

О.І. ГЕРАСИМОВ, М.М. СОМОВ

Одеський державний екологічний університет
(Вул. Львівська, 15, Одеса 65016; e-mail: ogerasytov@mail.ru)

УДК 538.9

СТАТИСТИЧНИЙ ОПИС НАДЛИШКОВИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ БІКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ

Проведено теоретичне дослідження надлишкових властивостей майже ідеальних бікомпонентних багаточастинкових сумішей. На цьому шляху використовується підхід Кірквуда–Баффа (КБ), який ґрунтується на визначенні статистичних кореляційних інтегралів. За допомогою апроксимації Перкуса–Йевіка для функцій розподілу (ПФР) та суперпозиційного наближення для парціальних структурних факторів, отримано співвідношення для опису стисливості бінарної системи в термінах параметрів монодисперсних фаз. У рамках моделі, яка спирається на апарат узагальнених функцій, отримані аналітичні вирази для кореляційних інтегралів, які наочно демонструють залежність від компактизації системи. Порівняння результатів теоретичних підходів із даними експериментального визначення стисливості, яке здійснюється за допомогою вимірів швидкості звуку, після введення корегуючої функції (яка залежить від ступеня впакування та від компонентного складу, і визначається шляхом порівняння теоретичних розрахунків та експериментальних даних), дозволило здійснити опис надлишкових властивостей бікомпонентних систем.

Ключові слова: метод Кірквуда–Баффа, бікомпонентна суміш, надлишкові властивості, ізотермічна стисливість.

1. Вступ

Дослідження фізичних властивостей простих бікомпонентних сумішей за допомогою методів статистичної механіки є однією із традиційно актуальних і водночас складних задач статистичної фізики розчинів. Загальновідомим теоретичним підходом у цій області, який має статистичне обґрунтування, є підхід Кірквуда–Баффа (КБ) [1], який дозволяє записати основні термодинамічні величини в термінах кореляційних інтегралів.

У рамках підходу КБ, використання суперпозиційного наближення для структурного фактора $S_{12}(0)$, дозволило отримати вираз для ізотермічної стисливості $\beta_T^{(12)}$ в термінах парціальних параметрів монодисперсних фаз. Введення корегуючої функції, визначення якої здійснюється на феноменологічному рівні (у ролі феноменологічної бази були використані дані експериментальних вимірів швидкості звуку та зв'язки цієї величини із ізотермічною стисливістю), дає можливість здійснити теоретичну інтерпретацію експериментальних даних по вимірюванню надлишкової стисли-

вості бінарного розчину на прикладі рідкої суміші $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$.

Використання запропонованої у [2, 3] масштабно-інваріантної моделі ПФР, яка базується на апараті узагальнених функцій, дозволило отримати аналітичні вирази відповідних кореляційних інтегралів, які містять інформацію про впакувальні фракції компонентів та дозволяють враховувати феноменологічну інформацію про стереологічні параметри локальної структури. Отримані співвідношення наочно демонструють вплив морфології локальної структури на надлишкові властивості бінарних систем. Поширення запропонованого модельного підходу для опису відповідних параметрів бімодальних систем із локальною структурою, розвиненою у мезо- та макромасштабах, зокрема – гранульованих матеріалів, та деяких інших об'єктів м'якої матерії, буде здійснено у окремій роботі.

2. Метод Кірквуда–Баффа та його застосування до визначення ізотермічної стисливості

Слідуючи [1], розглянемо бінарну багаточастинкову систему, яка складається з частинок сортів α та

β та займає об'єм V і введемо одно- та двочастинкові функції $\rho_{\alpha}^{(1)}(r_1)$ та $\rho_{\alpha\beta}^{(2)}(r_1, r_2)$, які завдаються за допомогою перетворення:

$$\int_V dr_1 \int_V dr_2 \left[\rho_{\alpha\beta}^{(2)}(r_1, r_2) - \rho_{\alpha}^{(1)}(r_1) \right] = \langle N_{\alpha} N_{\beta} \rangle - \langle N_{\alpha} \rangle \langle N_{\beta} \rangle - \delta_{\alpha\beta} \langle N_{\alpha} \rangle, \quad (1)$$

де N_{α} – кількість частинок сорту α в об'ємі V ; $\langle \dots \rangle$ – позначає усереднення за ансамблем конфігурацій, а $\delta_{\alpha\beta}$ – дельта символ Кронекера. За допомогою (1) можуть бути визначені парціальні величини типу:

$$\rho_{\alpha}^{(1)}(r_1) = c_{\alpha}, \quad \rho_{\alpha\beta}^{(2)}(r_1, r_2) = c_{\alpha} c_{\beta} g_{\alpha\beta}(r_{12}), \quad (2)$$

де $c_{\alpha} = \frac{N_{\alpha}}{V}$ – густина частинок, $g_{\alpha\beta}(r_{12})$ – парціальна парна функція розподілу. Кореляційний інтеграл (КБІ), відповідно, визначається за допомогою співвідношення

$$G_{\alpha\beta}^V = \frac{1}{V} \int_V \int_V (g_{\alpha\beta}(r_{12}) - 1) dr_1 dr_2 = V \frac{\langle N_{\alpha} N_{\beta} \rangle - \langle N_{\alpha} \rangle \langle N_{\beta} \rangle}{\langle N_{\alpha} \rangle \langle N_{\beta} \rangle} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{c_{\alpha}}. \quad (3)$$

Складність використання підходу КБ полягає у обмеженості інформації про парціальні функції розподілу. Як для простих рідин, так і для випадку складних багаточастинкових систем визначенням джерелом отримання інформації про функції розподілу виступають експериментальні виміри статичних структурних факторів, із самоузгодженням розв'язком зворотної задачі з реконструкції самої функції розподілу [2–6]. Структурний фактор $S_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ суміші може бути записано у такому вигляді:

$$S_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = x_{\alpha} \delta_{\alpha\beta} + x_{\alpha} x_{\beta} \tilde{h}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}), \quad (4)$$

де x_{α}, x_{β} – парціальні концентрації компонент розчину, $\tilde{h}_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ – фур'є-образ прямої кореляційної функції

$$h_{\alpha\beta}(r_{12}) = g_{\alpha\beta}(r_{12}) - 1. \quad (5)$$

Зв'язок між ізотермічною стисливістю бікомпонентної суміші та структурними факторами може

бути заданий за допомогою формули Кірквуда–Баффа [4]:

$$\rho k_B T \beta_T^{(12)} = \frac{S_{11}(0) S_{22}(0) - S_{12}^2(0)}{x^2 S_{22}(0) - x(1-x) S_{12}(0) + (1-x)^2 S_{11}(0)}. \quad (6)$$

Парціальні структурні фактори монодисперсних фаз $S_{11}(0)$ та $S_{22}(0)$ пов'язані із відповідними ізотермічними стисливістями $\beta_T^{(1)}$ та $\beta_T^{(2)}$ за допомогою співвідношень

$$S_{11}(0) = \rho_1 k_B T \beta_T^{(1)}, \quad S_{22}(0) = \rho_2 k_B T \beta_T^{(2)}. \quad (7)$$

Скористаємося суперпозиційним наближенням парціального структурного фактора $S_{12}(0)$ у вигляді

$$S_{12}(0) = S_{11}(0) S_{22}(0) + \epsilon, \quad (8)$$

де ϵ – корегуюча функція, яка визначається феноменологічно.

Підставляючи (8) у (6), і залишаючи внески лінійні за ϵ , отримуємо

$$\rho k_B T \beta_T^{(12)} = \frac{1 - S_{11}(0) S_{22}(0)}{x^2 (S_{11}(0))^{-1} + (1-x)^2 (S_{22}(0))^{-1} - x(1-x)} + \Omega(x, S_{ii}(0)) \epsilon. \quad (9)$$

У формулі (9) доданок $\Omega(x, S_{ii}(0))$ залежить лише від параметрів монодисперсних фаз.

3. Аналітична модель парної функції розподілу

Для спрощення подальшого аналізу розглянемо модельний вираз для функції розподілу, який базується на врахуванні лише деяких рис структурної морфології і має такий вигляд:

$$g_{ij}(r) = \Theta(r - d_0^{(ij)}) + A_{ij} \delta(r - d_1^{(ij)}), \quad (10)$$

де $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$; \mathbf{r}_1 і \mathbf{r}_2 – координати виділеної пари частинок; Θ і δ – узагальнені функції Хевісайда та Дірака, відповідно; величини $d_0^{(ij)}$, $d_1^{(ij)}$ та A_{ij} будуть визначені нижче. Детальний розгляд цієї моделі було надано у [2, 3].

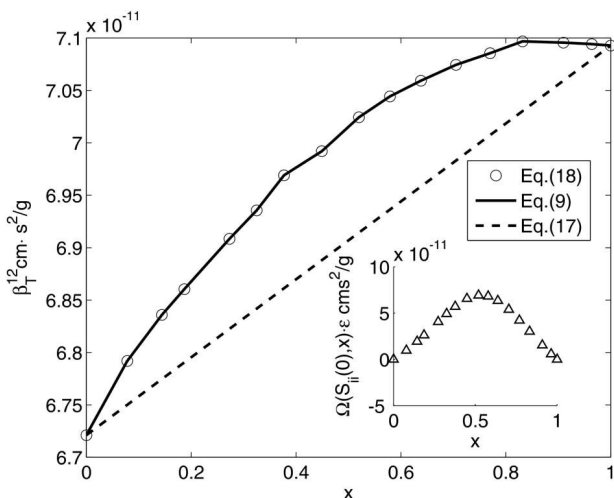


Рис. 1. Дані розрахунків величини β_m за допомогою співвідношення (9). Кружечками зображено дані експериментів, за якими здійснювалось визначення корегуючої функції. Пунктиром – значення ізотермічної стисливості ідеальної системи. На вставці зображена поведінка функції $\Omega(x, S_{ii}(0))$, яка відповідає (9)

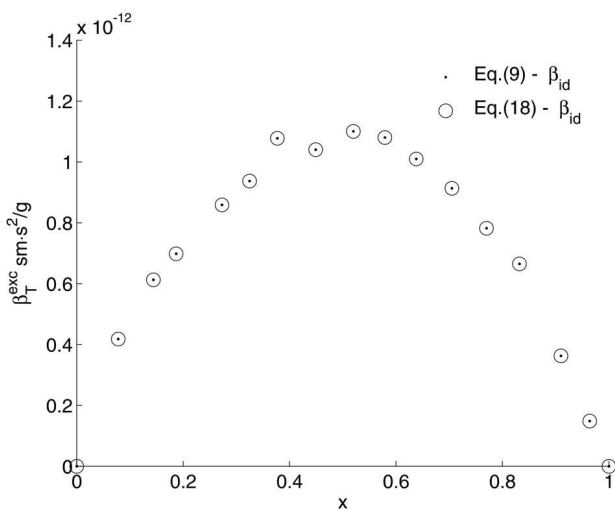


Рис. 2. Графік залежності надлишкової ізотермічної стисливості β_{exc} від концентрації компонент (для розчину $CCl_4/CHCl_3$). Розрахунки здійснені за формулою (16) із використанням у ролі β_m рівняння (9) та феноменологічного співвідношення (18)

Як вже згадувалось вище, функції типу (10) описують найпростіші структурні риси, тобто, скажімо нульову ймовірність зближення будь-якої виділеної пари частинок на відносній відстані зменшки $d_0^{(ij)}$. При цьому $d_0^{(ij)}$ можна розглядати в ролі

діаметра твердої сфери (індекси i, j відповідають сорту молекул).

Таким чином, модельний вираз (10) наближено описує ближнє впорядкування частинок у завданому околі виділеної. Якщо $d_0^{(ij)}$ визначає “діаметр” частинки, тоді параметр $d_1^{(ij)}$ можна визначити за допомогою масштабних параметрів впорядкування, наприклад, радіусів координаційних сфер b , $d_1^{(ij)} = b d_0^{(ij)}$.

Користуючись (10) і розраховуючи кореляційні інтеграли (3), отримуємо

$$G_{ij} = \frac{4}{3} \pi \left(d_0^{(ij)3} - d_1^{(ij)3} + 3A_{ij}d_1^{(ij)2} \right). \quad (11)$$

Коефіцієнт A_{ij} має бути знайдений за допомогою умови нормування ПФР:

$$\frac{1}{\tilde{V}} \int_{\tilde{V}} g_{ij}(r) dr = 1, A_{ij} = \frac{\tilde{V} - 8V_{ij}N_{ij}}{4\pi N_{ij}b^2 d_0^{(ij)2}}, \quad (12)$$

де \tilde{V} – розмір області, яка розглядається; N_{ij} – кількість частинок сорту ij у області \tilde{V} ; V_{ij} – об’єм частинки сорту ij ; $d_0^{(ij)} = \frac{d_0^{(1)} + d_0^{(2)}}{2}$;

Підстановка (11) у (12) дає

$$G_{ij} = V_{ij} (2 - \eta_{ij} - 8b_{ij}^3), \quad (13)$$

де η_{ij} – параметр упакування у монодисперсних та бікомпонентній фазах.

Ізотермічна стисливість в рамках підходу КБ [1] для монодисперсних систем пов’язана із кореляційним інтегралом таким чином:

$$\beta_T = \frac{\rho G + 1}{k_B T \rho}. \quad (14)$$

Узагальнення (14) на випадок бікомпонентної суміші має вигляд

$$\beta_T = \frac{1}{k_B T} \frac{1 + \rho_1 G_1 + \rho_2 G_2 + \rho_1 \rho_2 (G_1 G_2 - G_{12}^2)}{\rho_1 + \rho_2 + \rho_1 \rho_2 (G_1 + G_2 - 2G_{12})}. \quad (15)$$

Співвідношення (13), (14) та (15) наочно демонструють залежність β_T від морфології локальної структури, зокрема параметра упакування η . Інші параметри, які визначають локальну стереологію, і, в свою чергу, залежать від парціальних концентрацій і ступеня асиметрії розчину, можуть бути визначені експериментально або за даними чисельного моделювання.

4. Надлишкова ізотермічна стисливість

Дослідження надлишкових термодинамічних властивостей молекулярних систем є потенціальним джерелом інформації про характер міжмолекулярної взаємодії. Так, у роботі [7] фізичне походження надлишкових властивостей пояснюється присутністю міжмолекулярної взаємодії між компонентами розчину. Ключовим поняттям на цьому шляху виступає так звана надлишкова властивість макроскопічної величини. Надлишкові властивості визначаються як відхилення експериментально вимірюваної (чи теоретично визначеної) характеристики від ідеальної (визначення якої становить окрему задачу). Так, скажімо, надлишкова ізотермічна стисливість β_{exc} бікомпонентного розчину може бути визначена як

$$\beta_{\text{exc}} = \beta_m - \beta_{id}, \quad (16)$$

де β_m – визначається за даними експериментальних вимірів чи теоретичного моделювання, β_{id} – задається, наприклад, за допомогою рівняння

$$\beta_{id} = (1 - x)\beta_1 + x\beta_2. \quad (17)$$

З метою використання феноменологічних даних для перевірки отриманих модельних співвідношень скористаємося результатами, наведеними у роботі [7], де були проведені експериментальні виміри швидкості звуку у розчині $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$. Задля визначення зв'язку швидкості звуку та ізотермічної стисливості в [8] було запропоновано феноменологічне співвідношення

$$\beta_T = \frac{1,38 \cdot 10^{-8}}{(6,3 \cdot 10^{-4} u^{1,5} n)^{1,5}}, \quad (18)$$

де u – швидкість звуку, n – густина.

Співвідношення (18) добре узгоджується із даними вимірів ізотермічної стисливості для широкого класу систем, в тому числі і бікомпонентних сумішей.

На рис. 1 наведені дані розрахунків величини β_m , які було зроблено за допомогою співвідношення (9). Кружечками зображені дані експериментів, за допомогою яких здійснювалось визначення функції $\Omega(x, S_{ii}(0))$.

На рис. 2 наведені результати розрахунків надлишкової стисливості для визначеної вище системи із застосуванням підходу, викладеному у розділі 2.

Очевидно, що при введенні поправки результати теоретичного розрахунку добре узгоджуються із експериментальними даними.

5. Висновки

У роботі проведено теоретичне дослідження надлишкових властивостей бікомпонентних багато-частинкових систем. У рамках підходу КБ, із використанням суперпозиційного наближення для структурного фактора, отримано вираз для ізотермічної стисливості в термінах парціальних параметрів монодисперсних фаз. На підставі запропонованого підходу здійснено теоретичний опис надлишкових властивостей бікомпонентного розчину на прикладі $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$, який добре узгоджується з даними експериментальних вимірів.

Використання аналітичної моделі ПФР у термінах узагальнених функцій дозволило отримати аналітичні вирази для кореляційних інтегралів. Встановлено, що модельні вирази КБІ, завдяки властивостям моделі ПФР, демонструють помітну залежність від ступеня впакування в детермінованому околі частинки. Використаний підхід, формально, є масштабно-інваріантним, а також спирається на феноменологічну інформацію про локальну структуру, отриману з альтернативних джерел.

З урахуванням сказаного вище, вкажемо на потенційну можливість використання запропонованого підходу до опису макроскопічних параметрів не тільки молекулярних мультикомпонентних систем, а й полідисперсних об'єктів м'якої матерії із складною морфологією, розвиненою у мезомасштабі.

Автори висловлюють подяку академіку А.Г. Загородньому за плідне обговорення представлених результатів, а також учасникам конференції молодих вчених "Проблеми теоретичної фізики" (ІТФ ім. М.М. Боголюбова, м. Київ, 2013), за цікавлену дискусію.

1. J.G. Kirkwood and F.P. Buff, *J. Chem. Phys.* **19**, 774 (1951).
2. O.I. Gerasymov, *Radiation Scattering in Statistical Systems: Solvable Models* (Mayak, Odessa, 1999) (in Russian).
3. O.I. Gerasymov, *Distribution Functions of Particle Groups in Statistical Physics* (Ekologiya, Odessa, 2008) (in Ukrainian).

4. I.Z. Fisher, *Statistical Theory of Liquids* (Chicago University Press, Chicago, 1964).
5. I. Prigogine and R. Defay, *Chemical Thermodynamics* (Wiley, New York, 1954).
6. J.-P. Hansen and I.R. McDonald, *Theory of Simple Liquids* (Academic Press, London, 1986).
7. F. Aliotta *et al.*, *J. Phys. Chem.* **126**, 224508 (2007).
8. V. Vyas, Pramana – *J. Phys.* **70**, 731 (2008).

Одержано 27.03.14

О.И. Герасимов, М.М. Сомов

СТАТИСТИЧЕСКОЕ
ОПИСАНИЕ ИЗБЫТОЧНЫХ СВОЙСТВ
БИКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Резюме

Проведено теоретическое исследование избыточных свойств почти идеальных бикомпонентных многочастичных систем с использованием подхода Кирквуда–Баффа, основанного на определении статистических корреляционных интегралов. При помощи аппроксимации Перкуса–Йевики для функции распределения, с использованием суперпозиционного приближения для парциальных структурных факторов, получены соотношения, описывающие сжимаемость бинарной смеси в терминах параметров монодисперсных фаз. В рамках модели, основанной на аппарате обобщенных функций, получены аналитические выражения для корреляционных интегралов, которые демонстрируют зависимость от компактизации системы. Сравнение

результатов теоретических расчетов, после введения корректирующей функции, с данными эксперимента по определению сжимаемости, которая определялась путём измерения скорости звука, показывает согласие теории с экспериментом.

О.И. Герасимов, М.М. Сомов

STATISTICAL DESCRIPTION OF EXCESS
PROPERTIES OF MANY-PARTICLE BINARY SYSTEMS

S u m m a r y

Excess properties of almost ideal many-particle binary mixtures have been studied theoretically in the framework of the Kirkwood–Buff approach based on the calculation of statistical correlation integrals. With the help of the Percus–Yevick approximation for distribution functions and the superposition approximation for partial structure factors, an expression describing the compressibility of binary system in terms of the parameters of monodisperse phases is derived. Using generalized functions, analytical expressions for correlation integrals in terms of component packing fractions are obtained. The theoretical results for the compressibility of a system are compared with the experimental data on the sound velocity. In this case, we introduce a correction function, which depends on the packing degree and the composition content and is determined by fitting the experimental data. This allows us to describe the excess properties of binary systems.