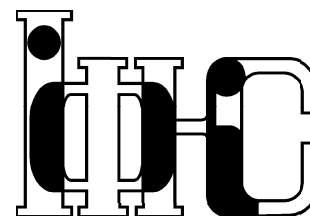


Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

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/>)

## Національна академія наук України



ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

Євген Миколайович Сов'як

ПРОСТОРОВО ОБМЕЖЕНА СИСТЕМА ЧАСТИНОК ІЗ ПОДВІЙНИМ  
ПОТЕНЦІАЛОМ ЮКАВИ

Роботу отримано 10 лютого 2009 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку відділами теорії нерівноважних процесів і  
теорії розчинів

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені

ICMP-10-02U

Є.М.Сов'як

ПРОСТОРОВО ОБМЕЖЕНА СИСТЕМА ЧАСТИНОК  
ІЗ ПОДВІЙНИМ ПОТЕНЦІАЛОМ ЮКАВИ

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 подвійним потенціалом Юкави

Є.М.Сов'як

**Анотація.** Розглянуто обмежений твердою стінкою флюїд з відштовхувальною і притягальною складовими потенціальної енергії взаємодії між частинками, що описується подвійним потенціалом Юкави. На основі розв'язку рівняння Орнштейна-Церніке отримано аналітичні вирази для парних кореляційних функцій та профілю густини числа частинок. Проаналізовано вплив характеру взаємодії на термодинамічні і структурні властивості системи. Перевірено контактну теорему для профілю густини числа частинок. Отримано аналітичні вирази для коефіцієнта адсорбції.

### Spatially confined system interacting with the double Yukawa potential

E.M.Soviak

**Abstract.** We consider a fluid with a repulsive and an attractive components of the double Yukawa potential of inter-particle interaction confined by a hard wall. By solving the Ornstein-Zernike equation we obtain analytical expressions for the pair correlation functions and the particle density profile. The effect of the nature of interaction on thermodynamic and structural properties of the system is analyzed. The contact theorem for the particle density profile is verified. Analytical expressions for the adsorption coefficient are calculated.

Подається в Condensed Matter Physics  
Submitted to Condensed Matter Physics

© Інститут фізики конденсованих систем 2010  
Institute for Condensed Matter Physics 2010

## 1. Вступ

Дослідження систем з далекосяжною складовою потенціалу взаємодії між частинками типу потенціалу Юкави представляє значний теоретичний інтерес. Він зумовлений простотою самого потенціалу, крім того існують аналітичні розв'язки середньо сферичного наближення для системи твердих сфер з юкавівською взаємодією. Потенціал Юкави можна застосовувати до опису як систем заряджених частинок, так і для нейтральних систем. Набори юкавівських потенціалів використовуються для апроксимації реальних потенціалів взаємодії в простих рідинах, колоїдних флюїдах та інших системах.

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 отримано вирази для парних та унарних функцій розподілу системи точкових іонів обмеженої твердою стінкою [1–3]. Розглядаючи поверхню як тверду сферу з безмежними розмірами, Гендерсон, Абрагам і Баркер [4] сформулювали підхід, що дозволив 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. В [5] показано, що для обмеженої непроникною стінкою системи справедлива контактна теорема, яка зв'язує значення густини на стінці з тиском. Для такої системи точкових іонів показано, що в наближенні хаотичних фаз отримані вирази для профілів густини відповідають умові контактної теореми [6].

В роботі [7] для системи точкових частинок обмежених твердою стінкою, з потенціалом міжчастинкової взаємодії у формі Юкави, було отримано аналітичні вирази для парної кореляційної функції та профілю густини числа частинок. Показано, що значення профілю густини на поверхні стінки відповідає контактній теоремі. Отримано аналітичні вирази для коефіцієнта адсорбції і виявлено, що у випадку притягальної міжчастинкової взаємодії коефіцієнт адсорбції при збільшенні густини системи частинок міняє знак.

В даній роботі отримані в [7] результати узагальнюються на випадок системи частинок, взаємодія між якими описується двома потен-

ціалами Юкави, один з яких має притягальний, а другий - відштовхувальний характер. По викладеній в [7] методиці отримані аналітичні вирази для вільної енергії системи, парної кореляційної функції та розподілу густини системи частинок. Показано, що для останнього виконується контактна умова.

## 2. Постановка задачі

Розглянемо систему точкових частинок у об'ємі  $V$ , обмежену твердою стінкою. Нехай система знаходиться у верхній частині простору ( $z > 0$ ), де густина числа частинок рівна  $\rho$ . У нижній частині простору ( $z < 0$ ) розташована стінка і густина частинок системи у цій області рівна нулю. Потенціал взаємодії між двома частинками, розташування яких задається радіусами-векторами  $\vec{R}_1$  та  $\vec{R}_2$  декартової системи координат, представимо у вигляді суми

$$\Phi(R_{12}) = \Phi^{sh}(R_{12}) + \Phi^l(R_{12}) \quad (2.1)$$

відштовхувального близькосяжного потенціалу Юкави

$$\Phi^{sh}(R_{12}) = A_1 \frac{e^{-\alpha_1 R_{12}}}{R_{12}}, \quad (2.2)$$

та притягувального далекосяжного потенціалу Юкави

$$\Phi^l(R_{12}) = -A_2 \frac{e^{-\alpha_2 R_{12}}}{R_{12}}, \quad (2.3)$$

де:  $A_1 > 0$ ,  $A_2 > 0$  – константи інтенсивності взаємодії,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  – показники загасання взаємодії,  $R_{12} = |\vec{R}_1 - \vec{R}_2|$  – відстань між частинками.

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

$$U_N = \sum_{j<i} \Phi^{sh}(R_{ij}) + \sum_{j<i} \Phi^l(R_{ij}) + \sum_i^N w(\vec{R}_i) \quad (2.4)$$

де:  $w(\vec{R})$  – потенціал твердої стінки, яке формує межу поділу фаз

$$w(\vec{R}) = \begin{cases} 0, & z > 0, \\ \infty, & z < 0, \end{cases} \quad (2.5)$$

$z$  – віддаль між частинкою і поверхнею.

Слід відзначити, що для притягувальної і відштовхувальної частин потенціалу існують фур'є-образи. Це дозволяє в рамках методу колективних змінних [1] розрахувати вільну енергію системи для обох складових потенціалу. Введемо

$$\hat{\rho}(\vec{R}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{R} - \vec{R}_i) \quad (2.6)$$

і здійснимо в (2.4) фур'є-перетворення парного потенціалу взаємодії  $\Phi(R_{ij})$

$$\tilde{\Phi}(k) = \int_V \Phi(R) e^{i\vec{k}\vec{R}} d\vec{R} \quad (2.7)$$

Виділивши власноенергетичну частину  $i = j$ , для потенціальної енергії системи отримаємо рівність

$$U_N = \frac{1}{2} \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \tilde{\Phi}(k) \hat{\rho}_{\vec{k}} \hat{\rho}_{-\vec{k}} - \frac{1}{2} \frac{N}{V} \sum_{\vec{k}} \tilde{\Phi}(k) + \sum_i^N w(z_i), \quad (2.8)$$

в якій

$$\hat{\rho}_{\vec{k}} = \sum_i^N \exp(i\vec{k}\vec{R}_i) \quad (2.9)$$

Вільна енергія системи взаємодією між частинками визначається за співвідношенням

$$F_N = F_N^{id} + F_N^{ex} = F_N^{id} - T \ln Q_N, \quad (2.10)$$

де:  $F_N^{id}$  – вільна енергія системи без взаємодії між частинками

$$F_N^{id} = -T \sum_{a,i}^N N_a \{1 - \ln(\rho_a \Lambda^3)\}, \quad (2.11)$$

$Q_N$  – конфігураційний інтеграл системи

$$Q_N = \frac{1}{V^N} \int_V \prod_i^N \vec{R}_i \exp\left(-\frac{1}{T} U_N\right), \quad (2.12)$$

а  $F_N^{ex}$  представляє собою вклад у вільну енергію далекосяжних взаємодій,  $T$  – вимірювана в одиницях енергії температура системи,  $N_+$  і  $N_-$  число частинок відповідно у верхньому і нижньому півпросторі і  $\Lambda$  довжина теплової хвилі де Бройля.

### 3. Наближення хаотичних фаз для вільної енергії та профілю густини

Конфігураційний інтеграл  $Q_N$  в рамках методу колективних змінних має наступний вигляд:

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

де для зручності розрахунку ми позначили

$$\tilde{\nu}_k = \frac{1}{TV} \tilde{\Phi}(k) = \frac{A_1}{TV} \frac{4\pi}{k^2 + \alpha_1^2} - \frac{A_2}{TV} \frac{4\pi}{k^2 + \alpha_2^2}. \quad (3.2)$$

Скориставшись отриманими в працях [1–3, 7] результатами, запишемо конфігураційний інтеграл у наближенні хаотичних фаз у наступному вигляді:

$$Q_N^{RPA} = \exp \left\{ \mathfrak{M}_0 + \frac{1}{2} N \sum_{\vec{k}} \tilde{\nu}(k) - \frac{1}{2} N \sum_{\vec{k}} \ln \tilde{\nu}(k) + \frac{1}{2} \ln \det \mathbb{G} - \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \tilde{\nu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \mathfrak{M}_1(\vec{k}_1) \mathfrak{M}_1(\vec{k}_2) \right\}, \quad (3.3)$$

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

$$\mathfrak{M}_0 = N_+ \ln \left\{ \frac{1}{V} \int_V d\vec{R} e^{-\frac{1}{T} w(z)} \right\}, \quad (3.4)$$

$$\mathfrak{M}_1(\vec{k}) = \delta_{\vec{p}, 0} \rho_+ \int_V d\vec{R} e^{-\frac{1}{T} w(z)} e^{iqz}, \quad (3.5)$$

$$\mathfrak{M}_2(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \delta_{\vec{p}_1 + \vec{p}_2, 0} \rho_+ \int_V d\vec{R} e^{-\frac{1}{T} w(z)} e^{i(q_1 + q_2)z} -$$

$$\delta_{\vec{p}_1, 0} \delta_{\vec{p}_2, 0} \rho_+ \frac{1}{V_+} \int_V d\vec{R} e^{-\frac{1}{T} w(z)} e^{iq_1 z} \int_V d\vec{R} e^{-\frac{1}{T} w(z)} e^{iq_2 z}, \quad (3.6)$$

$$V_+ = \int_V d\vec{R} e^{-\frac{1}{T} w(z)}.$$

де:  $\vec{p}$  – проекція вектора  $\vec{k}$  на площину  $z = 0$ , а  $\delta(\vec{p})$  – представляє собою символічний запис добутку функцій Дірака  $\delta(\vec{p}) = \delta(k_x) \delta(k_y)$ .

В (3.4) ми ввели безмежну матрицю  $\mathbb{G}$ , елементи якої визначаються з рівняння

$$\tilde{g}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = -\tilde{\nu}(k_1) - \tilde{\nu}(k_1) \sum_{\vec{k}} M_2(-\vec{k}_1, \vec{k}_2) \tilde{g}(\vec{k}_1, \vec{k}_2), \quad (3.7)$$

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

$$\frac{1}{T} F_N^{RPA} = \frac{1}{T} F_N^{id} - \mathfrak{M}_0 - \frac{1}{2} N \sum_{\vec{k}} \tilde{\nu}(k) + \frac{1}{2} \ln \det \{ \mathbf{1} + \tilde{\nu} \mathbf{M}_2 \} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \tilde{\nu}(k) \mathfrak{M}_1(\vec{k}) \mathfrak{M}_1(-\vec{k}), \quad (3.8)$$

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

$$\delta_{\vec{k}_1 + \vec{k}_2, 0} + \tilde{\nu}(k)_1 \mathfrak{M}_2(-\vec{k}_1, \vec{k}_2). \quad (3.9)$$

Отриманий вираз для вільної енергії дозволяє шляхом функціонального диференціювання  $F_N$  (3.9) за зовнішнім полем знайти густину числа частинок системи

$$\rho(z_1) = \frac{1}{T} \frac{\delta}{\delta w(z_1)} F_N. \quad (3.10)$$

В [7] у наближенні хаотичних фаз отримано вираз для густини числа частинок системи при врахуванні далекосяжних взаємодій. Узагальнюючи отримані там результати на випадок потенціалу з відштовхувальною короткосяжною і притягувальною далекосяжною взаємодією, у наближенні хаотичних фаз для густини частинок матимемо:

$$\rho(\vec{R}_1) = \rho e^{-\frac{1}{T} w(\vec{R}_1)} \left\{ 1 + \frac{1}{2} g(\vec{R}_1) - \right.$$

$$\begin{aligned} & \rho \frac{1}{T} \int_V d\vec{R}_2 \Phi^{sh}(|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|) [e^{-\frac{1}{T}w(\vec{R}_2)} - 1] - \\ & \rho \frac{1}{T} \int_V d\vec{R}_2 \Phi'(|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|) [e^{-\frac{1}{T}w(\vec{R}_2)} - 1], \end{aligned} \quad (3.11)$$

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

$$g(\vec{R}_1) = \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} [1 - \delta_{\vec{k}_1 + \vec{k}_2, 0}] \tilde{g}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) e^{-i(\vec{k}_1 + \vec{k}_2)\vec{R}_1}. \quad (3.12)$$

Останні два доданки в (3.11), як це відзначалося у праці [7] мають характер потенціалу взаємодії частинок з поверхнею. Вони виникають внаслідок просторової обмеженості дії парного потенціалу. Подібним чином з просторово однорідного потенціалу можна отримати поверхневий потенціал, як наприклад, потенціал "3 - 9" із потенціалу Ленард-Джонса "6 - 12" [1]. Завдяки умові загальної електричної нейтральності системи в іонних системах такого доданку у профілі густини числа частинок не виникає.

#### 4. Розв'язок просторово неоднорідного рівняння Орнштейна-Церніке для парної кореляційної функції

Рівняння (3.7) для знаходження фур'є-образів екранованих потенціалів у просторі координат повністю співпадає з просторово неоднорідним рівнянням Орнштейна-Церніке

$$h(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = c(\vec{R}_1, \vec{R}_2) + \int_V d\vec{R}_3 \rho(\vec{R}_3) c(\vec{R}_1, \vec{R}_3) h(\vec{R}_3, \vec{R}_2), \quad (4.1)$$

якщо в останнє записати у середньо сферичному наближенні для системи точкових частинок, а для густини за нульове наближення для густини числа частинок використати густину вільних частинок у зовнішньому полі  $w(\vec{R})$ .

$$\rho(\vec{R}_1) = \rho e^{-\frac{1}{T}w(\vec{R}_1)}, \quad c(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = -\frac{1}{T} \Phi(R_{12}), \quad (4.2)$$

Розв'яжемо просторово неоднорідне рівняння Орнштейна-Церніке для системи точкових частинок у наближенні (3.5). Враховуючи симетрію потенційної енергії запишемо парну кореляційну

функцію та потенціал Юкави наступним чином

$$\begin{aligned} h(\vec{R}_1, \vec{R}_2) &= h(s_{12}, z_1, z_2), \\ \Phi(R_{12}) &= A_1 \frac{\exp(-\alpha_1 \sqrt{s_{12}^2 + (z_1 - z_2)^2})}{\sqrt{s_{12}^2 + (z_1 - z_2)^2}} + \\ & A_2 \frac{\exp(-\alpha_2 \sqrt{s_{12}^2 + (z_1 - z_2)^2})}{\sqrt{s_{12}^2 + (z_1 - z_2)^2}}. \end{aligned} \quad (4.3)$$

де:  $\vec{s}_i$  - проекція радіус-вектор  $\vec{R}_i$  на площину  $z = 0$ , а  $s_{ij} = |\vec{s}_i - \vec{s}_j|$  - відстань між проекціями,  $z_1$  та  $z_2$  координати частинок у напрямі перпендикулярному поверхні.

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

$$\begin{aligned} h(s_{12}, z_1, z_2) &= -\frac{A_1}{T} \frac{\exp(-\alpha_1 \sqrt{s_{12}^2 + (z_1 - z_2)^2})}{\sqrt{s_{12}^2 + (z_1 - z_2)^2}} - \\ & \frac{A_2}{T} \frac{\exp(-\alpha_2 \sqrt{s_{12}^2 + (z_1 - z_2)^2})}{\sqrt{s_{12}^2 + (z_1 - z_2)^2}} - \\ \rho_+ \int_S d\vec{s}_3 \int_0^\infty dz_3 & \left\{ \frac{A_1}{T} \frac{\exp(-\alpha_1 \sqrt{s_{13}^2 + (z_1 - z_3)^2})}{\sqrt{s_{13}^2 + (z_1 - z_3)^2}} - \right. \\ & \left. \frac{A_2}{T} \frac{\exp(-\alpha_2 \sqrt{s_{13}^2 + (z_1 - z_3)^2})}{\sqrt{s_{13}^2 + (z_1 - z_3)^2}} \right\} h(s_{32}, z_3, z_2) + \\ \rho_- \int_S d\vec{s}_3 \int_{-\infty}^0 dz_3 & \left\{ \frac{A_1}{T} \frac{\exp(-\alpha_1 \sqrt{s_{13}^2 + (z_1 - z_3)^2})}{\sqrt{s_{13}^2 + (z_1 - z_3)^2}} - \right. \\ & \left. \frac{A_2}{T} \frac{\exp(-\alpha_2 \sqrt{s_{13}^2 + (z_1 - z_3)^2})}{\sqrt{s_{13}^2 + (z_1 - z_3)^2}} \right\} h(s_{32}, z_3, z_2), \end{aligned} \quad (4.4)$$

де інтегрування по  $\vec{s}_3$  виконується у нескінченній площині  $\mathcal{S}$  ( $z = 0$ ).

Продовжимо визначення парної кореляційної функції у рівнянні (4.4) на весь простір і введемо односторонні парні кореляційні функції  $h_+(s_{12}, z_1, z_2)$  та  $h_-(s_{12}, z_1, z_2)$  [2, 8].

$$\begin{aligned} h(s_{12}, z_1, z_2) &= h_+^l(s_{12}, z_1, z_2) - h_+^l(s_{12}, z_1, z_2), \\ h_+(s_{12}, z_1, z_2) &= \begin{cases} h(s_{12}, z_1, z_2), & z_1 > 0, \\ 0, & z_1 < 0, \end{cases} \end{aligned} \quad (4.5)$$

$$h_-(s_{12}, z_1, z_2) = \begin{cases} 0, & z_1 > 0, \\ -h(s_{12}, z_1, z_2), & z_1 < 0, \end{cases}$$

В результаті перетворення Фур'є у рівності (4.4), для фур'є-образів односторонніх парних кореляційних функцій отримуємо рівняння:

$$\left(1 + 4\pi \frac{A_1 \rho}{T} \frac{1}{q_1^2 + p^2 + \alpha_1^2} - 4\pi \frac{A_2 \rho}{T} \frac{1}{q_1^2 + p^2 + \alpha_2^2}\right) \tilde{h}_+(p, q_1, q_2) - \tilde{h}_-(p, q_1, q_2) = -4\pi \frac{1}{T} \left(\frac{A_1}{q_2^2 + p^2 + \alpha_1^2} - \frac{A_2}{q_2^2 + p^2 + \alpha_2^2}\right) \delta(q_1 + q_2), \quad (4.6)$$

в якому

$$\tilde{h}_\pm(p, q_1, q_2) = \int_S d\vec{s}_{12} \int_{-\infty}^{\infty} dz_1 \int_{-\infty}^{\infty} dz_2 h_\pm(s_{12}, z_1, z_2) e^{i\vec{p}\vec{s}_{12} + iq_1 z_1 + iq_2 z_2}, \quad (4.7)$$

а  $\delta(q_1 + q_2)$  – узагальнена  $\delta$ -функція Дірака. Рівняння для фур'є-образів односторонніх парних кореляційних функцій (4.6) запишемо у наступному вигляді

$$P_+(p, q_1) \tilde{h}_+(p, q_1, q_2) - P_-(p, q_1) \tilde{h}_-(p, q_1, q_2) = -L(q_2) \delta(q_1 + q_2), \quad (4.8)$$

де введено позначення:

$$L(q_2) = 4\pi \frac{1}{T} \{A_1(q_2^2 + p^2 + \alpha_2^2) - A_2(q_2^2 + p^2 + \alpha_1^2)\}, \quad (4.9)$$

$$P_+(p, q_1) = (p^2 + q_1^2 + \alpha_1^2)(p^2 + q_1^2 + \alpha_2^2) + \varkappa_1^2(p^2 + q_1^2 + \alpha_2^2) - \varkappa_2^2(p^2 + q_1^2 + \alpha_1^2), \quad (4.10)$$

$$P_-(p, q_1) = (p^2 + q_1^2 + \alpha_1^2)(p^2 + q_1^2 + \alpha_2^2),$$

$$\varkappa_1^2 = 4\pi \frac{A_1 \rho}{T}, \quad \varkappa_2^2 = 4\pi \frac{A_2 \rho}{T}. \quad (4.11)$$

Слід відзначити, що функції  $\tilde{h}_+(p, q_1, q_2)$ ,  $\tilde{h}_-(p, q_1, q_2)$  мають аналітичне продовження відповідно у верхню та нижню комплексні півплощини. Рівняння (4.8) відоме, як задача Рімана [8]. Розв'язок цієї

задачі ґрунтується на факторизації рівняння (4.8) [8,9]. Вона полягає у представленні дробу  $P_-(p, q_1)/P_+(p, q_1)$  у вигляді

$$\frac{P_-(p, q_1)}{P_+(p, q_1)} = \frac{Q_+(p, q_1)}{Q_-(p, q_1)}, \quad (4.12)$$

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 (4.8) біквадратні поліноми змінної  $q_1$

$$Q_+(p, q_1) = \frac{(q_1 + i\alpha_1(p))(q_1 + i\alpha_2(p))}{(q_1 + i\gamma_1(p))(q_1 + i\gamma_2(p))},$$

$$Q_-(p, q_1) = \frac{(q_1 - i\gamma_1(p))(q_1 - i\gamma_2(p))}{(q_1 - i\alpha_1(p))(q_1 - i\alpha_2(p))}, \quad (4.13)$$

де:

$$\alpha_1(p) = \sqrt{p^2 + \alpha_1^2}, \quad \alpha_2(p) = \sqrt{p^2 + \alpha_2^2},$$

$$\gamma_1(p) = \sqrt{p^2 + \gamma_1^2}, \quad \gamma_2(p) = \sqrt{p^2 + \gamma_2^2}, \quad (4.14)$$

а обернені радіуси ефективної взаємодії  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  визначаються з біквадратного рівняння

$$\gamma^4 - (\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \varkappa_1^2 - \varkappa_2^2)\gamma^2 + (\alpha_1^2 + \varkappa_1^2)(\alpha_2^2 - \varkappa_2^2) + \varkappa_1^2 \varkappa_2^2 = 0. \quad (4.15)$$

Звідки

$$2[\gamma^2]_{1,2} = \alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \varkappa_1^2 - \varkappa_2^2 \pm \sqrt{(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \varkappa_1^2 - \varkappa_2^2)^2 - 4[(\alpha_1^2 + \varkappa_1^2)(\alpha_2^2 - \varkappa_2^2) + \varkappa_1^2 \varkappa_2^2]}.$$

Виберемо корені рівняння (4.15) так, щоб  $i\gamma_1(p)$ ,  $i\gamma_2(p)$  знаходилися у верхній, а  $-i\gamma_1(p)$ ,  $-i\gamma_2(p)$  у нижній половині комплексної площини.

Враховувши (4.12), результати факторизації рівняння (4.8) можна переписати наступним чином:

$$\frac{\tilde{h}_+(p, q_1, q_2)}{Q_+(p, q_1)} - \frac{\tilde{h}_-(p, q_1, q_2)}{Q_-(p, q_1)} = -4\pi \frac{A}{T} \frac{L(q_2) \delta(q_1 + q_2)}{Q_+(p, -q_2) P_+(p, -q_2)}. \quad (4.17)$$

Представимо в рівності (4.8)  $\delta$ -функцію Дірака у вигляді різниці односторонніх  $\delta$ -функцій

$$\delta(q_1 + q_2) = \delta_+(q_1 + q_2) - \delta_-(q_1 + q_2), \quad (4.18)$$

аналітичних, відповідно, у верхній та нижній півплощинах комплексної площини. Оскільки індекс задачі (4.8) рівний нулю [8], то для фур'є-образів односторонніх парних кореляційних функцій отримаємо:

$$\begin{aligned}\tilde{h}_+(p, q_1, q_2) &= -4\pi \frac{A}{T} \frac{L(q_2)Q_+(p, q_1)}{Q_+(p, -q_2)P_+(p, -q_2)} \delta_+(q_1 + q_2) \\ \tilde{h}_-(p, q_1, q_2) &= -4\pi \frac{A}{T} \frac{L(q_2)Q_-(p, q_1)}{Q_+(p, -q_2)P_+(p, -q_2)} \delta_-(q_1 + q_2).\end{aligned}\quad (4.19)$$

Підставимо (4.9), (4.12) та (4.13) у (4.19), тоді для  $\tilde{h}_\pm(p, q_1, q_2)$  отримаємо:

$$\begin{aligned}\tilde{h}_+(p, q_1, q_2) &= \\ -4\pi \frac{1}{T} \frac{A_1(q_2^2 + \alpha_2^2)(p) - A_2(q_2^2 + \alpha_1^2)(p)}{(q_2 - i\alpha_1(p))(q_2 - i\alpha_2(p))(q_2 + i\gamma_1(p))(q_2 + i\gamma_2(p))} \\ \frac{(q_1 + i\alpha_1(p))(q_1 + i\alpha_2(p))}{(q_1 + i\gamma_1(p))(q_1 + i\gamma_2(p))} \delta_+(q_1 + q_2),\end{aligned}\quad (4.20)$$

$$\begin{aligned}\tilde{h}_-(p, q_1, q_2) &= \\ -4\pi \frac{1}{T} \frac{A_1(q_2^2 + \alpha_2^2) - A_2(q_2^2 + \alpha_1^2)}{(q_2 - i\alpha_1(p))(q_2 - i\alpha_2(p))(q_2 + i\gamma_1(p))(q_2 + i\gamma_2(p))} \\ \frac{(q_1 - i\gamma_1(p))(q_1 - i\gamma_2(p))}{(q_1 - i\alpha_1(p))(q_1 - i\alpha_2(p))} \delta_-(q_1 + q_2),\end{aligned}\quad (4.21)$$

Здійснивши обернене перетворення Фур'є

$$\begin{aligned}h(s_{12}, z_1, z_2) &= \int \frac{d\vec{p}}{(2\pi)^2} e^{-i\vec{p}s_{12}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq_1}{2\pi} e^{-iq_1 z_1} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq_2}{2\pi} e^{-iq_2 z_2} \\ &\quad \left\{ \tilde{h}_+(p, q_1, q_2) - \tilde{h}_-(p, q_1, q_2) \right\},\end{aligned}\quad (4.22)$$

знайдемо оригінали односторонніх парних кореляційних функцій. Досліджувана система знаходиться у верхній частині, тому розглянемо оригінал  $h(s_{12}, z_1, z_2)$ , коли обидві частинки знаходяться у верхній частині простору, тобто  $z_1 > 0$ ,  $z_2 > 0$ . Представимо односторонні  $\delta$ -функції у вигляді:

$$\begin{aligned}\delta_+(q_1 + q_2) &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{i}{q_1 + q_2 + i\varepsilon}, \\ \delta_-(q_1 + q_2) &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{i}{q_1 + q_2 - i\varepsilon}\end{aligned}\quad (4.23)$$

і розрахуємо інтеграл за змінною  $q_1$ . Тоді для  $z_1 > 0$ , замикаючи контур інтегрування у нижній половині комплексної площини, знаходимо

$$\begin{aligned}\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq_1}{2\pi} \frac{(q_1 + i\alpha_1(p))(q_1 + i\alpha_2(p))}{(q_1 + i\gamma_1(p))(q_1 + i\gamma_2(p))} \frac{i}{q_1 + q_2 + i\varepsilon} e^{-iq_1 z_1} = \\ \frac{(q_2 - i\alpha_1(p))(q_2 - i\alpha_2(p))}{(q_2 - i\gamma_1(p))(q_2 - i\gamma_2(p))} e^{iq_2 z_1} - \\ i \frac{(\gamma_1(p) - \alpha_1(p))(\gamma_1(p) - \alpha_2(p))}{((\gamma_1(p) - \gamma_2(p))(q_2 - i\gamma_1(p)))} e^{-\gamma_1(p)z_1} + \\ i \frac{(\gamma_2(p) - \alpha_1(p))(\gamma_2(p) - \alpha_2(p))}{(\gamma_1(p) - \gamma_2(p))(q_2 - i\gamma_2(p))} e^{-\gamma_2(p)z_1}.\end{aligned}\quad (4.24)$$

Виконаємо тепер інтегрування за змінною  $q_2$ . Розглянемо випадок, коли друга частинка знаходиться у верхній частині простору  $z_2 > 0$ . Тоді врахувавши (4.12), маємо

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq_2}{2\pi} \frac{[A_1(q_2^2 + \alpha_2^2)(p) - A_2(q_2^2 + \alpha_1^2)(p)] e^{-iq_2 z_2}}{(q_2 - i\alpha_1(p))(q_2 - i\alpha_2(p))(q_2 + i\gamma_1(p))(q_2 + i\gamma_2(p))} \\ \left\{ \frac{(q_2 - i\alpha_1(p))(q_2 - i\alpha_2(p))}{(q_2 - i\gamma_1(p))(q_2 - i\gamma_2(p))} e^{iq_2 z_1} - \right. \\ \left. i \frac{(\gamma_1(p) - \alpha_1(p))(\gamma_1(p) - \alpha_2(p))}{(\gamma_1(p) - \gamma_2(p))(q_2 - i\gamma_1(p))} e^{-\gamma_1(p)z_1} + \right. \\ \left. i \frac{(\gamma_2(p) - \alpha_1(p))(\gamma_2(p) - \alpha_2(p))}{(\gamma_1(p) - \gamma_2(p))(q_2 - i\gamma_2(p))} e^{-\gamma_2(p)z_1} \right\} = \\ - \frac{A_1(\gamma_1^2 - \alpha_2^2) - A_2(\gamma_1^2 - \alpha_1^2)}{2\gamma_1(p)(\gamma_2^2 - \gamma_1^2)} e^{-\gamma_1(p)|z_1 - z_2|} + \\ \frac{A_1(\gamma_2^2 - \alpha_2^2) - A_2(\gamma_2^2 - \alpha_1^2)}{2\gamma_2(p)(\gamma_2^2 - \gamma_1^2)} e^{-\gamma_2(p)|z_1 - z_2|} + \\ \frac{A_1(\gamma_1^2 - \alpha_2^2) - A_2(\gamma_1^2 - \alpha_1^2)}{2\gamma_1(p)(\gamma_2(p) - \gamma_1(p))^2} \\ \frac{(\gamma_1(p) - \alpha_1(p))(\gamma_1(p) - \alpha_2(p))}{(\gamma_1(p) + \alpha_1(p))(\gamma_1(p) + \alpha_2(p))} e^{-\gamma_1(p)(z_1 + z_2)} - \\ \frac{A_1(\gamma_2^2 - \alpha_2^2) - A_2(\gamma_2^2 - \alpha_1^2)}{(\gamma_2(p) + \gamma_1(p))(\gamma_2(p) - \gamma_1(p))^2} \\ \frac{(\gamma_1(p) - \alpha_1(p))(\gamma_1(p) - \alpha_2(p))}{(\gamma_2(p) + \alpha_1(p))(\gamma_2(p) + \alpha_2(p))} e^{-\gamma_1(p)z_1 - \gamma_2(p)z_2} - \\ \frac{A_1(\gamma_2^2 - \alpha_2^2) - A_2(\gamma_2^2 - \alpha_1^2)}{(\gamma_2(p) + \alpha_1(p))(\gamma_2(p) + \alpha_2(p))} e^{-\gamma_1(p)z_1 - \gamma_2(p)z_2} -\end{aligned}\quad (4.25)$$

$$\begin{aligned} & \frac{A_1(\gamma_1^2 - \alpha_2^2) - A_2(\gamma_1^2 - \alpha_1^2)}{(\gamma_2(p) + \gamma_1(p))(\gamma_2(p) - \gamma_1(p))^2} \\ & \frac{(\gamma_2(p) - \alpha_1(p))(\gamma_2(p) - \alpha_2(p))}{(\gamma_1(p) + \alpha_1(p))(\gamma_1(p) + \alpha_2(p))} e^{-\gamma_2(p)z_1 - \gamma_1(p)z_2} + \\ & \frac{A_1(\gamma_2^2 - \alpha_2^2) - A_2(\gamma_2^2 - \alpha_1^2)}{2\gamma_2(p)(\gamma_2(p) - \gamma_1(p))^2} \\ & \frac{(\gamma_2(p) - \alpha_1(p))(\gamma_2(p) - \alpha_2(p))}{(\gamma_2(p) + \alpha_1(p))(\gamma_2(p) + \alpha_2(p))} e^{-\gamma_2(p)(z_1 + z_2)} \end{aligned}$$

Здійснивши обернене перетворення Фур'є за плоским вектором  $\vec{p}$ , отримаємо вираз для парної кореляційної функції у випадку, коли частинки 1 і 2 перебувають у верхній частині простору  $z_1 > 0$ ,  $z_2 > 0$ .

$$\begin{aligned} h_+(s_{12}, z_1, z_2) &= \frac{1}{T} \frac{A_1(\gamma_1^2 - \alpha_2^2) - A_2(\gamma_1^2 - \alpha_1^2)}{(\gamma_2^2 - \gamma_1^2)} \frac{e^{-\gamma_1 R_{12}}}{R_{12}} - \\ & \frac{1}{T} \frac{A_1(\gamma_2^2 - \alpha_2^2) - A_2(\gamma_2^2 - \alpha_1^2)}{(\gamma_2^2 - \gamma_1^2)} \frac{e^{-\gamma_2 R_{12}}}{R_{12}} - \\ & \frac{1}{T} \int_0^\infty p J_0(p s_{12}) dp \left\{ \frac{A_1(\gamma_1^2 - \alpha_2^2) - A_2(\gamma_1^2 - \alpha_1^2)}{2\gamma_1(p)(\gamma_2(p) - \gamma_1(p))^2} \right. \\ & \frac{(\gamma_1(p) - \alpha_1(p))(\gamma_1(p) - \alpha_2(p))}{(\gamma_1(p) + \alpha_1(p))(\gamma_1(p) + \alpha_2(p))} e^{-\gamma_1(p)(z_1 + z_2)} - \\ & \frac{A_1(\gamma_2^2 - \alpha_2^2) - A_2(\gamma_2^2 - \alpha_1^2)}{(\gamma_2(p) + \gamma_1(p))(\gamma_2(p) - \gamma_1(p))^2} \\ & \frac{(\gamma_1(p) - \alpha_1(p))(\gamma_1(p) - \alpha_2(p))}{(\gamma_2(p) + \alpha_1(p))(\gamma_2(p) + \alpha_2(p))} e^{-\gamma_1(p)z_1 - \gamma_2(p)z_2} - \\ & \frac{A_1(\gamma_1^2 - \alpha_2^2) - A_2(\gamma_1^2 - \alpha_1^2)}{(\gamma_2(p) + \gamma_1(p))(\gamma_2(p) - \gamma_1(p))^2} \\ & \frac{(\gamma_2(p) - \alpha_1(p))(\gamma_2(p) - \alpha_2(p))}{(\gamma_1(p) + \alpha_1(p))(\gamma_1(p) + \alpha_2(p))} e^{-\gamma_2(p)z_1 - \gamma_1(p)z_2} - \\ & \frac{A_1(\gamma_2^2 - \alpha_2^2) - A_2(\gamma_2^2 - \alpha_1^2)}{2\gamma_2(p)(\gamma_2(p) - \gamma_1(p))^2} \\ & \left. \frac{(\gamma_2(p) - \alpha_1(p))(\gamma_2(p) - \alpha_2(p))}{(\gamma_2(p) + \alpha_1(p))(\gamma_2(p) + \alpha_2(p))} e^{-\gamma_2(p)(z_1 + z_2)} \right\} \quad (4.26) \end{aligned}$$

де

$$J_0(p s_{12}) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi d\varphi e^{i p s_{12} \cos \varphi}. \quad (4.27)$$

- функція Бесселя першого роду.

Перші два доданки тут відповідають просторово однорідній частині парної кореляційної функції, а інші - вклад у парну кореляційну колективних ефектів зумовлених просторовою обмеженістю системи. Як частковий випадок рівності (4.27) можна отримати результат праці [7] для парної кореляційної функції, коли обидві частинки розташовані у верхній частині простору. Для цього слід покласти  $A_1 = 0$ ,  $\alpha = \alpha_1 = \alpha_2$ , тоді із (4.10), (4.12) та (4.15)

$$\gamma_2(p) = \alpha(p), \quad \gamma_2 = \alpha. \quad (4.28)$$

Подібним чином розраховуємо парну кореляційну функцію для інших ділянок простору. В даній роботі ми обмежимося розглядом парної кореляційної функції, коли обидві частинки знаходяться у верхній частині простору.

## 5. Профіль густини

Для профілю густини числа частинок з рівності (4.3), врахувавши інтегрування доданків з вихідним потенціалом, отримуємо

$$\rho(z_1) = \rho e^{-\frac{1}{T} w(z_1)} \left\{ 1 + \frac{\varkappa_1^2}{2\alpha_1^2} e^{-\alpha_1 z_1} - \frac{\varkappa_2^2}{2\alpha_2^2} e^{-\alpha_2 z_1} + \frac{1}{2} g(z_1) \right\}, \quad (5.1)$$

У наближенні хаотичних фаз вклад колективних ефектів у профіль густини визначається доданком  $\frac{1}{2} g(z_1)$ . З рівності (3.12), врахувавши вигляд фур'є-образу парної кореляційної функції (4.19), отримуємо:

$$\begin{aligned} g(z_1) &= -\frac{1}{T} \int_0^\infty p dp \left\{ \frac{A_1(\gamma_1^2 - \alpha_2^2) - A_2(\gamma_1^2 - \alpha_1^2)}{2\gamma_1(p)(\gamma_2(p) - \gamma_1(p))^2} \right. \\ & \frac{(\gamma_1(p) - \alpha_1(p))(\gamma_1(p) - \alpha_2(p))}{(\gamma_1(p) + \alpha_1(p))(\gamma_1(p) + \alpha_2(p))} e^{-2\gamma_1(p)z_1} - \\ & \left[ \frac{A_1(\gamma_2^2 - \alpha_2^2) - A_2(\gamma_2^2 - \alpha_1^2)}{(\gamma_2(p) + \gamma_1(p))(\gamma_2(p) - \gamma_1(p))^2} \right. \\ & \frac{(\gamma_1(p) - \alpha_1(p))(\gamma_1(p) - \alpha_2(p))}{(\gamma_2(p) + \alpha_1(p))(\gamma_2(p) + \alpha_2(p))} - \\ & \frac{A_1(\gamma_1^2 - \alpha_2^2) - A_2(\gamma_1^2 - \alpha_1^2)}{(\gamma_2(p) + \gamma_1(p))(\gamma_2(p) - \gamma_1(p))^2} \\ & \left. \frac{(\gamma_2(p) - \alpha_1(p))(\gamma_2(p) - \alpha_2(p))}{(\gamma_1(p) + \alpha_1(p))(\gamma_1(p) + \alpha_2(p))} \right] e^{-[\gamma_1(p) + \gamma_2(p)]z_1} \end{aligned}$$



$$\frac{A_1(\gamma_2^2 - \alpha_2^2) - A_2(\gamma_2^2 - \alpha_1^2)}{2\gamma_2(p)(\gamma_2(p) - \gamma_1(p))^2} \left. \begin{aligned} & (\gamma_2(p) - \alpha_1(p))(\gamma_2(p) - \alpha_2(p)) \\ & (\gamma_2(p) + \alpha_1(p))(\gamma_2(p) + \alpha_2(p)) \end{aligned} \right\} e^{-2\gamma_2(p)z_1} \quad (5.2)$$

Присутність у потенціалі міжчастинкової взаємодії двох складових з різним ступенем загасання значно ускладнює вигляд профілю густини. В ньому неможливо відокремити вклади складових взаємодій. Внесок колективних ефектів у профіль густини числа частинок, подібно, як і у парну кореляційну функцію, є результатом рівноправної участі як притягання, так і відштовхування у формуванні ефективної міжчастинкової взаємодії.

## 6. Рівняння стану

Вільна енергія просторово обмеженої системи може бути записана у вигляді суми об'ємної  $F^b$  та поверхневої  $F^s$  складових:

$$F = F^b + F^s. \quad (6.1)$$

Взаємодія частинок системи з поверхнею враховано у поверхневій складовій вільної енергії, повний диференціал якої рівний:

$$dF^s = -\sigma^s dS. \quad (6.2)$$

де:  $\sigma^s$  – коефіцієнт поверхневого натягу, а  $dS$  приріст площі поверхні системи.

Об'ємна частина вільної енергії представляє собою вільну енергію системи без врахування поверхневих ефектів. В вона визначалася шляхом введення у розгляд параметра включення взаємодії. Складна залежність вільної енергії від коефіцієнтів інтенсивності взаємодії для системи з відштовхувальною і притягувальною складовими потенціалу унеможливило застосування цього методу. Однак, при відсутності зовнішнього поля об'ємну частину вільної енергії можна розрахувати безпосередньо з рівності (3.9). Віднесемо вклад від обмеженості системи до поверхневої вільної енергії. Тоді, врахувавши вигляд кумулянтів, для вільної енергії отримаємо

$$\frac{1}{T} F_N^{RPA} = \frac{1}{T} F_N^{id} - \frac{1}{2} N \sum_{\vec{k}} \tilde{\nu}(k) + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \ln(1 + N\tilde{\nu}(k)) + \frac{1}{2} N^2 \tilde{\nu}(0), \quad (6.3)$$

Розрахуємо  $-\frac{1}{2} N \sum_{\vec{k}} \tilde{\nu}(k) + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \ln(1 + N\tilde{\nu}(k))$ . Перейшовши від заумовування до інтегрування за змінною  $k$  та інтегруючи за частинами, матимемо

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \ln(1 + N\tilde{\nu}(k)) - \frac{1}{2} N \sum_{\vec{k}} \tilde{\nu}(k) = \\ & \frac{1}{4\pi^2} V \int_0^\infty k^2 dk \left[ \ln(1 + N\tilde{\nu}(k)) - N \sum_{\vec{k}} \tilde{\nu}(k) \right] = \\ & \frac{1}{12\pi^2} N^2 V \int_0^\infty k^3 dk \frac{\tilde{\nu}(k)}{1 + N\tilde{\nu}(k)} \frac{d\nu(k)}{dk}. \end{aligned} \quad (6.4)$$

З рівностей (4.11) та (4.16) запишемо константи інтенсивності взаємодії через  $\gamma_1$  і  $\gamma_2$

$$\begin{aligned} A_1 &= -\frac{T}{4\pi\rho} \frac{(\alpha_1^2 - \gamma_1^2)(\alpha_1^2 - \gamma_2^2)}{\alpha_1^2 - \alpha_2^2}, \\ A_2 &= -\frac{T}{4\pi\rho} \frac{(\alpha_2^2 - \gamma_1^2)(\alpha_2^2 - \gamma_2^2)}{\alpha_1^2 - \alpha_2^2}. \end{aligned} \quad (6.5)$$

Підставивши їх у (6.4), після інтегрування отримаємо:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{12\pi^2} V N^2 \int_0^\infty k^3 dk \frac{\tilde{\nu}(k)}{1 + N\tilde{\nu}(k)} \frac{d\nu(k)}{dk} = \\ & \frac{1}{12\pi} (\gamma_1^3 + \gamma_2^3) + \frac{1}{24\pi} (\alpha_1^3 + \alpha_2^3) - \frac{1}{8\pi} (\gamma_1^2 + \gamma_2^2) (\alpha_1 + \alpha_2) + \\ & \frac{1}{8\pi} \frac{1}{\alpha_1 + \alpha_2} (\gamma_1^2 + \alpha_1\alpha_2) (\gamma_2^2 + \alpha_1\alpha_2). \end{aligned} \quad (6.6)$$

Для доданку зв'язаного із значенням фур'є-образу потенціалу взаємодії у нулі з рівності (3.2) отримуємо

$$\frac{1}{2} N^2 \tilde{\nu}(0) = \frac{1}{2} \rho V \frac{\kappa_1^2}{\alpha_1^2} - \frac{1}{2} \rho V \frac{\kappa_2^2}{\alpha_2^2} \quad (6.7)$$

Тоді об'ємну частину вільної енергії запишемо у наступному вигляді:

$$\frac{F - F^{id}}{TV} = \quad (6.8)$$

$$\frac{1}{2}\rho \left( \frac{\varkappa_1^2}{\alpha_1^2} - \frac{\varkappa_2^2}{\alpha_2^2} \right) - \frac{1}{12\pi}(\gamma_1^3 + \gamma_2^3) - \frac{1}{24\pi}(\alpha_1^3 + \alpha_2^3) + \frac{1}{8\pi}(\gamma_1^2 + \gamma_2^2)(\alpha_1 + \alpha_2) - \frac{1}{8\pi} \frac{(\gamma_1^2 + \alpha_1\alpha_2)(\gamma_2^2 + \alpha_1\alpha_2)}{\alpha_1 + \alpha_2}.$$

При переході до відштовхувального юкавівського потенціалу у (6.8) слід покласти  $A_2 = 0$  і в отриманому виразі для тиску спрямувати  $\alpha_2$  до нуля. Згідно (6.8) випливає, що  $\gamma_2 = 0$  та  $\gamma_1^2 = \varkappa^2 + \alpha_1^2$ . У цьому випадку вираз для вільної енергії відповідає результату праці [7].

Тиск системи можна визначити шляхом безпосереднього диференціюванням об'ємної складової вільної енергії (6.8) за об'ємом системи при постійній температурі та числу частинок

$$P = -\frac{\partial}{\partial V} F_{N,T,N} = -\frac{\partial}{\partial V} [F_N^{id} + F_N^{ex}]_{T,N}. \quad (6.9)$$

Це диференціювання стосується відповідно до рівностей (4.11), (4.16)  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  та  $\varkappa_1$ ,  $\varkappa_2$ . Оскільки

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial \varkappa_1}{\partial V} \right]_{N,T} &= -\frac{1}{2V} \varkappa_1, & \left[ \frac{\partial \varkappa_2}{\partial V} \right]_{N,T} &= -\frac{1}{2V} \varkappa_2, \\ \left[ \frac{\partial \gamma_1}{\partial V} \right]_{N,T} &= -\frac{1}{2V} \frac{\varkappa_1^2 (\gamma_1^2 - \alpha_2^2) - \varkappa_2^2 (\gamma_1^2 - \alpha_1^2)}{\gamma_1 (\gamma_1^2 - \gamma_2^2)}, \\ \left[ \frac{\partial \gamma_2}{\partial V} \right]_{N,T} &= \frac{1}{2V} \frac{\varkappa_1^2 (\gamma_2^2 - \alpha_2^2) - \varkappa_2^2 (\gamma_2^2 - \alpha_1^2)}{\gamma_2 (\gamma_1^2 - \gamma_2^2)}, \end{aligned} \quad (6.10)$$

та

$$\frac{1}{T} P^{id} = \rho, \quad (6.11)$$

можна знайти вираз для тиску системи.

З іншої сторони тиск системи можна одержати, диференціюючи за об'ємом вирази (6.4), (6.7)

$$\begin{aligned} -\frac{d}{dV} \frac{1}{12\pi^2} N^2 V \int_0^\infty k^3 dk \frac{\tilde{\nu}(k)}{1 + N\tilde{\nu}(k)} \frac{d\tilde{\nu}(k)}{dk} = \\ \frac{1}{12\pi^2} \rho^2 V^3 \int_0^\infty k^3 dk \left[ \frac{\tilde{\nu}(k)}{1 + N\tilde{\nu}(k)} \right]^2 \frac{d\tilde{\nu}(k)}{dk}. \end{aligned} \quad (6.12)$$

В результаті інтегрування в рівності (6.4) для тиску системи отримаємо наступний вираз:

$$\begin{aligned} \frac{P}{T} = \rho + \frac{1}{2}\rho \left( \frac{\varkappa_1^2}{\alpha_1^2} - \frac{\varkappa_2^2}{\alpha_2^2} \right) - \\ \frac{1}{24\pi}(\gamma_1^3 + \gamma_2^3) - \frac{1}{12\pi}(\alpha_1^3 + \alpha_2^3) + \frac{1}{8\pi}(\alpha_1^2 + \alpha_2^2)(\gamma_1 + \gamma_2) \\ - \frac{1}{8\pi} \frac{1}{\gamma_1 + \gamma_2} (\alpha_1^2 + \gamma_1\gamma_2)(\alpha_2^2 + \gamma_1\gamma_2). \end{aligned} \quad (6.13)$$

Результати праці [7] для тиску можна отримати, коли в останньому виразі перейти до системи з однією складовою потенціалу взаємодії між частинками  $\alpha_2 = 0$  та  $A_2 = 0$ . Рівність (6.13) добре узгоджується з результатами для систем з кулонівською взаємодією.

## 7. Контактна теорема

Для систем частинок у контакті з непроникним середовищем справедливі певні точні співвідношення, які встановлюють зв'язок між структурними властивостями системи у поверхневій області і її термодинамічними властивостями [5]. Зокрема, контактна теорема встановлює зв'язок між значення густини числа частинок на поверхні та тиском системи.

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

В [6] у наближенні хаотичних фаз було показано справедливості цього співвідношення для просторово обмеженої системи заряджених частинок. Контактна теорема була доведена також для просторово обмеженої системи з юкавівським потенціалом взаємодії між частинками [7]. Покажемо, що у випадку розглядуваної взаємодії між частинками (2.1), розрахований профіль густини відповідає умові контактної теореми. Для цього розрахуємо значення профілю на контакті з твердою стінкою. З рівностей (5.2) і (6.5) для  $g(0)$  знаходимо

$$\begin{aligned} g(0) = -\frac{1}{T} \int_0^\infty p dp \left\{ \alpha_1(p) + \alpha_2(p) - \frac{1}{2} [\gamma_1(p) + \gamma_2(p)] - \right. \\ \left. \frac{1}{2} \frac{[\alpha_2^2(p) + \gamma_1(p)\gamma_2(p)] [\alpha_1^2(p) + \gamma_1(p)\gamma_2(p)]}{\gamma_1(p)\gamma_2(p) [\gamma_1(p) + \gamma_2(p)]} \right\}. \end{aligned} \quad (7.2)$$

Тоді для контактного значення профілю густини  $g(0)$  з (5.1) отримаємо:

$$\rho(0) = \rho \left( 1 + \frac{\varkappa_1^2}{2\alpha_1^2} - \frac{\varkappa_2^2}{2\alpha_2^2} - \frac{1}{T} \int_0^\infty p dp \left\{ \alpha_1(p) + \alpha_2(p) - \frac{1}{2} [\gamma_1(p) + \gamma_2(p)] - \frac{1}{2} \frac{[\alpha_2^2(p) + \gamma_1(p)\gamma_2(p)] [\alpha_1^2(p) + \gamma_1(p)\gamma_2(p)]}{\gamma_1(p)\gamma_2(p) [\gamma_1(p) + \gamma_2(p)]} \right\} \right). \quad (7.3)$$

Порівнюючи вираз для тиску (6.13) та значення профілю густини на стінці (7.3), можна побачити, що перші три доданки у обох виразах співпадають. Тому для доведення контактної теореми необхідно показати, що величина  $g(0)$  рівна вкладу у тиск колективних ефектів. При розрахунку інтегралу у (7.2) виникають суттєві труднощі зумовлені присутністю значної кількості радикалів у виразі під інтегралом.

Довести контактну теорему можна іншим шляхом. Для цього у вихідному співвідношенні (6.12) для розрахунку тиску у наближенні хаотичних фаз перейдемо до циліндричної системи координат і виконаємо у цьому виразі інтегрування за аксіальною компонентою вектора фуре-перетворення.

$$\begin{aligned} \frac{P}{T} &= \frac{\rho^2 V^3}{4\pi^2} \int_0^\infty p dp \int_{-\infty}^\infty q dq \left[ \frac{\tilde{\nu}(\sqrt{p^2 + q^2})}{1 + N\tilde{\nu}(\sqrt{p^2 + q^2})} \right]^2 \frac{d\tilde{\nu}(\sqrt{p^2 + q^2})}{dq} \\ &= -\frac{1}{T} \int_0^\infty p dp \left\{ \alpha_1(p) + \alpha_2(p) - \frac{1}{2} [\gamma_1(p) + \gamma_2(p)] - \frac{1}{2} \frac{[\alpha_2^2(p) + \gamma_1(p)\gamma_2(p)] [\alpha_1^2(p) + \gamma_1(p)\gamma_2(p)]}{\gamma_1(p)\gamma_2(p) [\gamma_1(p) + \gamma_2(p)]} \right\}. \quad (7.4) \end{aligned}$$

Що повністю співпадає із значенням  $g(0)$ . Таким чином показано, що розраховані у наближенні хаотичних фаз профіль густини числа частинок і тиск системи відповідають умові контактної теореми.

## 8. Адсорбція

При дослідженні поверхневих властивостей системи важливим є розрахунок коефіцієнта адсорбції

$$\Gamma = \int_0^\infty dz [\rho(z) - \rho], \quad (8.1)$$

який з врахуванням рівності (5.1) можна записати у вигляді

$$\Gamma = \rho \frac{\varkappa_1^2}{2\alpha_1^3} - \rho \frac{\varkappa_2^2}{2\alpha_2^3} + \frac{1}{2} \rho \int_0^\infty g(z_1) dz_1. \quad (8.2)$$

Розрахуємо останній доданок у виразі для коефіцієнта адсорбції (5.1)

$$\begin{aligned} \int_0^\infty g(z_1) dz_1 &= \int_0^\infty p dp \left\{ -\frac{1}{2} + \frac{\alpha_1(p) + \alpha_2(p)}{\gamma_1(p) + \gamma_2(p)} - \frac{1}{2} \frac{\alpha_1^2(p)\alpha_2^2(p)}{\gamma_2^2(p)\gamma_1^2(p)} + \frac{\alpha_1(p)\alpha_2(p) [\alpha_1(p) + \alpha_2(p)]}{\gamma_1(p)\gamma_2(p) [\gamma_1(p) + \gamma_2(p)]} - \frac{[\gamma_1(p)\gamma_2(p) + \alpha_1^2(p)] [\gamma_1(p)\gamma_2(p) + \alpha_2^2(p)]}{\gamma_1(p)\gamma_2(p) [\gamma_1(p) + \gamma_2(p)]^2} \right\}. \quad (8.3) \end{aligned}$$

Слід зазначити, що інтеграл у рівності (8.3) існує, оскільки немає особливостей і на безмежності спадає, як  $\frac{1}{p^3}$ . Розрахувавши інтеграл у явному вигляді, для коефіцієнта адсорбції отримаємо:

$$\begin{aligned} \Gamma &= \rho \frac{\varkappa_1^2}{2\alpha_1^3} - \rho \frac{\varkappa_2^2}{2\alpha_2^3} + \frac{1}{8} (\gamma_1 + \gamma_2)^2 + \frac{1}{8} \alpha_1^2 + \frac{1}{8} \alpha_2^2 - \frac{1}{4} (\gamma_1 + \gamma_2) (\alpha_1 + \alpha_2) - \frac{1}{4} \frac{(\gamma_2\gamma_1 + \alpha_2^2) (\gamma_2\gamma_1 + \alpha_1^2)}{(\gamma_1 + \gamma_2)^2} + \frac{1}{4} \frac{(\alpha_1 + \alpha_2) (\gamma_2\gamma_1 + \alpha_2\alpha_1)}{\gamma_1 + \gamma_2} + \\ &\quad - \frac{1}{4} (\gamma_1^2 + \gamma_2^2 - \alpha_1^2 - \alpha_2^2) \ln [2(\gamma_1 + \gamma_2)] + \frac{1}{4} \frac{(\gamma_1^2 - \alpha_1^2) (\gamma_1^2 - \alpha_2^2)}{\gamma_1^2 - \gamma_2^2} \ln \left[ \frac{1}{\gamma_1} (\gamma_1 + \alpha_1) (\gamma_1 + \alpha_2) \right] - \\ &\quad \frac{1}{4} \frac{(\gamma_2^2 - \alpha_1^2) (\gamma_2^2 - \alpha_2^2)}{\gamma_1^2 - \gamma_2^2} \ln \left[ \frac{1}{\gamma_2} (\gamma_2 + \alpha_1) (\gamma_2 + \alpha_2) \right]. \quad (8.4) \end{aligned}$$

## 9. Висновки

Розглянута нами просторово неоднорідна система точкових частинок із двома потенціалами взаємодії Юкави аналогічно як і з одним потенціалом Юкави [7] дозволила 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 [1]. 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 взаємодії. Для достатньо густих систем адсорбція залишається від'ємною незалежно від взаємодії.

## Література

1. Юхновский И.Р., Головкин М.Ф.. Статистическая теория классических равновесных систем. Наукова думка, Киев, 1980, 372 с.
2. Юхновский И.Р., Головкин М.Ф., Курьяк И.И., Савьяк Е.Н. Метод коллективных переменных в статистической теории ограниченных ионно-молекулярных систем. Физика молекул, Наукова думка, Киев, 1981, №10, с.26-43.
3. Курьяк И.И., Юхновский И.Р.. Метод коллективных переменных в статистической теории ограниченных ионно-молекулярных систем. ТМФ, **52**, №1 1982, с.114-126.
4. 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.
5. 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.
6. M.F. Holovko. Contact 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.
7. М.Ф. Головкин, І.Я. Кравців, М.Ф., Є.М. Сов'як. Препринт ІФКС НАН України, ICMP 09 03U, 2009, 20 с.
8. Ф.Д. Гахов, Ю.И. Черский. Уравнения типа свертки, М., Наука, 1978, 296 с.
9. 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.