Efektywny propagator dla układów z indukowanymi źródłami oddziaływań międzycząstkowych

Karol Makuch

Instytut Fizyki Teoretycznej
Uniwersytet Warszawski

styczeń 2006

Intensywność w zależności od pola zewnętrznego i efektywnego

$$< \hat{s} > (\vec{k}) = \hat{T}(\vec{k})\hat{\Psi}_0(\vec{k})$$

$$< \hat{s} > (\vec{k}) = \hat{X}(\vec{k}) < \hat{\Psi} > (\vec{k})$$

Związek operatorów T i X

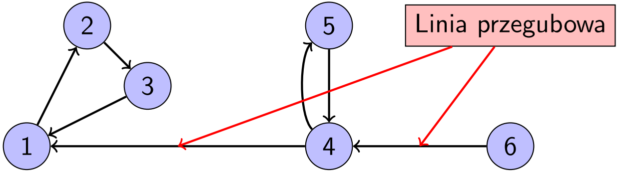
$$\hat{T}(\vec{k}) = \hat{X}(\vec{k})(1 + \hat{G}(\vec{k})\hat{T}(\vec{k}))$$

Przykładowo dla dielektryków:

$$\mathcal{P}(\vec{r}) = \int \mathrm{d}\vec{r}'\, T(\vec{r} - \vec{r}')\vec{E}_0(\vec{r}')$$

$$\mathcal{P}(\vec{r}) = \int \mathrm{d}\vec{r}'\, X(\vec{r} - \vec{r}')\vec{E}(\vec{r}')$$

$$T(\vec{k}) = < \sum_{i,j} T_{ij} e^{-i\vec{k}\vec{R}_{ij}} > \qquad T_{ij} = M(i)\delta_{ij} + \sum_{l=2}^{\infty} \sum_{[i_k]}^{\prime} M(i_1) \prod_{k=2}^{l} [G(i_{k-1} i_k) M(i_k)]$$

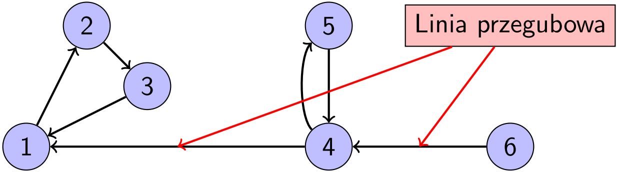


$$\tilde{T}_{16}(123|45|6)$$

$$M(1)G(12)M(2)G(23)M(3)G(31)M(1)\textcolor{red}{G(14)}M(4)G(45)M(5)G(54)M(4)\textcolor{red}{G(46)}M(6)$$

$$\boxed{C_1 = 123} \longleftarrow \boxed{C_2 = 45} \longleftarrow \boxed{C_3 = 6}$$

$$T(\vec{k}) = < \sum_{i,j} T_{ij} e^{-i\vec{k}\vec{R}_{ij}} > \qquad T_{ij} = M(i)\delta_{ij} + \sum_{l=2}^{\infty} \sum_{[i_k]}^{\prime} M(i_1) \prod_{k=2}^{l} [G(i_{k-1} i_k) M(i_k)]$$

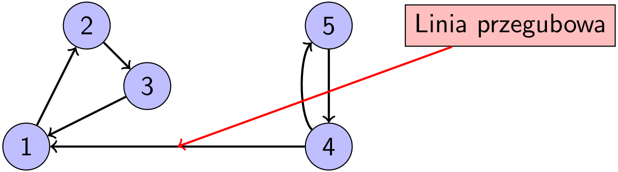


$\tilde{T}_{16}(123|45|6)$

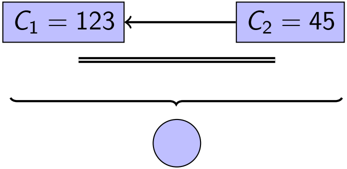
$$M(1)G(12)M(2)G(23)M(3)G(31)M(1){\color{red}G(14)}M(4)G(45)M(5)G(54)M(4){\color{red}G(46)}M(6)$$

$$\boxed{C_1 = 123} \longleftarrow \boxed{C_2 = 45} \longleftarrow \boxed{C_3 = 6}$$

$$T(\vec{k}) =< \sum_{i,j} T_{ij} e^{-i\vec{k}\vec{R}_{ij}} > \qquad T_{ij} = M(i)\delta_{ij} + \sum_{l=2}^{\infty} \sum_{[i_k]}^{l} M(i_1) \prod_{k=2}^{l} [G(i_{k-1} i_k) M(i_k)]$$

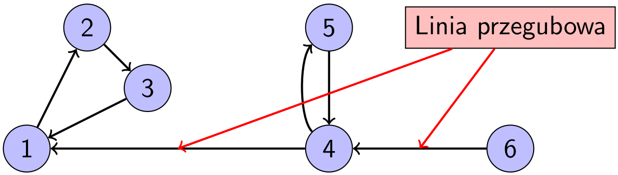


$$M(1)G(12)M(2)G(23)M(3)G(31)M(1)G(14)M(4)G(45)M(5)G(54)M(4)$$



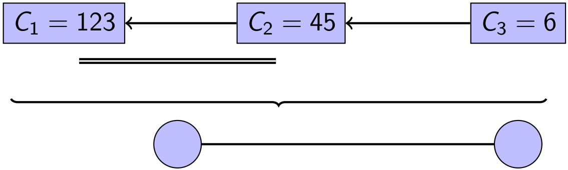
nieredukowalny

$$T(\vec{k}) = < \sum_{i,j} T_{ij} e^{-i\vec{k}\vec{R}_{ij}} > \qquad T_{ij} = M(i)\delta_{ij} + \sum_{l=2}^{\infty} \sum_{[i_k]}^{l} M(i_1) \prod_{k=2}^{l} [G(i_{k-1} i_k) M(i_k)]$$



$\tilde{T}_{16}(123|45|6)$

$$M(1)G(12)M(2)G(23)M(3)G(31)M(1){\color{red}G(14)}M(4)G(45)M(5)G(54)M(4){\color{red}G(46)}M(6)$$



redukowalny

$$T = \underbrace{\bigcirc}_{\text{diagramy nieredukowalne}} + \underbrace{\bigcirc \longleftarrow \bigcirc + \dots}_{\text{diagramy redukowalne}}$$

- $< s >= T\Psi_0$
- $< s >= X < \Psi >$
- $< \Psi >= \big(1 + GT\big)\Psi_0$

$$< s >= \big(\bigcirc + \bigcirc \longleftarrow \bigcirc + \bigcirc \longleftarrow \bigcirc \longleftarrow \bigcirc + \dots\big)\Psi_0$$

$$< s >= \bigcirc \underbrace{\big(1 + \longrightarrow \bigcirc + \longrightarrow \bigcirc \longleftarrow \bigcirc + \dots\big)\Psi_0}_{<\Psi>}$$

$$< s >= \bigcirc \; < \Psi >$$

$$\Downarrow$$

$X = \bigcirc$ - diagramy nieredukowalne

$$X = \underbrace{B}_{\text{sekwencje 1-1}} + \underbrace{X_0}_{sekwencje 1-2}$$

SELF:
-współczynnik samodyfuzji
-efektywna polaryzowalność

KOLEKTYWNE:
-efektywna lepkość
-współczynnik sedymentacji
-efektywna stała dielektryczna

- W T cząstki nie przekrywają się (z założenia).
- W X_0 występują wirtualne konfiguracje przekrywających się cząstek, dlatego

$$X_0 = \underbrace{X_{ov}}_{\text{cząstki 1 i 2 przekrywają się}} + \underbrace{X_{nov}}_{\text{cząstki 1 i 2 nie przekrywają się}}$$

$$T(\vec{R}) = B(\vec{R}) + A(\vec{R})$$

$$X(\vec{R}) = B(\vec{R}) + X_{ov}(\vec{R}) + X_{nov}(\vec{R})$$

Ścisłe związki w przestrzeni położeniowej

I: $$B(\vec{R}) = nM(\vec{R}) + \int \mathrm{d}\vec{R} A(\vec{R}) G(-\vec{R}) M$$

II: $$A(\vec{R}) = X_{ov}(\vec{R}) + X_{nov}(\vec{R}) + \left[XGX(1 - GX)^{-1}\right](\vec{R})$$

III: $$X_{ov}(\vec{R}) = \left[XGX(1 - GX)^{-1}\right](\vec{R}) f(\vec{R})$$

Przybliżona metoda wyznaczania współczynników transportu

$$\left\{ \begin{array}{c} \text{3 ścisłe związki} \\ \hat{X}_{nov}(\vec{k}) \end{array} \right. \Longrightarrow \hat{X} \quad \Longrightarrow \quad \text{współczynniki transportu}$$

Metoda:

Wybranie dominującego wkładu w X_{nov}.

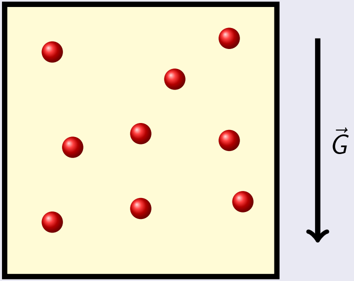
Najprostsze przybliżenie na X_{nov} :
$X_{nov} = 0$

$$\downarrow$$

- W dielektrykach otrzymuje się wzór Clausiusa-Mossotiego na efektywną stałą dielektryczną:
$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{n\alpha}{3\epsilon_0}$$
n-ilość cząstek w jednostce objętości α-polaryzowalność cząstki

- W zawiesinach wzór Saito na efektywną lepkość:
$$\frac{\eta_{\text{eff}} - \eta}{\eta_{\text{eff}} + \frac{3}{2}\eta} = \phi$$
ϕ-ułamek objętościowy ($\phi = n\frac{4}{3}\pi a^3$)

Współczynnik sedymentacji K



$$K = \frac{U}{U_0}$$

U-średnia prędkość opadających cząstek
U_0-prędkość pojedyńczej cząstki w polu grawitacyjnym $\vec{G}$

$$K = 1 \underbrace{-6,546}_{\text{dwuciałowe}} \phi + \underbrace{21,918}_{\text{trójciałowe}} \phi^2 + \dots$$

Przybliżenie:

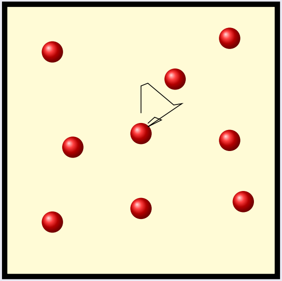
$$X_{nov} \approx X_{nov}^{(2)}$$ -dwuciałowe oddziaływania hydrodynamiczne
+dwuciałowa funkcja korelacji

Wynik:

$$K = 1 - 6,546\phi + 21,4\phi^2$$

Błąd wynosi 3%

Współczynnik samodyfuzji



Dla pojedyńczej cząstki:

$$D_0 = k_B T \mu_0 \quad \vec{U}_0 = \mu_0 \vec{G}$$

Dla wielu cząstek:

$$D = \frac{k_B T}{3} \mathrm{Tr} < \mu_{11} >$$

$$D = D_0[1 - \underbrace{1,83}_{\text{dwuciałowe}} \phi - \underbrace{0,219}_{\text{trójciałowe}} \phi^2 + \ldots]$$

Przybliżenie:

$$X_{nov} \approx X_{nov}^{(2)} \quad \text{-dwuciałowe oddziaływania hydrodynamiczne}$$
$$+\text{dwuciałowa funkcja korelacji}$$

Wynik:

$$D = 1 - 1,83\phi - 0,246\phi^2$$

Błąd wynosi 12%

- współczynniki transportu wyrażają się przez $\hat{B}$ i $X_0(\vec{k}=0)$
- $\hat{X}_{nov}(\vec{k})$ pozwala na wyznaczenie $\hat{B}$ i $X_0(\vec{k})$

$$\Big\downarrow \text{Wybranie dominującego wkładu w } X_{nov}$$

Przybliżona metoda wyznaczania współczynników transportu

$$\Big\downarrow \text{Jak działa?}$$

- Przybliżenie $X_{nov} \approx 0 \quad \Longrightarrow$ wzór Saito, wzór Clausiusa-Mossotiego.
- Przybliżenie:

$$X_{nov} \approx X_{nov}^{(2)} \quad \text{-dwuciałowe oddziaływania hydrodynamiczne}$$
$$+\text{dwuciałowa funkcja korelacji}$$

$\Longrightarrow$ - dobra zgodność z wynikami rozwinięcia wirialnego

Wynik dla większych koncentracji ?