \quad \alpha = \sigma_{aa}/\sigma_{bb} \quad \tilde{a} = \frac{1 - \alpha}{2\alpha} \qquad (3.8)$$

$$\alpha_1 = \frac{1}{(1-\eta)^4}\{1 - \eta^3 + (\eta_a + \alpha^3 \eta_b)(\eta^2 + 4(1 + \eta)) -$$
$$-3\eta_b(1-\alpha)^2[(1 + \eta_a + \alpha(1 + \eta_b))(1 - \eta + 3\eta_a) +$$
$$+\eta_a(1 - \eta)]\}$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{\alpha^3(1-\eta)^4}\{\alpha^3(1 - \eta^3) + (\eta_a + \alpha^3 \eta_b)(\eta^2 + 4(1 + \eta)) -$$
$$-3\eta_a(1-\alpha)^2[(1 + \eta_a + \alpha(1 + \eta_b))(1 - \eta + 3\eta_b) +$$
$$+\alpha\eta_b(1 - \eta)]\} \qquad (3.9)$$

$$\beta_1 = -6[\eta_a g_{11}^2 + \frac{1}{4}\eta_b(1+\alpha)^2\alpha g_{12}^2]$$
$$\beta_2 = -6[\eta_b g_{22}^2 + \frac{1}{4}\eta_a\alpha^{-3}(1+\alpha)^2 g_{12}^2]$$
$$\beta_{12} = -3\alpha(1-\alpha)(\alpha^{-2}\eta_a g_{11} + \eta_b g_{22})g_{12} \tag{3.10}$$

$$\gamma_1 = \frac{1}{2}(\eta_a a_1 + \alpha^3\eta_b a_2)$$
$$\gamma_{12} = 2\gamma_1\frac{1-\alpha}{\alpha} \tag{3.11}$$

$$g_{11} = \frac{1}{(1-\eta)^2}[1 + \frac{\eta}{2} + 1\frac{1}{2}\eta_b(\alpha-1)]$$
$$g_{22} = \frac{1}{(1-\eta)^2}[1 + \frac{\eta}{2} + 1\frac{1}{2}\eta_a(\alpha_{-1}-1)]$$
$$g_{12} = \frac{1}{(1-\eta)^2}[1 + \frac{\eta}{2}\frac{3(1-\alpha)}{2(1+\alpha)}(\eta_a-\eta_b)], \tag{3.12}$$

$$A = \frac{5\alpha_1(1+\alpha)^3 B}{\alpha^3} \quad B = 4!\sqrt{\alpha^3\eta_a\eta_b}. \tag{3.13}$$

Тут η_i - приведена густина частинок сорту i: $\eta_i = \pi\rho_i\sigma_{ii}^3/6$, $x = N_b/N$ - концентрація частинок сорту b.

Перепишемо s-чатинкові парціальні структурні фактори (2.14)-(2.18),перейшовши від похідних по N_i до похідних по η_i і ввівши концентрацію x. Маємо:

$$\begin{aligned} S_{aaa}(0,0) \;=\; & S_{aa}(0)\left[S_{aa}(0) + \eta_a\left(\frac{\partial S_{aa}(0)}{\partial\eta_a}\right)_{\eta_b}\right] + \\ & S_{ab}(0)\left(\frac{\partial S_{aa}(0)}{\partial\eta_b}\right)_{\eta_a}\eta_b\sqrt{\frac{1-x}{x}}\;, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_{aab}(0,0) \;=\; & \sqrt[6]{\frac{x}{1-x}}S_{aa}(0)\left[\frac{1}{2}S_{ab}(0) + \eta_a\left(\frac{\partial S_{ab}(0)}{\partial\eta_a}\right)_{\eta_b}\right] + \\ & \sqrt[3]{\frac{1-x}{x}}S_{ab}(0)\left[\frac{1}{2}S_{ab}(0) + \eta_b\left(\frac{\partial S_{ab}(0)}{\partial\eta_b}\right)_{\eta_a}\right], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_{abb}(0,0) \;=\; & \sqrt[6]{\frac{1-x}{x}}S_{bb}(0)\left[\frac{1}{2}S_{ab}(0) + \eta_b\left(\frac{\partial S_{ab}(0)}{\partial\eta_b}\right)_{\eta_a}\right] + \\ & \sqrt[3]{\frac{x}{1-x}}S_{ab}(0)\left[\frac{1}{2}S_{ab}(0) + \eta_a\left(\frac{\partial S_{ab}(0)}{\partial\eta_a}\right)_{\eta_b}\right], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_{bbb}(0,0) \;=\; & S_{bb}(0)\left[S_{bb}(0) + \eta_b\left(\frac{\partial S_{bb}(0)}{\partial\eta_b}\right)_{\eta_a}\right] + \\ & S_{ab}(0)\left(\frac{\partial S_{bb}(0)}{\partial\eta_a}\right)_{\eta_b}\eta_a\sqrt{\frac{x}{1-x}}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_{aaaa}(0,\ldots) = {} & S_{aaa}(0,0)\left[S_{aa}(0) + \eta_a\left(\frac{\partial S_{aa}(0)}{\partial\eta_a}\right)_{\eta_b}\right] + \\ & \left(\frac{1-x}{x}\right)^{2/3}\eta_b S_{aab}(0,0)\left(\frac{\partial S_{aa}(0)}{\partial\eta_b}\right)_{\eta_a} + S_{aa}^2(0)\times \\ & \eta_a\left[2\left(\frac{\partial S_{aa}(0)}{\partial\eta_a}\right)_{\eta_b} + \eta_a\left(\frac{\partial^2 S_{aa}(0)}{\partial\eta_a^2}\right)_{\eta_b}\right] + \\ & 2\sqrt{\frac{1-x}{x}}\eta_b S_{aa}(0)S_{ab}(0)\left[\left(\frac{\partial S_{aa}(0)}{\partial\eta_b}\right)_{\eta_a} + \right. \\ & \left.\eta_a\left(\frac{\partial^2 S_{aa}(0)}{\partial\eta_a\partial\eta_b}\right)\right] + \frac{1-x}{x}\eta_b^2 S_{ab}^2(0)\left(\frac{\partial^2 S_{aa}(0)}{\partial\eta_b^2}\right)_{\eta_a} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_{aaab}(0,\ldots) \;=\; & \left(\frac{1-x}{x}\right)^{7/12}\eta_b S_{abb}(0,0)\left(\frac{\partial S_{aa}(0)}{\partial\eta_b}\right)_{\eta_a} + \\ & \left(\frac{x}{1-x}\right)^{1/12}S_{aab}(0,0)\left[S_{aa}(0) + \eta_a\times\right. \\ & \left.\left(\frac{\partial S_{aa}(0)}{\partial\eta_a}\right)_{\eta_b}\right] + \left(\frac{1-x}{x}\right)^{1/4}\eta_b\left(S_{aa}(0)S_{bb}(0) + \right. \\ & \left.S_{ab}^2(0)\right)\left[\left(\frac{\partial S_{aa}(0)}{\partial\eta_b}\right)_{\eta_a} + \eta_a\left(\frac{\partial^2 S_{aa}(0)}{\partial\eta_a\partial\eta_b}\right)\right] + \\ & \left(\frac{x}{1-x}\right)^{1/4}S_{ab}(0)\left[\frac{1-x}{x}S_{bb}(0)\eta_b^2\left(\frac{\partial^2 S_{aa}(0)}{\partial\eta_b^2}\right)_{\eta_a} + \right. \\ & \left.\eta_a S_{aa}(0)\left(2\left(\frac{\partial S_{aa}(0)}{\partial\eta_a}\right)_{\eta_b} + \eta_a\left(\frac{\partial^2 S_{aa}(0)}{\partial\eta_a^2}\right)_{\eta_b}\right)\right], \end{aligned}$$

$$S_{aabb}(0,\ldots) \;=\; \sqrt{\frac{1-x}{x}}\eta_b S_{bbb}(0,0)\left(\frac{\partial S_{aa}(0)}{\partial\eta_b}\right)_{\eta_a} +$$

$$
\begin{aligned}
&\sqrt[6]{\frac{1-x}{x}}\,S_{abb}(0,0)\,[S_{aa}(0)+\eta_a\times\\
&\left.\left(\frac{\partial S_{aa}(0)}{\partial\eta_a}\right)_{\eta_b}\right] + \sqrt{\frac{1-x}{x}}\,\eta_b^2 S_{bb}^2(0)\times\\
&\left(\frac{\partial^2 S_{aa}(0)}{\partial\eta_b^2}\right)_{\eta_a} + 2\eta_b S_{bb}(0) S_{ab}(0)\times\\
&\left[\left(\frac{\partial S_{aa}(0)}{\partial\eta_b}\right)_{\eta_a} + \eta_a\left(\frac{\partial^2 S_{aa}(0)}{\partial\eta_a\partial\eta_b}\right)\right]+\\
&\sqrt{\frac{x}{1-x}}\,\eta_a S_{ab}^2(0)\left[2\left(\frac{\partial S_{aa}(0)}{\partial\eta_a}\right)_{\eta_b}+\right.\\
&\left.\eta_a\left(\frac{\partial^2 S_{aa}(0)}{\partial\eta_a^2}\right)_{\eta_b}\right],
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
S_{abbb}(0,\ldots) \;=\;& \left(\frac{x}{1-x}\right)^{7/12}\eta_a S_{aab}(0,0)\left(\frac{\partial S_{bb}(0)}{\partial\eta_a}\right)_{\eta_b}+\\
&\left(\frac{1-x}{x}\right)^{1/12} S_{abb}(0,0)\,[S_{bb}(0)+\eta_b\times\\
&\left.\left(\frac{\partial S_{bb}(0)}{\partial\eta_b}\right)_{\eta_a}\right] + \left(\frac{x}{1-x}\right)^{1/4}\eta_a\,(S_{aa}(0)S_{bb}(0)+\\
&S_{ab}^2(0))\left[\left(\frac{\partial S_{bb}(0)}{\partial\eta_a}\right)_{\eta_b}+\eta_b\left(\frac{\partial^2 S_{bb}(0)}{\partial\eta_a\partial\eta_b}\right)\right]+\\
&\left(\frac{1-x}{x}\right)^{1/4} S_{ab}(0)\left[\frac{x}{1-x}S_{aa}(0)\eta_a^2\left(\frac{\partial^2 S_{bb}(0)}{\partial\eta_a^2}\right)_{\eta_b}+\right.\\
&\left.\eta_b S_{bb}(0)\left(2\left(\frac{\partial S_{bb}(0)}{\partial\eta_b}\right)_{\eta_a}+\eta_b\left(\frac{\partial^2 S_{bb}(0)}{\partial\eta_b^2}\right)_{\eta_a}\right)\right],
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
S_{bbbb}(0,\ldots) \;=\;& S_{bbb}(0,0)\left[S_{bb}(0)+\eta_b\left(\frac{\partial S_{bb}(0)}{\partial\eta_b}\right)_{\eta_a}\right]+\\
&\left(\frac{x}{1-x}\right)^{2/3}\eta_a S_{abb}(0,0)\left(\frac{\partial S_{bb}(0)}{\partial\eta_a}\right)_{\eta_b}+S_{bb}^2(0)\times\\
&\eta_b\left[2\left(\frac{\partial S_{bb}(0)}{\partial\eta_b}\right)_{\eta_a}+\eta_b\left(\frac{\partial^2 S_{bb}(0)}{\partial\eta_b^2}\right)_{\eta_a}\right]+
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&2\sqrt{\frac{x}{1-x}}\,\eta_a S_{bb}(0)S_{ab}(0)\left[\left(\frac{\partial S_{bb}(0)}{\partial\eta_a}\right)_{\eta_b}+\right.\\
&\left.\eta_b\left(\frac{\partial^2 S_{bb}(0)}{\partial\eta_a\partial\eta_b}\right)\right]+\frac{x}{1-x}\eta_a^2 S_{ab}^2(0)\left(\frac{\partial^2 S_{bb}(0)}{\partial\eta_a^2}\right)_{\eta_b}
\end{aligned}
$$

В результаті беручи часткові похідні відповідного порядку від виразів (3.1)-(3.13), отримаємо явні вирази для три- і чотиричастинкових парціальних структурних факторів при $\vec{k}_1=\vec{k}_2=\ldots=0$ в наближенні ПЙ. Після підстановки

$$
\eta_a=\frac{(1-x)\alpha^3\eta}{x+(1-x)\alpha^3},\quad \eta_b=\frac{x\eta}{x+(1-x)\alpha^3}
$$

n-частинкові парціальні структурні фактори стають функціями приведеної густини η, концентрації x і розмірного коефіцієнта α. Ми покладаємо, що α є відношення меншого діаметру ТС до більшого, а отже $\alpha<1$, якщо $\sigma_{aa}\neq\sigma_{bb}$; η буде змінюватись від 0.1 до 0.45. Відомо, що у випадку однокомпонентної системи ТС приведена густина η, при якій відбувається кристалізація, рівна 0.47. Для бінарної суміші ТС ця величина, очевидно, має бути дещо вища. Умови, при яких відбувається кристалізація в такій системі розглядались в [16]. Як свідчать результати базовані на комп'ютерних розрахунках методами Монте Карло і молекулярної динаміки, кристалізація в бінарному флюїді ТС відбувається, якщо взагалі є, при $\eta=0.5\div0.53$. Система з малою концентрацією великих сфер ($x=0.06$ і 0.1) не кристалізуються, системи з $x=0.5$ кристалізуються тільки, якщо α близьке до одиниці ($\alpha=0.99$) або мале ($\alpha=0.05$ і 0.2). Система в проміжній області ($\alpha=0.33$ і 0.6) залищається флюїдом. Система з незначною кількістю малих сфер ($x=0.898$) кристалізується швидко. В [16] також здіснено тестування рівняння стану Мансоорі-Карнагана-Стерлінга-Леланда [17]. Отримані результати демонструють добру узгодженість, за винятком областей високих густин ($\eta>0.5$) і дуже малих α ($\alpha<0.05$). На Рис. 1-4 представлені $S_{\gamma_1\gamma_2\gamma_3}(0,0)$ ($\gamma_i=a,b$) як функції концентрації і приведеної густини при різних значеннях α. Як видно з рисунків різниця в розмірах ТС суттєво впливає на форму поверхонь. На Рис. 5-9 зображені $S_{\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4}(0,\ldots)$ ($\gamma_i=a,b$) в залежності від тих же величин , що і $S_{\gamma_1\gamma_2\gamma_3}(0,0)$. І тут є замітний вплив розмірного коефіцієнта на вигляд поверхонь. Причому, як три- так і чотири-частинкові парціальні структурні фактори змінюють не тільки величину, але й знак (існує область густин і концентрацій, в якій вони приймають від'ємні значення).

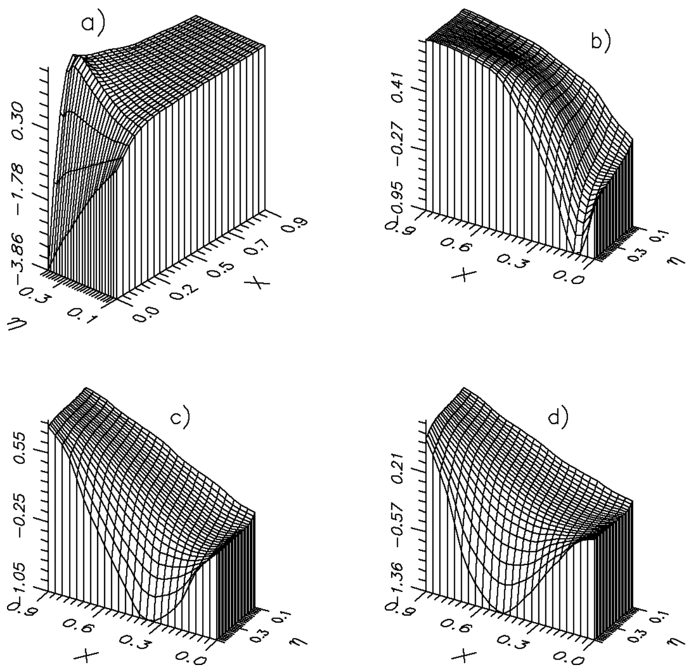

Рис. 1: Тричастинковий парціальний структурний фактор $S_{aaa}(0,...)$ для різних значень розмірного коефіцієнта α: a) $\alpha = 0.4$; b) $\alpha = 0.6$; c) $\alpha = 0.8$; d) $\alpha = 0.9$

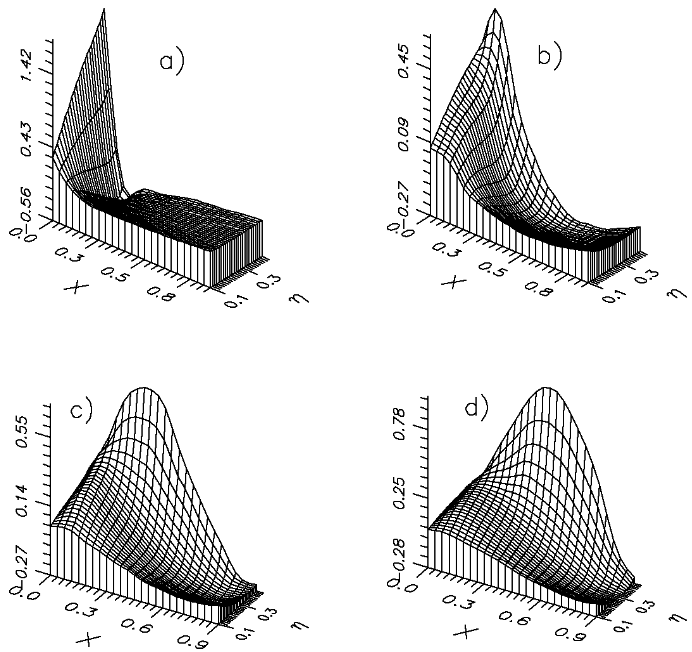

Рис. 2: Тричастинковий парціальний структурний фактор $S_{aab}(0,...)$ для різних значень розмірного коефіцієнта α: a) $\alpha = 0.4$; b) $\alpha = 0.6$; c) $\alpha = 0.8$; d) $\alpha = 0.9$

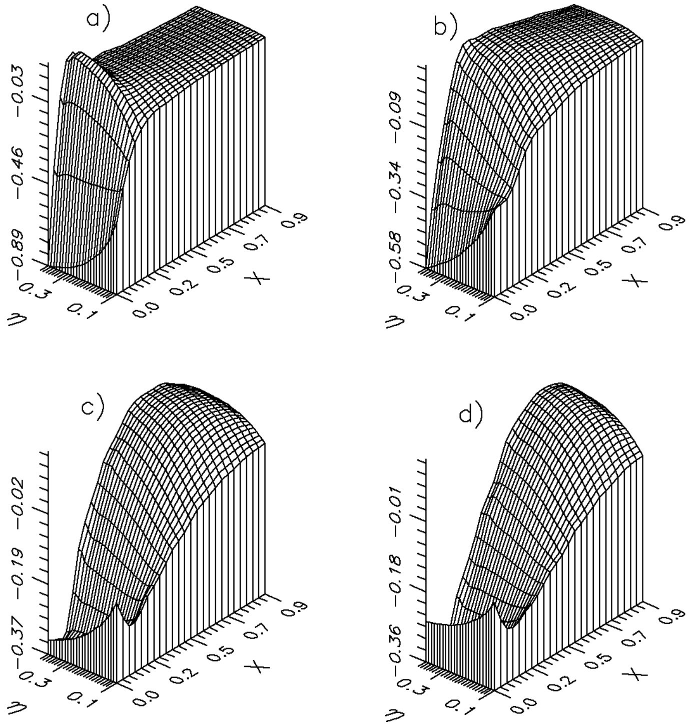

Рис. 3: Тричастинковий парціальний структурний фактор $S_{abb}(0,...)$ для різних значень розмірного коефіцієнта α: a) $\alpha = 0.4$; b) $\alpha = 0.6$; c) $\alpha = 0.8$; d) $\alpha = 0.9$

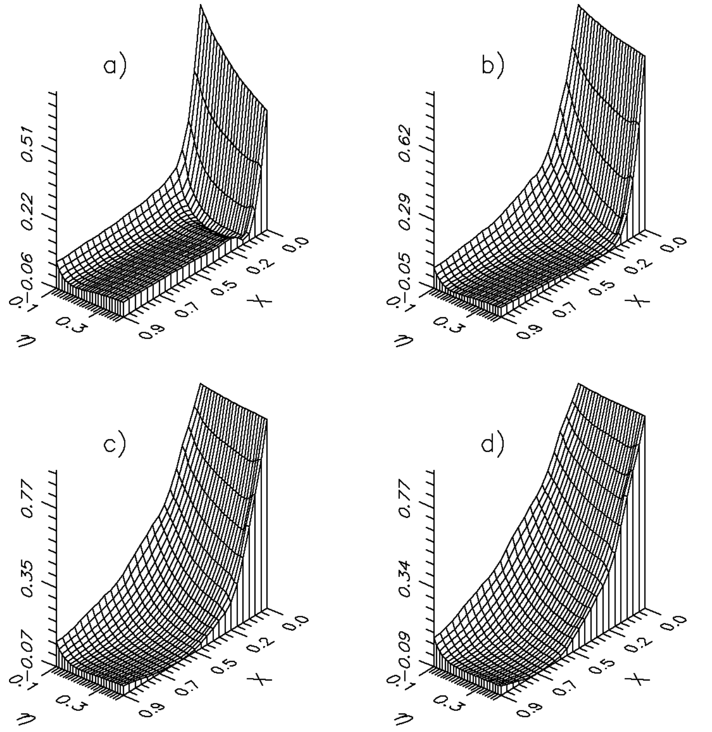

Рис. 4: Тричастинковий парціальний структурний фактор $S_{bbb}(0,...)$ для різних значень розмірного коефіцієнта α: a) $\alpha = 0.4$; b) $\alpha = 0.6$; c) $\alpha = 0.8$; d) $\alpha = 0.9$

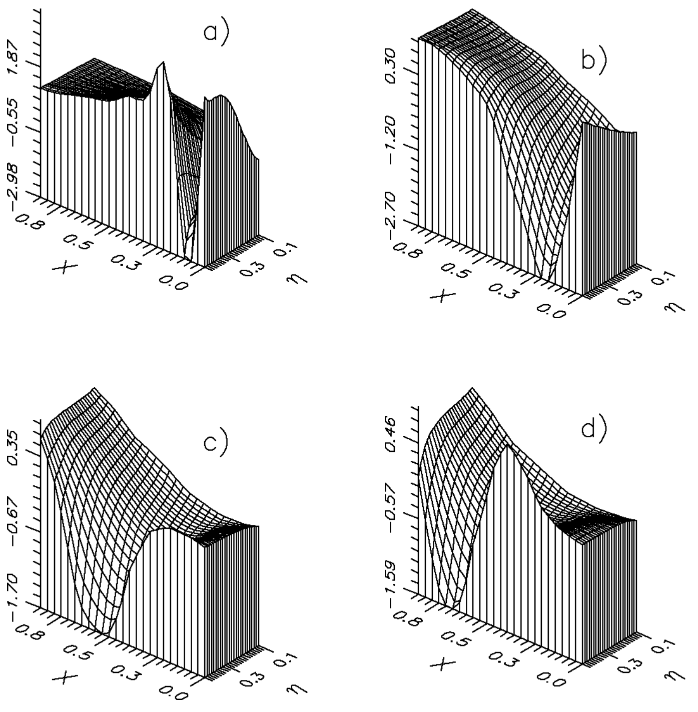

Рис. 5: Чотиричастинковий парціальний структурний фактор $S_{aaaa}(0,\ldots)$ для різних значень розмірного коефіцієнта α: a) $\alpha = 0.4$; b) $\alpha = 0.6$; c) $\alpha = 0.8$; d) $\alpha = 0.9$

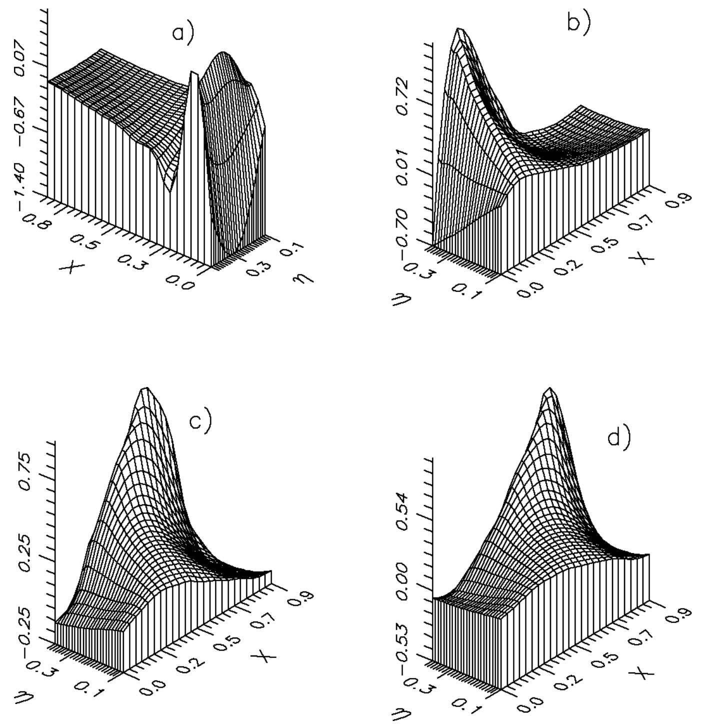

Рис. 6: Чотиричастинковий парціальний структурний фактор $S_{aaab}(0,\ldots)$ для різних значеннь розмірного коефіцієнта α: a) $\alpha = 0.4$; b) $\alpha = 0.6$; c) $\alpha = 0.8$; d) $\alpha = 0.9$

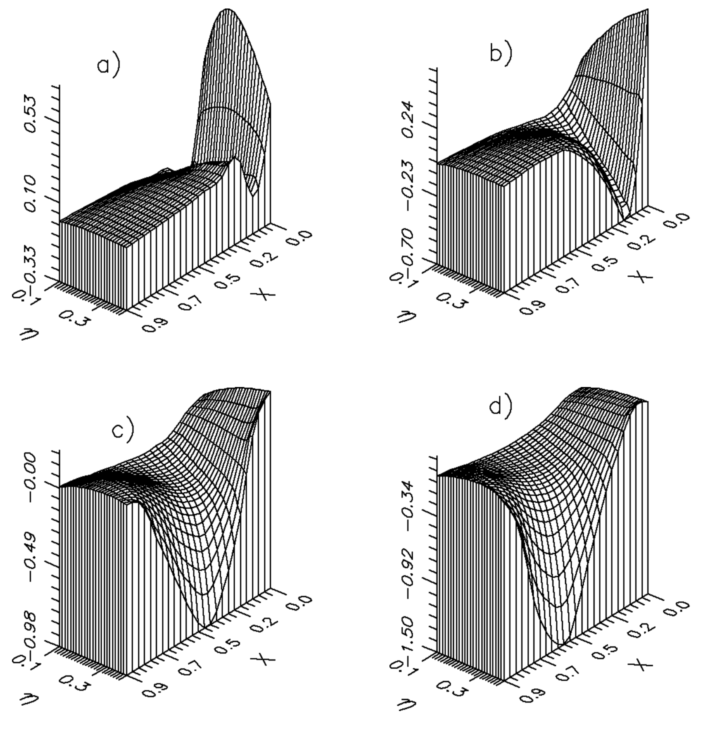

Рис. 7: Чотиричастинковий парціальний структурний фактор $S_{aabb}(0,...)$ для різних значень розмірного коефіцієнта α: a) $\alpha = 0.4$; b) $\alpha = 0.6$; c) $\alpha = 0.8$; d) $\alpha = 0.9$

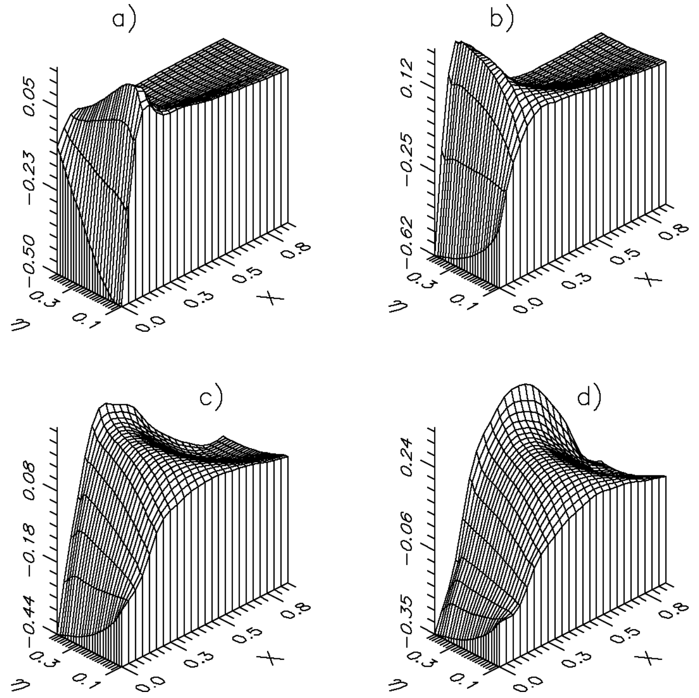

Рис. 8: Чотиричастинковий парціальний структурний фактор $S_{abbb}(0,...)$ дляи різних значень розмірного коефіцієнта α: a) $\alpha = 0.4$; b) $\alpha = 0.6$; c) $\alpha = 0.8$; d) $\alpha = 0.9$

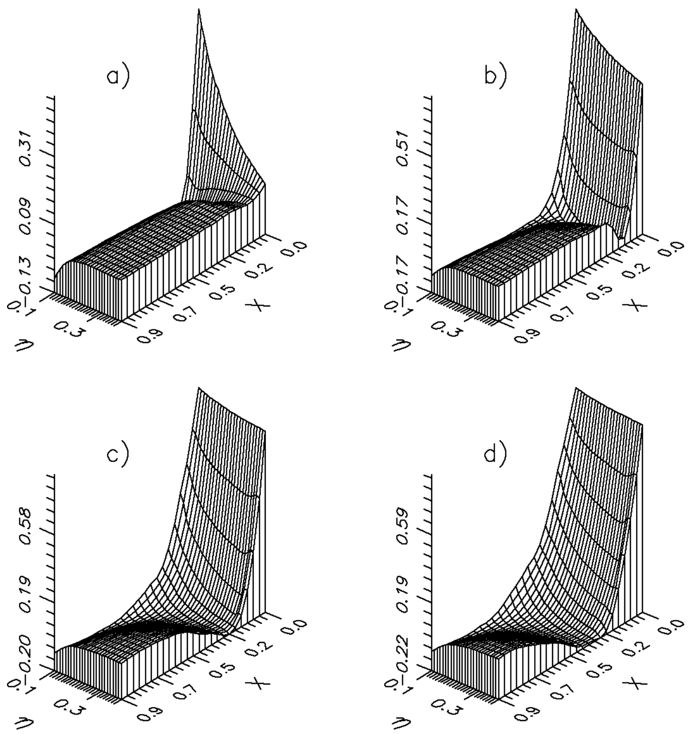

Рис. 9: Чотиричастинковий парціальний структурний фактор $S_{bbbb}(0,...)$ для різних значень розмірного коефіцієнта α: a) $\alpha = 0.4$; b) $\alpha = 0.6$; c) $\alpha = 0.8$; d) $\alpha = 0.9$

При описі фазових переходів в двокомпонентних системах суттєво знати значення не n-частинкових парціальних структурних факторів $S_{\gamma_1,\ldots,\gamma_n}(0,\ldots)$, а їх відповідні лінійні комбінації [5]. Для $n = 2$ це дві величини:

$$S_2^0 = (1-x)S_{aa} + xS_{bb} + 2\sqrt{x(1-x)}S_{ab}, \tag{3.14}$$

$$S_2^2 = (1-x)S_{aa} + xS_{bb} - 2\sqrt{x(1-x)}S_{ab}. \tag{3.15}$$

Для $n = 3$:

$$S_3^0 = (1-x)S_{aaa} + xS_{bbb} + 3\left(\sqrt[3]{(1-x)^2x}S_{aab} + \sqrt[3]{(1-x)x^2}S_{abb}\right), \tag{3.16}$$

$$S_3^1 = (1-x)S_{aaa} - xS_{bbb} + \sqrt[3]{(1-x)^2x}S_{aab} - \sqrt[3]{(1-x)x^2}S_{abb}, \tag{3.17}$$

$$S_3^2 = (1-x)S_{aaa} + xS_{bbb} - \sqrt[3]{(1-x)^2x}S_{aab} - \sqrt[3]{(1-x)x^2}S_{abb}, \tag{3.18}$$

$$S_3^3 = (1-x)S_{aaa} - xS_{bbb} - 3\left(\sqrt[3]{(1-x)^2x}S_{aab} + \sqrt[3]{(1-x)x^2}S_{abb}\right). \tag{3.19}$$

Для $n = 4$:

$$S_4^0 = (1-x)S_{aaaa} + xS_{bbbb} + 4\left(\sqrt[4]{(1-x)^3x}S_{aaab} + \sqrt[4]{(1-x)x^3}S_{abbb}\right) + 6\sqrt{(1-x)x}S_{aabb}, \tag{3.20}$$

$$S_4^1 = (1-x)S_{aaaa} - xS_{bbbb} + 2\left(\sqrt[4]{(1-x)^3x}S_{aaab} - \sqrt[4]{(1-x)x^3}S_{abbb}\right), \tag{3.21}$$

$$S_4^2 = (1-x)S_{aaaa} + xS_{bbbb} - 2\sqrt{(1-x)x}S_{aabb}, \tag{3.22}$$

$$S_4^3 = (1-x)S_{aaaa} - xS_{bbbb} - 2\left(\sqrt[4]{(1-x)^3x}S_{aaab} - \sqrt[4]{(1-x)x^3}S_{abbb}\right), \tag{3.23}$$

$$S_4^4 = (1-x)S_{aaaa} + xS_{bbbb} - 4\left(\sqrt[4]{(1-x)^3 x}\,S_{aaab} + \sqrt[4]{(1-x)x^3}\,S_{abbb}\right) + 6\sqrt{(1-x)x}\,S_{aabb}, \tag{3.24}$$

На Рис. 10-11 представлені $S_2^0(0)$ і $S_2^2(0)$ для двох значень α ($\alpha = 0.6$

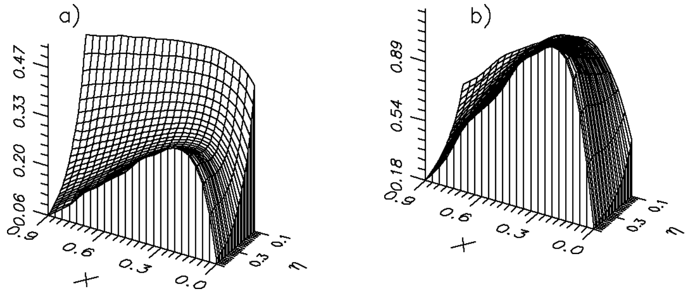

Рис. 10: $S_2^0(0)$ і $S_2^2(0)$ для $\alpha = 0.6$

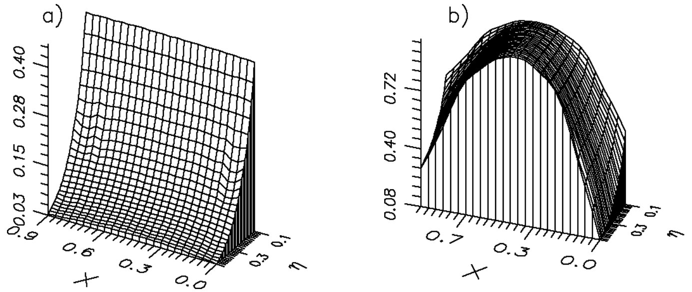

Рис. 11: Те ж саме, що на Рис. 10 для $\alpha = 0.6$

і $\alpha = 0.9$). На Рис. 12 і 13 зображені поверхні тричастинкових структурних факторів $S_3^0(0,...)$, $S_3^1(0,...)$, $S_3^2(0,...)$ і $S_3^3(0,...)$ для $\alpha = 0.6$ і $\alpha = 0.9$ відповідно. Поверхні чотиричастинкових структурнихфакторів $S_4^0(0,...)$, $S_4^1(0,...)$, $S_4^2(0,...)$,$S_4^3(0,...)$ і $S_4^4(0,...)$ для чотирьох значень розмірногокоефіцієнта α зображені на Рис. 14-18.

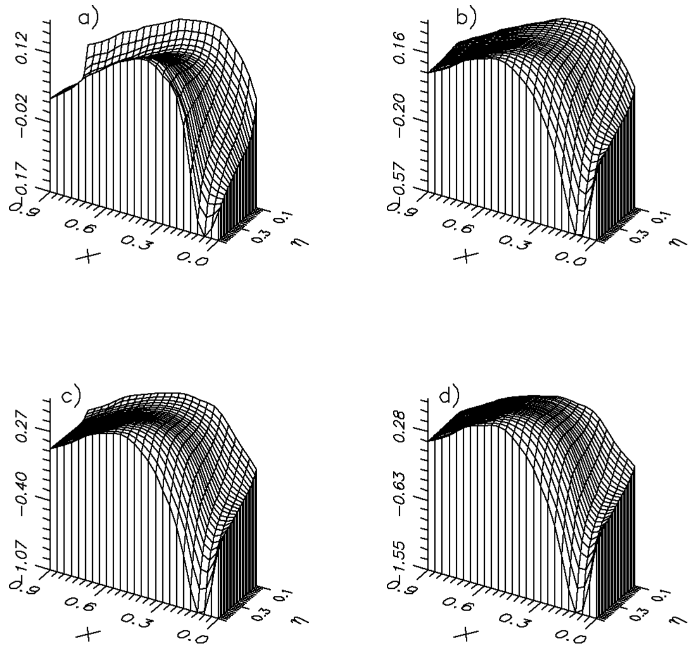

Рис. 12: Тричастинкові структурні фактори для $\alpha = 0.6$: a) S_3^0; b) $S_3^1(0)$; c) $S_3^2(0)$; d) $S_3^3(0)$

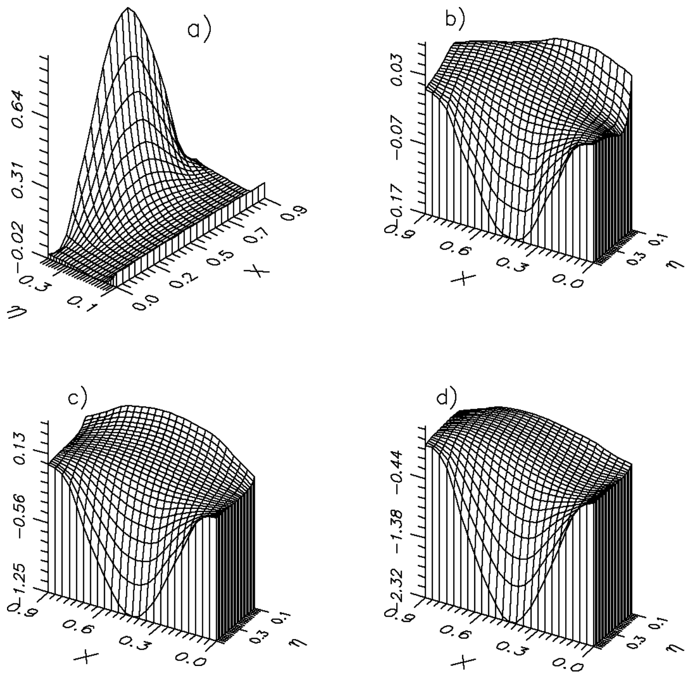

Рис. 13: Те ж саме, що на Рис.12 для $\alpha = 0.9$

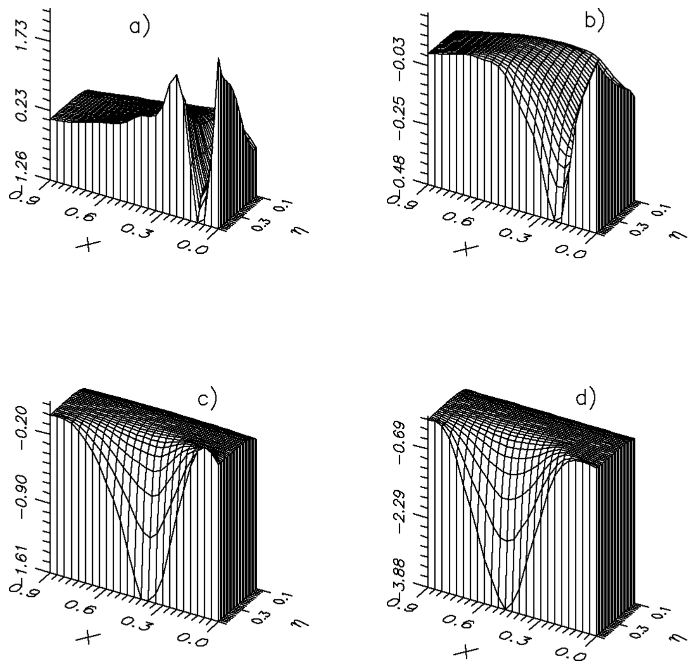

Рис. 14: $S_4^0(0, ...)$ для різних α: a) $\alpha = 0.4$; b) $\alpha = 0.6$; c) $\alpha = 0.8$; d) $\alpha = 0.9$

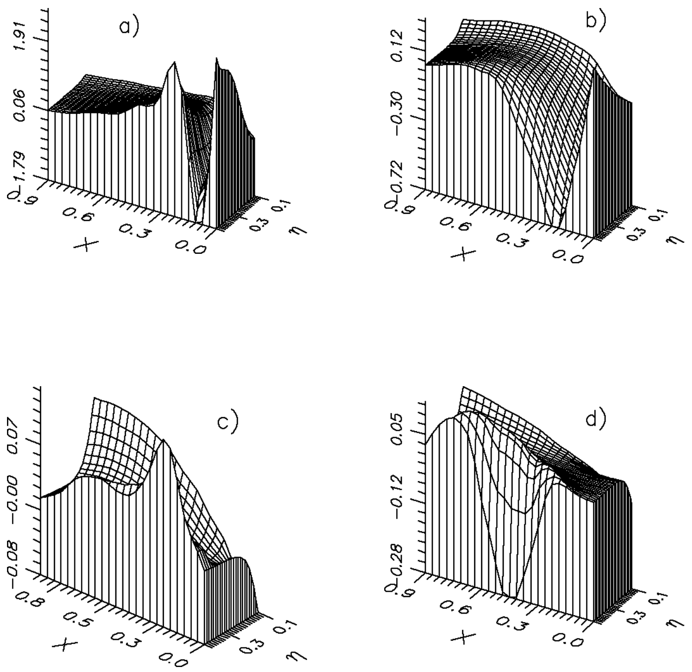

Рис. 15: $S_4^1(0,...)$ для різних α: a) $\alpha = 0.4$; b) $\alpha = 0.6$; c) $\alpha = 0.8$; d) $\alpha = 0.9$

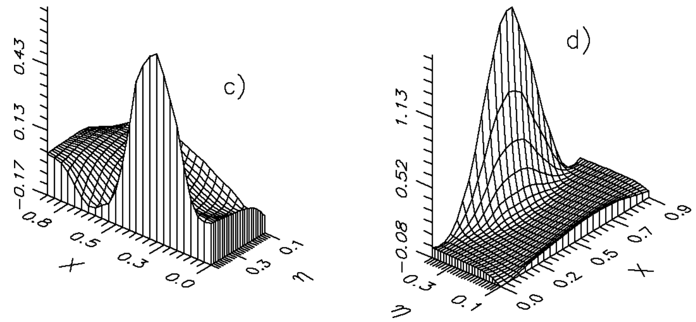

Рис. 16: $S_4^2(0,...)$ для різних α: a) $\alpha = 0.4$; b) $\alpha = 0.6$; c) $\alpha = 0.8$; d) $\alpha = 0.9$

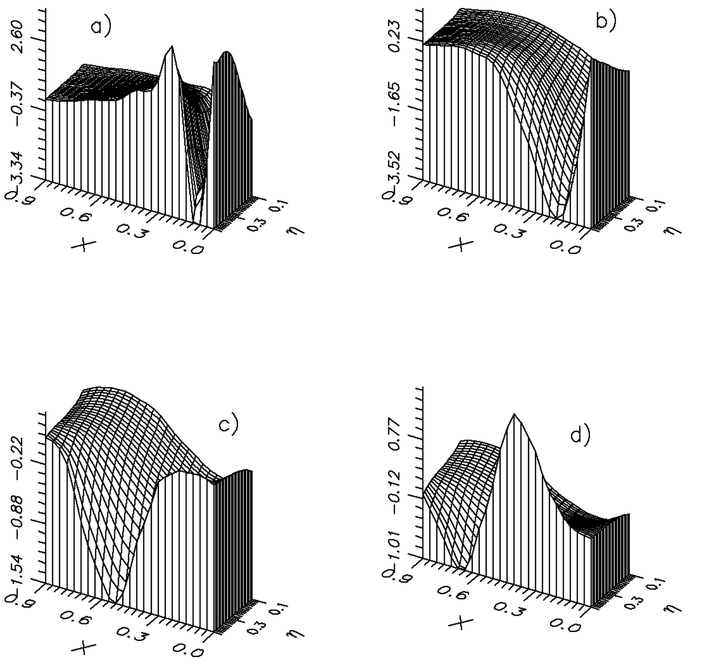

Рис. 17: $S_4^3(0,...)$ для різних α: a) $\alpha = 0.4$; b) $\alpha = 0.6$; c) $\alpha = 0.8$; d) $\alpha = 0.9$

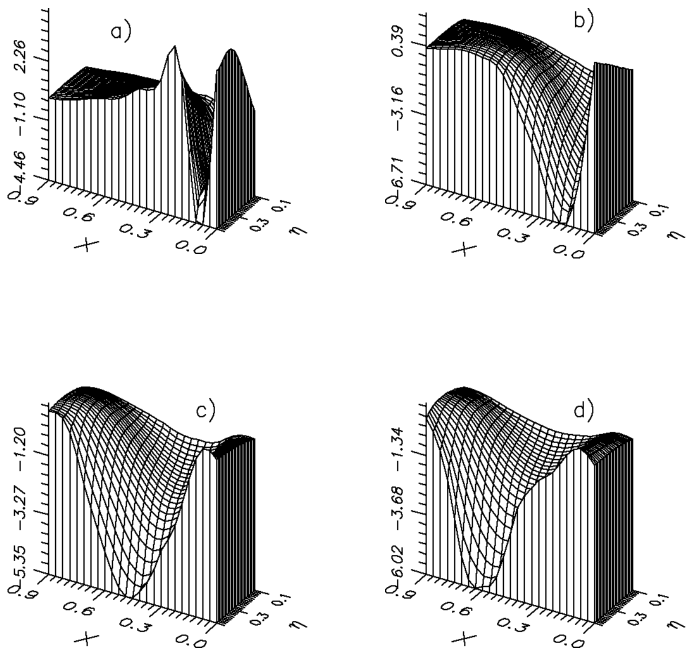

Рис. 18: $S_4^4(0,...)$ для різних α: a) $\alpha = 0.4$; b) $\alpha = 0.6$; c) $\alpha = 0.8$; d) $\alpha = 0.9$

Література

[1] Пацаган О.В., Фазові переходи в бінарних системах. 1. Наближення хаотичних фаз. Препринт ІФКС НАН України: ІФКС-92-2У, Львів, 1992, 28 с.

[2] Пацаган О.В., До теорії фазових переходів //УФЖ, 1992, т. 37, No 4, с. 582-589.

[3] Пацаган О.В., Фазові переходи в бінарних системах. 2. Поведінка критичних температур в наближенні RPA. Препринт ІФКС НАН України: ІФКС-93-14У, Львів, 1993, 27 с.

[4] Patsahan O.V., Investigation of phase transitions in binary systems by collective variables method // Cond. Mat. Phys.(Lviv), 1995, Iss. 5, P. 124-142.

[5] Yukhnovskii I.R., Patsahan O.V., Grand canonical distribution for multicomponent system in the collective variables method // J. Stat. Phys., 1995, vol. 81, No 3/4, P. 647-672.

[6] Зубарев Д.Н., Вычисление конфигурационного интеграла системы частиц с кулоновским взаимодействием // Докл. АН СССР, 1954, т. 95, No 4, с. 757-760.

[7] Юхновский И.Р., Головко М.Ф., Статистическая теория классических равновесных систем. - Киев: Наукова думка, 1980.

[8] Юхновский И.Р., Фазовые переходы второго рода. Метод коллективных переменных. - Киев: Наукова думка, 1985.

[9] Пацаган О.В., Юхновский И.Р., Функционал большой статистической суммы в методе коллективных переменных с виделенной системой отсчета. Многокомпонентная система // ТМФ, т. 83, No 1, p. 72-82.

[10] Kirkwood J.G., Buff F.P., The statistical mechanical theory of solutions I// J. Chem. Phys., 1954, vol. 19, No 6, P. 774.

[11] Baxter R.J., Direct correlation functions and their derivatives with respect to particle density// J. Chem. Phys., 1964, vol. 4, No 2, P. 553-558.

[12] O'Connell J.P., Thermodynamic properties of solutions based on correlation functions // Mol. Phys., 1971, vol. 20, No 1, P. 27-33.

[13] Biben T., Hansen J.-P., Phase separation of asymmetric binary hard-sphere fluids // Phys. Rev. Lett., 1991, vol. 66, No 17, P. 2215–2218.

[14] Lebowitz J.L., Exact solution of generalized Percus-Yevick equation for a mixture of hard spheres // Phys. Rev., 1964, vol. 133, No 4A, P. 895-899.

[15] Lebowitz J.L., Rowlinson J.S., Thermodynamic properties of mixture of hard spheres // J. Chem. Phys., 1964, vol. 41, No 1, P. 133-138.

[16] Jackson G., Rowlinson J.S., van Swol F., Computer simulation of mixtures of hard spheres // J. Phys. Chem., 1987, vol. 91, No 19, P. 4907-4912.

[17] Mansoori G.A., Carnahan N.F., Starling K.E., Leland T.W., Jr., Equilibrium thermodynamic properties of the mixture of hard spheres // J. Chem. Phys., 1971, vol. 54, No 4, P. 1523-1525.

Оксана Вадимівна Пацаган

N-частинкові парціальні структурні фактори в довгохвильовій границі. Двокомпонентна система твердих сфер

Роботу отримано 4 листопада 1996 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу статистичної теорії конденсованих систем

Виготовлено при ІФКС НАН України