

УДК 536

Гаврюшенко Д.А., д. ф.-м.н., проф.

Розподіл концентрації в ідеальній циліндричній порожнині поблизу критичної точки розшарування

Проведено теоретичне дослідження впливу кореляційних ефектів на просторовий розподіл концентрації бінарного розчину в околі критичної точки розшарування. Показано, що при наближенні до границі стійкості системи суттєве відхилення концентрації має місце у всьому об'ємі системи.

Ключові слова: бінарний розчин, критична точка розшарування, локальні ефекти.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 03680, м. Київ, пр-т. Глушкова 4д, e-mail: dg@univ.kiev.ua

Статтю представив академік НАН України, д.ф.-м.н., проф. Булавін Л.А.

Кількісний опис бінарного розчину однорідної рідини в широкому інтервалі зміни термодинамічних параметрів, включаючи окіл можливих критичних точок, можна провести як методами статистичної фізики, так і термодинаміки. Стан такої системи можна повністю задати набором інтенсивних параметрів, жоден з яких не описує розмірів системи або форми поверхні, що її обмежує, та загальним числом частинок $N = N_A + N_B$, де N_A та N_B – кількість частинок сорту "А" та "В" відповідно. Але очевидно, що будь-яка реальна система завжди є неоднорідною. Можна виділити дві основних причини появи цієї неоднорідності: перша пов'язана з дією зовнішніх полів з потенціалом $u(\vec{r})$ (гравітаційних, електричних тощо), а друга – з наявністю стінок, що обмежують систему [1].

Традиційні методи опису властивостей неоднорідної системи полягають в розбитті її на достатньо тонкі шари між двома екіпотенційними поверхнями і представленні відповідних термодинамічних потенціалів (зокрема, внутрішньої енергії U) такої системи як суми термодинамічних потенціалів цих шарів [2]. Товщини шарів при цьому розглядають як фізично нескінченно малі, тобто вони є достатньо малими для того, щоб речовину в межах шарів

D.A. Gavryushenko, Dr. Sci., Prof.

Concentration distribution within ideal cylindrical pore in the vicinity of critical point

The theoretical investigation of correlation effects on a spatial distribution of a binary solution concentration in the vicinity of a critical point has been carried out. It was shown that essential deviation of the concentration within hole volume of the pore exists in the vicinity of a border of a system stability.

Key Words: binary solution, critical point, local effects.

Taras Shevchenko National University of Kyiv, 03680, Kyiv, Glushkova st., 4d, e-mail: dg@univ.kiev.ua

можна вважати однорідною, але, з іншого боку, вони є достатньо великими для того, щоб властивості цих шарів можна було розглядати в межах термодинаміки та статистичної фізики. Базуючись на цьому підході, для хімічного потенціалу однокомпонентної системи $\mu(\vec{r})$ у зовнішньому полі можна отримати відому класичну формулу:

$$u(\vec{r}) = \mu_0 - \mu(\vec{r}), \quad (1)$$

де μ_0 – хімічний потенціал системи за відсутності зовнішнього поля. Г. Йосом було встановлено область застосування виразу (1).

Зрозуміло, що даний підхід є локальним у тому розумінні, що він передбачає розгляд термодинамічних потенціалів системи як функцій чисельної густини замість того, щоб розглядати їх як відповідні функціонали. Це призводить до втрати інформації про «колективну» поведінку системи, яка є надзвичайно важливою при описі властивостей системи в околі точок фазових перетворень другого роду [3].

Дж. Лебовицем та Дж. Перкусом з врахуванням нелокальних («колективних») властивостей однокомпонентної системи було отримано вираз, аналогічний (1):

$$u(\vec{r}) = \mu_0 - \mu(\vec{r}) + a\nabla^2 n(\vec{r}) \quad (2)$$

де стала a визначається через другий просторовий момент так званої прямої кореляційної функції другого порядку. Вираз (2) дозволяє в певному наближенні проводити обчислення просторового розподілу густини рідини в широкому інтервалі зміни термодинамічних параметрів, включаючи критичну точку [4].

Для побудови послідовної термодинамічної теорії, яка описувала поведінку однокомпонентної неоднорідної системи, раніше було запропоновано фундаментальний підхід, що базується на обчисленні внеску від кожного шару між еквіпотенційними поверхнями не у відповідні термодинамічні потенціали, а в гамільтоніан системи. В цьому випадку замість виразів (1) та (2) можна записати

$$u(\vec{r}) = \mu_0 - \mu(\vec{r}) + \Delta\mu_{cor}(\vec{r}), \quad (3)$$

де $\Delta\mu_{cor}$ – внесок від кореляційних ефектів, для якого було отримано вираз у вигляді нескінченного ряду:

$$\begin{aligned} \beta\Delta\mu_{cor}(\vec{r}) = & \int_V d\vec{r}_1 C_2 [\Delta x(\vec{r}_1) - \Delta x(\vec{r})] + \\ & + \Delta x(\vec{r}) \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 C_3 [\Delta x(\vec{r}_1) - \Delta x(\vec{r})] + \\ & + \frac{1}{2!} \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 C_3 [\Delta x(\vec{r}_1) - \Delta x(\vec{r})] \times \\ & \times [\Delta x(\vec{r}_2) - \Delta x(\vec{r})] + \dots \end{aligned} \quad (4)$$

Для випадку достатньо плавної просторової зміни концентрації $\Delta x(\vec{r})$, різницю $\Delta x(\vec{r}_i) - \Delta x(\vec{r})$ можна розкласти в ряд Тейлора за ступенями $(\vec{r}_i - \vec{r})$. Тоді вираз (4) набуває вигляду:

$$\begin{aligned} \beta\Delta\mu_{cor}(\vec{r}) = & \frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 \Delta x(\vec{r}) \int_V d\vec{r}_1 C_2 (\vec{r}_1 - \vec{r})^2 + \\ & + \frac{1}{2} (\vec{\nabla} \Delta x(\vec{r}))^2 \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 C_3 (\vec{r}_1 - \vec{r})(\vec{r}_2 - \vec{r}) + \\ & + \vec{\nabla} \Delta x(\vec{r}) \left\{ \int_V d\vec{r}_1 C_2 (\vec{r}_1 - \vec{r}) + \right. \\ & \left. + \Delta x(\vec{r}) \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 C_3 (\vec{r}_1 - \vec{r}) \right\} + \dots \end{aligned} \quad (5)$$

В цьому випадку формулу (3) можна записати у вигляді, аналогічному формулі для густини рідини (2):

$$\beta u_{BA}(\vec{r}) = \beta (\mu_0 - \mu(\vec{r})) + a \vec{\nabla}^2 \Delta x(\vec{r}) + b (\vec{\nabla} \Delta x(\vec{r}))^2 + \vec{c} \vec{\nabla} \Delta x(\vec{r}) \dots \quad (6)$$

де позначено

$$\begin{aligned} a = & \frac{1}{2} \int_V d\vec{r}_1 C_2 (\vec{r}_1 - \vec{r})^2, \\ b = & \frac{1}{6} \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 C_3 (\vec{r}_1 - \vec{r})(\vec{r}_2 - \vec{r}), \\ \vec{c} = & \int_V d\vec{r}_1 C_2 (\vec{r}_1 - \vec{r}) + \\ & + \Delta x(\vec{r}) \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 C_3 (\vec{r}_1 - \vec{r}). \end{aligned} \quad (7)$$

Якщо в цьому виразі обмежитись доданком, пов'язаним з $\vec{\nabla}^2 \Delta x(\vec{r})$ (тобто наближенням, аналогічним до наближення Лебовиця-Перкуса), отримаємо диференціальне рівняння другого порядку відносно $\Delta x(\vec{r})$, побудова розв'язку якого для обмежених систем, має певні особливості. Зокрема, на розв'язок цього рівняння необхідно накладати умови трансверсальності, які в даному випадку мають наступний очевидний вигляд:

$$\vec{n}_S \cdot \vec{\nabla} \Delta x(\vec{r}) \Big|_S = 0, \quad (8)$$

де S – поверхня, що обмежує систему, \vec{n}_S – нормаль до поверхні S в деякій її точці, та ізопериметризму (в даному випадку – постійності кількості частинок в системі):

$$\int_V d\vec{r}_1 \Delta x(\vec{r}_1) = 0. \quad (9)$$

Зауважимо, що накладання на розв'язок рівняння (6) додаткової умови (9) пов'язано з необхідністю завдання хімічного потенціалу однорідної системи.

Важливим частинним випадком неоднорідної бінарної системи є система з кубічною решіткою, в якій вздовж вісі Oz діє зовнішнє поле $u(z)$, крім того, система в цьому напрямку обмежена, тому z може змінюватись в

межах $[-L, L]$. Така ситуація реалізується, наприклад, в однорідному гравітаційному полі або в системі з плоскопаралельними стінками, біля яких діє пристінковий потенціал, за відсутності гравітаційного поля. В цьому випадку

$$u_{BA}^i = (u_B^i - u_A^i)N_l, \quad N_l = N \frac{l}{2L} - \text{const} -$$

кількість частинок (вузлів) у шарі товщиною l . В цьому випадку, очевидно, рівняння (6) можна подати у наступному вигляді:

$$\beta u_{BA}(z) = \beta(\mu_0 - \mu(z)) + a \frac{d^2}{dz^2} \Delta x(z) + b \left(\frac{d}{dz} \Delta x(z) \right)^2 + \dots, \quad (10)$$

де

$$a = \frac{1}{2} \int_{-L}^L dz_1 C_2(z_1 - z)^2, \quad (11)$$

$$b = \frac{1}{2} \int_{-L}^L dz_1 \int_{-L}^L dz_2 C_3(z_1 - z)(z_2 - z).$$

Очевидно, що в цьому випадку умови трансверсальності (8) та ізопериметризму (9) набувають наступного вигляду:

$$\left. \frac{d}{dz} \Delta x(z) \right|_{\pm L} = 0, \quad (12)$$

$$\int_{-L}^L dz \Delta x(z) = 0. \quad (13)$$

Для густини розчину в цьому випадку можна записати вираз:

$$\rho(z) = \frac{N}{2LS} (m_{B0} - m_{A0}) x_0 + \frac{N}{2LS} \{ m_{A0} + (m_{B0} - m_{A0}) \Delta x(z) \}. \quad (14)$$

де S – площа поверхні в напрямку, перпендикулярному Oz , m_{0A} та m_{0B} – маси молекул сорту "А" та "В" відповідно, а для відхилення густини від його значення у відсутності зовнішнього поля.

Отримані результати свідчать про те, що класичну формулу (1) можна застосовувати виключно для опису розподілу концентрації неоднорідних бінарних систем лише у випадку наявності зовнішніх полів з малими просторовими градієнтами далеко від критичної

точки. Але при наближенні до критичної точки роль кореляційних доданків зростає, і тому необхідно користуватись виразом (5), враховуючи все більше поправочних доданків. Аналогічна ситуація має місце і далеко від критичної точки при наявності великих відхилень концентрації $\Delta x(z)$.

Ситуація в самій критичній точці за наявності зовнішнього поля (навіть достатньо гладкого), потребує особливого підходу. Так як в критичній точці похідні $\vec{\nabla} \Delta x(\vec{r})$ стають сингулярними, у виразі (6) відповідні доданки починають відігравати превалюючу роль. Але оскільки в околі точки розшарування на критичній ізотермі, згідно з теорією масштабних перетворень [5], $(\mu - \mu_c) \sim |x - x_c|^\delta$, де δ – критичний індекс ($\delta \approx 4.6$ у тривимірній системі), то зрозуміло, що прямі кореляційні функції порядку шість і більше стають далекодіючими, і нульові моменти прямих кореляційних функцій відповідних порядків розбігаються в самій критичній точці. Очевидно, що розбігаються і моменти більш високих порядків від цих далекодіючих прямих кореляційних функцій.

Розглянемо випадок, коли бінарний розчин знаходиться в порожнині, обмеженій коаксіальними циліндрами з радіусами R_1 та R_2 ($R_1 < R_2$). Введемо циліндричну систему координат таким чином, щоб вісь Oz співпадала з віссю циліндрів. В цьому напрямку систему будемо вважати необмеженою. Умови трансверсальності та ізопериметризму в даному випадку будуть мати вигляд

$$\left. \frac{d\Delta x(r)}{dr} \right|_{r=R_1} = 0, \quad \left. \frac{d\Delta x(r)}{dr} \right|_{r=R_2} = 0, \quad (15)$$

$$\int_{R_1}^{R_2} dr \Delta x(r) r = 0. \quad (16)$$

Система обертається навколо вісі oz з постійною кутовою швидкістю ω . Тоді можна вважати, що на кожну з компонентів діє відповідне «гравітаційне» поле, потенціал якого можна задати у вигляді:

$$u_i(r) = -\frac{m_{0i} \omega^2 r^2}{2}. \quad (17)$$

Тоді в наближенні плавної неоднорідності отримаємо диференціальне рівняння відносно $\Delta x(r)$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d\Delta x(r)}{dr} \right) - k^2 \Delta x(r) = \\ = A\kappa^2 \left(-\frac{m_{BA}\omega^2 r^2}{2} + \lambda \right) \end{aligned} \quad (18)$$

Розв'язок рівняння (18) за умов трансверсальності та ізопериметризму можна записати у вигляді:

$$\begin{aligned} \Delta x(r) = C_1 I_0(\kappa r) + C_2 K_0(\kappa r) - \\ - \frac{1}{2\kappa} A m_{0BA} \omega^2 I_0(\kappa r) \times \\ \times \left[-2\kappa r^2 K_2(\kappa r) + 2\kappa R_1^2 K_0(\kappa R_1) - \kappa^2 r^3 K_1(\kappa r) \right] \\ - \frac{1}{2\kappa} A m_{0BA} \omega^2 I_0(\kappa r) R_1 K_1(\kappa R_1) (\kappa^2 R_1^2 + 4) \\ + \frac{1}{2} A m_{0BA} \omega^2 K_0(\kappa r) r^2 (2I_2(\kappa r) + \kappa r I_3(\kappa r)) - \\ - \frac{1}{2} A m_{0BA} \omega^2 K_0(\kappa r) R_1^2 (2I_2(\kappa R_1) + \kappa R_1 I_3(\kappa R_1)) \\ - A\lambda, \end{aligned} \quad (19)$$

де:

$$C_1 = \frac{b(\kappa R_2) K_1(\kappa R_1) - b(\kappa R_1) K_1(\kappa R_2)}{I_1(\kappa R_1) K_1(\kappa R_2) - K_1(\kappa R_1) I_1(\kappa R_2)},$$

$$C_2 = \frac{b(\kappa R_2) I_1(\kappa R_1) - b(\kappa R_1) I_1(\kappa R_2)}{I_1(\kappa R_1) K_1(\kappa R_2) - K_1(\kappa R_1) I_1(\kappa R_2)},$$

$$\begin{aligned} b(\kappa r) = -\frac{1}{2\kappa^2} A m_{0BA} \omega^2 I_1(\kappa r) \times \\ \times \left\{ \kappa r^2 [2I_2(\kappa r) + \kappa r I_3(\kappa r)] - \right. \\ \left. - \kappa R_1^2 [2I_2(\kappa R_1) + \kappa R_1 I_3(\kappa R_1)] - \right. \\ \left. - 2K_2(\kappa r) \kappa r^2 + 2K_0(\kappa R_1) \kappa R_1^2 - \kappa r^3 K_1(\kappa r) + \right. \\ \left. + K_1(\kappa R_1) \kappa R_1 (\kappa R_1^2 + 4) \right\}. \end{aligned}$$

I_0 , K_0 , I_1 та K_1 – модифіковані функції Бесселя і Ганкеля.

Аналіз отриманого виразу (19) вказує на суттєве відхилення залежності концентрації розчину від локального наближення.

Таким чином, отримані результати вказують на те, що в околі критичної точки розшарування

наявність неідеальних стінок призводить до зміни профілю концентрації суміші в об'ємі, який визначається радіусом кореляції відповідної однорідної системи, а не радіусом дії сил приповерхневого поля стінки, яка обмежує систему.

Крім того, встановлено, що наявність стінок різної природи викликає суттєві відхилення концентрації від знайденого в локальному наближенні, що впливає на значення критичних амплітуд, розрахованих за результатами експериментальних досліджень.

Список використаних джерел

1. *Bulavin L.A., Gavryushenko D.A., Sysoev V.M.* Spatial distribution of components of a binary mixture in a bounded System // *Ukr. Journ. of Phys.* – 2007. – Vol. 52, No 10. – P. 934-938.
2. *Munster A.* *Chemische thermodynamik.* – Berlin: Akademie, 1969, – 296 p.
3. *Bulavin L.A., Gavryushenko D.A., Sysoev V.M.* Calculation of spatial distribution of binary solution concentration under external field // *Dopovidi nazionalnoyi akademii nauk Ukrayiny.* – 2008. – N 1. – P. 68-71 (in Ukraine).
4. *Bulavin L.A., Gavryushenko D.A., Sysoev V.M.* Non-uniform liquid in external field // *Fizika.* – 1998. – A6. – P. 89-95.
5. *Pokrovski A.Z., Patashinski V.L.* *Fluctuation theory of phase transitions.* – Moscow: Nauka, 1982. – 382 p. (in Russian)

Надійшла до редколегії 7.02.2013