

УДК 536

Гаврюшенко Д.А., д. ф.-м.н., проф.

Розподіл концентрації бінарного розчину в циліндричній порі з неідеальними стінками

Проведено теоретичне дослідження впливу кореляційних ефектів на просторовий розподіл концентрації бінарного розчину в околі критичної точки розширення в циліндричній порі, біля стінок якої діють сили, потенціал яких спадає за експоненційним законом. Показано, що при наближенні до границі стійкості системи суттєве відхилення концентрації має місце у всьому об'ємі системи.

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

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 03022, м. Київ, пр. Глушкова 4-б
e-mail: dg@univ.kiev.ua

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 within a cylindrical pore with exponential surface forces. 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, 03022, Kyiv, Glushkova st., 4-b,
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 такої системи як суми термодинамічних потенціалів цих шарів [2]. 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:

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

Для випадку достатньо плавної просторової зміни концентрації $\Delta x(\vec{r})$ різницю $\Delta x(\vec{r}_a) - \Delta x(\vec{r})$ можна розкласти в ряд Тейлора за ступенями $(\vec{r}_a - \vec{r})$. 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):

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

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 $0z$ 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

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

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

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

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 $\Delta x(z)$.

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 (12) та ізопериметризму (13) в даному випадку будуть мати вигляд

$$\left. \frac{d\Delta x(r)}{dr} \right|_{r=R_1} = 0, \quad \left. \frac{d\Delta x(r)}{dr} \right|_{r=R_2} = 0, \quad (14)$$

$$\int_{R_1}^{R_2} dr \Delta x(r) r = 0. \quad (15)$$

Будемо вважати, що в системі поблизу стінок діють сили притягання, потенціали яких промодельюємо наступними виразами:

$$u_A(r) = B_A \left[e^{-k(R_2-r)} + e^{-k(r-R_1)} \right], \quad (16)$$

$$u_B(r) = B_B \left[e^{-k(R_2-r)} + e^{-k(r-R_1)} \right].$$

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

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} r \frac{d}{dr} \Delta x(r) - \kappa^2 \Delta x(r) = A \kappa^2 \left[\lambda + B_{BA} \left(e^{-k(R_2-r)} + e^{-k(r-R_1)} \right) \right], \quad (17)$$

розв'язок якого має вигляд:

$$\Delta x(r) = C_1 I_0(\kappa r) + C_2 K_0(\kappa r) - A\lambda + AB_{BA} \kappa^3 I_0(\kappa r) \int_{R_1}^r \frac{K_0(\kappa r) \left(e^{-k(R_2-r)} + e^{-k(r-R_1)} \right)}{I_1(\kappa r) K_0(\kappa r) + I_0(\kappa r) K_1(\kappa r)} dr - AB_{BA} \kappa^3 K_0(\kappa r) \int_{R_1}^r \frac{I_0(\kappa r) \left(e^{-k(R_2-r)} + e^{-k(r-R_1)} \right)}{I_1(\kappa r) K_0(\kappa r) + I_0(\kappa r) K_1(\kappa r)} dr \quad (18)$$

де I_0 , K_0 , I_1 та K_1 – модифіковані функції Бесселя і Ганкеля нульового та першого порядку відповідно. Враховуючи, що для вронкіану за заданих умов виконується рівність

$$I_1(t) K_0(t) + I_0(t) K_1(t) = \frac{1}{t},$$

і виконуючи обезрозмірення інтегралів у виразі (18), отримаємо:

$$\Delta x(r) = C_1 I_0(\kappa r) + C_2 K_0(\kappa r) - A\lambda + AB_{BA} I_0(\kappa r) \int_{\kappa R_1}^{\kappa r} K_0(t) \left(e^{-k \left(R_2 - \frac{t}{\kappa} \right)} + e^{-k \left(\frac{t}{\kappa} - R_1 \right)} \right) t dt - AB_{BA} K_0(\kappa r) \int_{\kappa R_1}^{\kappa r} I_0(t) \left(e^{-k \left(R_2 - \frac{t}{\kappa} \right)} + e^{-k \left(\frac{t}{\kappa} - R_1 \right)} \right) t dt$$

де:

$$b(\kappa R_1) = AB_{BA} K_0(\kappa R_1) I_0(\kappa R_1) \left(e^{-k(R_2-R_1)} + 1 \right) \kappa R_1 - AB_{BA} I_0(\kappa R_1) K_0(\kappa R_1) \left(e^{-k(R_2-R_1)} + 1 \right) \kappa R_1,$$

$$b(\kappa R_2) = AB_{BA} K_0(\kappa R_2) I_0(\kappa R_2) \left(1 + e^{-k(R_2-R_1)} \right) \kappa R_2 - AB_{BA} K_1(\kappa R_2) \int_{\kappa R_1}^{\kappa R_2} I_0(t) \left(e^{-k \left(R_2 - \frac{t}{\kappa} \right)} + e^{-k \left(\frac{t}{\kappa} - R_1 \right)} \right) t dt - AB_{BA} I_1(\kappa R_2) \int_{\kappa R_1}^{\kappa R_2} K_0(t) \left(e^{-k \left(R_2 - \frac{t}{\kappa} \right)} + e^{-k \left(\frac{t}{\kappa} - R_1 \right)} \right) t dt - AB_{BA} I_0(\kappa R_2) K_0(\kappa R_2) \left(1 + e^{-k(R_2-R_1)} \right) \kappa R_2,$$

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

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

а λ – стала, визначена за допомогою умови ізопериметризму (15).

На рис. 1 наведено просторовий розподіл концентрації модельного бінарного розчину $\Delta x(r)$ за різних значень радіуса кореляції ξ .

Як можна бачити з наведених результатів, з наближенням до критичної точки сингулярно збурений доданок починає відігравати все більшу роль, і зміна концентрації розчину відбувається в більшій частині об'єму, тобто характерною відстанню, на якій відбуваються суттєві зміни концентрації, є вже не радіус дії поверхневих сил, а радіус кореляції системи ξ .

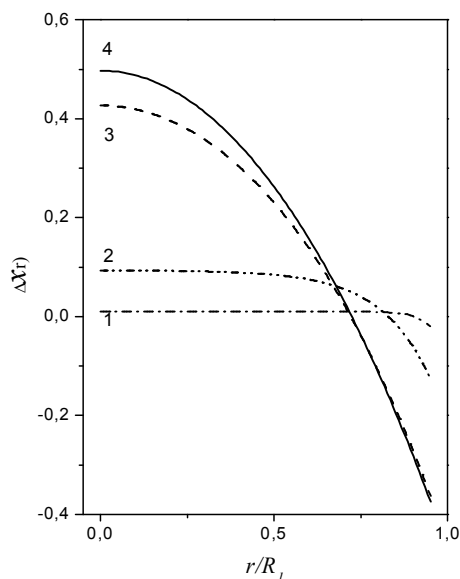


Рис. 1. Просторовий розподіл концентрації $\Delta x(r)$ бінарного розчину в неідеальній циліндричній порожнині для системи з $R_1 = 10^{-8}$ м, $R_2 = 10^{-5}$ м, $k^{-1} = 3 \cdot 10^{-10}$ м, $B_{BA} = 10^{-24}$ Дж за різних значень ξ : 1 – 10^{-6} , 2 – $5 \cdot 10^{-6}$, 3 – $0,99 \cdot 10^{-5}$ м.

Таким чином, отримані результати вказують на те, що в околі критичної точки розширення наявності 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 (in Ukrainian).
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 Ukrainian).
4. Bulavin L.A., Gavryushenko D.A., Sysoev V.M. Non-uniform liquid in external field // Fizika. – 1998. – A6. – P. 89-95.

Надійшла до редколегії 5.04.2013