

УДК 536

Гаврюшенко Д.А., д. ф.-м.н., проф.

### Розподіл концентрації в клиноподібній порожнині

*Проведено теоретичне дослідження впливу кореляційних ефектів на просторовий розподіл концентрації бінарного розчину в околі критичної точки розширення в клиноподібній порожнині, 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. Виявлено існування кросоверної області у випадку обмеженої системи клиноподібної пори.*

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

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

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

### Concentration distribution within wedge 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 wedge pore with exponential surface forces. It was shown that essential deviations of the concentration within the hole volume of the a pore exists in the vicinity of a border of a system stability. The crossover region existence has been demonstrated in the wedge finite-size system.*

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

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, 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. Можна виділити дві основних причини появи цієї неоднорідності: перша пов'язана з дією зовнішніх полів з потенціалом  $u(\vec{r})$ , 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 еквіпотенційними 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  $\mu_0$  – хімічний потенціал системи за відсутності зовнішнього поля (1).

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 розширення на критичній ізотермі, згідно з теорією масштабних перетворень [3],

$(\mu - \mu_c) \sim |x - x_c|^\delta$ , де  $\delta$  – критичний індекс, 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.

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 втрачати інформації про «колективну» поведінку системи, яка є надзвичайно важливою при описі властивостей системи в околі точок фазових перетворень другого роду.

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 розчину  $\Delta x(\vec{r})$  різницю концентрацій  $\Delta x(\vec{r}_i) - \Delta x(\vec{r})$  можна розкласти у звичайний (не функціональний) ряд Тейлора за ступенями  $(\vec{r}_i - \vec{r})$ :

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

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

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

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  $[-L, L]$ . В цьому випадку, очевидно, рівняння (6) можна подати у наступному вигляді:

$$\beta u_{BA}(z) = \beta(\mu_0 - \mu(z)) + a \frac{d^2}{dz^2} \Delta x(z) + b \left( \frac{d}{dz} \Delta x(z) \right)^2 + \dots \quad (8)$$

Розглянемо випадок, коли бінарний розчин знаходиться в клиноподібній порі, утвореній із плоскопаралельної пори шляхом повороту однієї з стінок на кут  $2\varphi_{\max}$ . Введемо прямокутну декартову систему координат таким чином: вісь  $0x$  співпадає з ребром клина, вісь  $0y$  співпадає з бісектрисою клина і спрямована від ребра клина.

Для спрощення будемо вважати, що  $\varphi_{\max} \ll 1$ , тому ми можемо промодельовати потенціал сил притягання (відштовхування), що діють біля стінки, наступним виразом:

$$\begin{aligned} u_A(y, z) &= B_{A1} e^{-k(\varphi_{\max} y + z)} + B_{A2} e^{-k(\varphi_{\max} y - z)} = \\ &= (B_{A1} + B_{A2}) e^{-k\varphi_{\max} y} \operatorname{ch} kz + \\ &+ (B_{A1} - B_{A2}) e^{-k\varphi_{\max} y} \operatorname{sh} kz, \\ u_B(y, z) &= B_{B1} e^{-k(\varphi_{\max} y + z)} + B_{B2} e^{-k(\varphi_{\max} y - z)} = \\ &= (B_{B1} + B_{B2}) e^{-k\varphi_{\max} y} \operatorname{ch} kz + \\ &+ (B_{B1} - B_{B2}) e^{-k\varphi_{\max} y} \operatorname{sh} kz, \end{aligned} \quad (9)$$

де  $B_{A1}$  ( $B_{B1}$ ) та  $B_{A2}$  ( $B_{B2}$ ) – амплітуди пристінкових потенціалів на лівій та правій межі пори для речовин А та В відповідно,  $k^{-1}$  – ефективний радіус дії цих сил.

Очевидно, що додатні значення сталих  $B$  відповідають випадку, коли біля стінки діють сили відштовхування, а від’ємні – сили притягання.

Необхідно зауважити, що значення сталих  $B$  залежать як від природи рідини (і наявності домішок) та матеріалу стінки, що обмежує об’єм, так і від стану поверхні – якості її механічної обробки, чистоти поверхні тощо [5], а також від ступені радіаційного впливу на поверхню. Завдяки останнім факторам вона може змінюватися в дуже широких межах навіть для тієї самої речовини, тому точних даних щодо значення цих сталих не існує.

Крім того, будемо вважати, що кількість частинок  $N_i$  у шарі із сталим радіусом постійна, тобто обмежимося розглядом випадку малої зміни координати  $y$  (тобто малими значеннями кута  $\varphi_{\max}$ ).

В цьому випадку в наближенні плавної неоднорідності, враховуючи лише перший доданок ряду (8), можна отримати диференціальне рівняння відносно  $\Delta x(y, z)$ :

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \Delta x}{dz^2} - \kappa^2 \Delta x &= \\ &= A\kappa^2 \left( (B_{BA1} + B_{BA2}) e^{-k\varphi_{\max} y} \operatorname{ch} kz + \right. \\ &+ \left. (B_{BA1} - B_{BA2}) e^{-k\varphi_{\max} y} \operatorname{sh} kz + \lambda \right), \end{aligned} \quad (10)$$

де  $\lambda$  – стала, що залежить від параметрів критичної точки даного розчину.

Розв’язок рівняння (10) за умов трансверсальності та ізопериметризму має вигляд:

$$\begin{aligned} \Delta x(y, z) &= A\kappa^2 \times \\ &\times \left\{ -(B_{BA1} + B_{BA2}) e^{-k\varphi_{\max} y} \times \right. \\ &\times \frac{k}{\kappa} \frac{1}{k^2 - \kappa^2} \frac{\operatorname{sh} k\varphi_{\max} y}{\operatorname{sh} \kappa\varphi_{\max} y} \operatorname{ch} \kappa z - \\ &- (B_{BA1} - B_{BA2}) e^{-k\varphi_{\max} y} \times \\ &\times \frac{k}{\kappa} \frac{1}{k^2 - \kappa^2} \frac{\operatorname{ch} k\varphi_{\max} y}{\operatorname{ch} \kappa\varphi_{\max} y} \operatorname{sh} \kappa z + \\ &+ (B_{BA1} + B_{BA2}) e^{-k\varphi_{\max} y} \frac{1}{k^2 - \kappa^2} \operatorname{ch} \kappa z + \\ &+ A\kappa^2 (B_{BA1} - B_{BA2}) e^{-k\varphi_{\max} y} \frac{1}{k^2 - \kappa^2} \operatorname{sh} \kappa z + \\ &+ \left. (B_{BA1} + B_{BA2}) e^{-k\varphi_{\max} y} \frac{1}{k\kappa^2 \varphi_{\max} y} \operatorname{sh} k\varphi_{\max} y \right\}. \end{aligned} \quad (11)$$

На рис. 1 – 3 наведено просторовий розподіл концентрації бінарної суміші для таких клиноподібних систем для потенціалів за різних значень амплітуд  $B_{BA1}$  та  $B_{BA2}$  (у випадку, коли біля стінки діють сили відштовхування), що відповідає розв’язку (11). Зауважимо, що аналіз наведених на рисунках даних свідчить про існування кросверної області у випадку обмеженої системи клиноподібної пори.

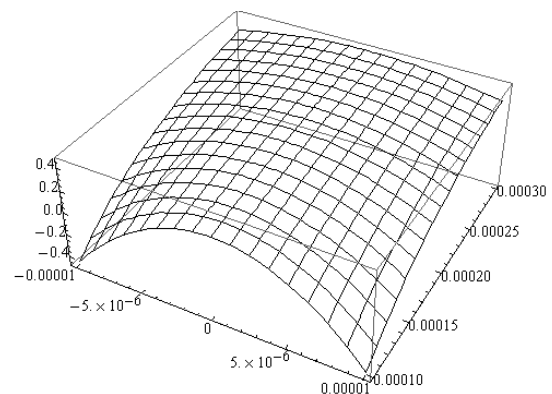


Рис. 1. Просторовий розподіл концентрації  $\Delta x(y, z)$  бінарного розчину в неідеальній клиноподібній порі для системи з  $\xi = 10^{-5}$  м,  $k^{-1} = 3 \cdot 10^{-10}$  м,  $B_{BA1} = B_{BA2} = 1 \cdot 10^{-27}$  Дж,  $\varphi_{\max} = 0.1$ .

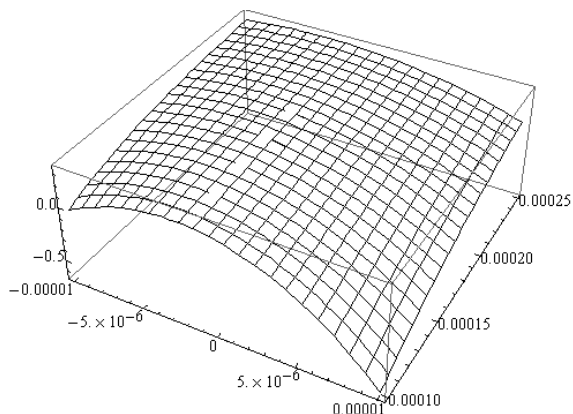


Рис. 2. Просторовий розподіл концентрації  $\Delta x(y, z)$  бінарного розчину в неідеальній клиноподібній порі для системи з  $\xi = 10^{-5}$ ,  $k^{-1} = 3 \cdot 10^{-10}$  м,  $B_{BA1} = 1 \cdot 10^{-27}$  Дж,  $B_{BA2} = 0.5 \cdot 10^{-27}$  Дж,  $\varphi_{\max} = 0.1$ .

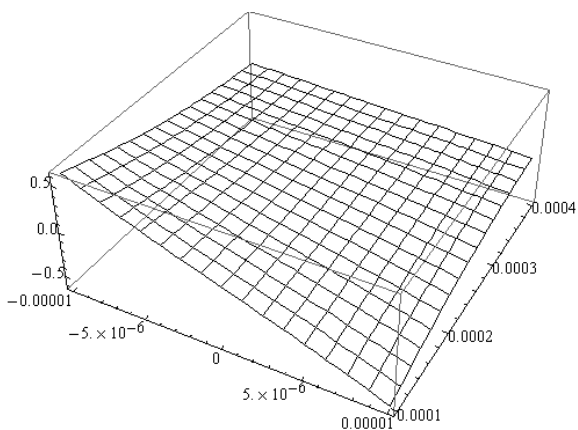


Рис. 3. Просторовий розподіл концентрації  $\Delta x(y, z)$  бінарного розчину в неідеальній клиноподібній порі для системи з  $\xi = 10^{-5}$ ,  $k^{-1} = 3 \cdot 10^{-10}$  м,  $B_{BA1} = 0.5 \cdot 10^{-27}$  Дж,  $B_{BA2} = -0.5 \cdot 10^{-27}$  Дж,  $\varphi_{\max} = 0.1$ .

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. 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 English).
2. Munster A. Chemische thermodynamik. – Berlin: Akademie, 1969, – 296 p. (In German).
3. Pokrovski A.Z., Patashinski V.L. The fluctuation theory of phase transitions. – Moscow: Nauka, 1982. – 382 p. (in Russian).
4. Bulavin L.A., Gavryushenko D.A., Sysoev V.M. Non-uniform liquid in external field // Fizika. – 1998. – A6. – P. 89-95. (in English).
5. Derjaguin B.V., Churaev N.V., Muller V.M. The surface forces. – Moscow: Nauka, 1987. – 400 p. (in Russian).

Надійшла до редколегії 01.09.2013