

БАРОДИФУЗІЙНІ ЯВИЩА В НАНОМАСШТАБНИХ РІДИННИХ СУМІШАХ У КРИТИЧНІЙ ОБЛАСТІ

О.В. ЧАЛИЙ,¹ Г.В. ХРАПІЙЧУК,² Л.М. ЧЕРНЕНКО,³ К.О. ЧАЛИЙ,¹
О.В. ЗАЙЦЕВА¹

¹Національний медичний університет ім. О.О. Богомольця,
кафедра медичної та біологічної фізики
(Бул'в. Шевченка, 13, Київ 01160)

²Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
кафедра молекулярної фізики
(Пропл. Глушкова, 2, Київ 03127; e-mail: shlihta@ukr.net)

³Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України
(Вул. генерала Наумова, 17, Київ)

УДК 532.536
© 2010

Вивчено критичну поведінку ізобарно-ізотермічної стисливості, коефіцієнтів дифузії та бародифузії, а також бародифузійного відношення для 2-компонентних рідинних сумішей з обмеженою геометрією. Для розгляду специфіки бародифузійних явищ використано масштабну гіпотезу для просторово обмежених систем та гіпотезу "повного скейлінгу". Досліджено вплив нижньої кросоверної розмірності та ефектів просторової дисперсії на характеристики бародифузійних процесів у наномасштабних рідинних сумішах в критичній області.

ний потенціал Гольдмана–Ходжкіна–Катца) [10] та на активність $N^+ - K^+$ АТФази.

В цьому дослідженні основну увагу було приділено особливостям ізобарно-ізотермічної стисливості, коефіцієнтів дифузії та бародифузії, а також бародифузійного відношення в наномасштабних рідинних сумішах. З цією метою відповідні масштабна гіпотеза [1–3, 11] та гіпотеза "повного скейлінгу" [12, 13] будуть використані для 2-компонентних рідин, які знаходяться в малих об'ємах різної геометричної форми, тобто відрізняються між собою значенням нижньої кросоверної розмірності (НКР) $d_{\text{НКР}}$. Саме поняття НКР виникло у зв'язку з введенням класів універсальності, які стають необхідними для послідовного вивчення критичних явищ і фазових переходів 2-го роду в просторово обмежених системах різної природи. Як відомо (див., наприклад, [14], в один і той же клас універсальності попадають такі об'єкти, які характеризуються однаковими: а) просторовою розмірністю, б) розмірністю параметра порядку, в) типом міжмолекулярної взаємодії (короткодійна чи далекодійна), г) симетрією гамільтоніана. У випадку мезомасштабних систем до цих чотирьох ознак слід додати ще й схожу геометричну форму або, іншими словами, однакову НКР, котра визначає просторову розмірність системи, в якій лінійні розміри в напрямках просторової обмеженості прямують до мономолекулярних розмірів. За таких умов обмежені з усіх боків сфера або куб стягуються в одну молекулу, тобто в нульвимірний об'єкт з $d_{\text{НКР}} = 0$, циліндрична пора – в мономолекулярну нитку, тобто одновимірний об'єкт з $d_{\text{НКР}} = 1$, а щілиноподібна пора – в мономолекулярну площину, тобто двовимірний об'єкт з $d_{\text{НКР}} = 2$ [15, 16].

1. Вступ

Метою даної роботи є застосування загальних положень термодинаміки і статистичної фізики нерівноважних процесів [1–3] та масштабної теорії для просторово обмежених систем (finite-size scaling) [4–6] для опису бародифузійних процесів у нанорозмірних та мезорозмірних (на межі нано- і мікромасштабних) рідинних системах в критичній області. Як відомо, бародифузійні явища відбуваються під дією градієнтів густини в індивідуальних рідинах або концентрації в рідинних сумішах та градієнтів тиску. Останні стають важливими, зокрема, за наявності високочастотних ультразвукових полів, які набувають все більшого поширення в практичній медицині завдяки розповсюдженню новітніх прецизійних методів діагностики і терапії [7, 8].

Раніше нами вивчалися такі характеристики бародифузійних явищ, як коефіцієнт дифузії і бародифузійне відношення в однокомпонентній двофазній системі в критичній області [9], а також вплив градієнта тиску на рівноважні електричні мембранні потенціали (концентраційний потенціал Нернста, стаціонар-

2. Бародифузійні явища в 2-компонентних рідинних сумішах

Бародифузійні явища в бінарних сумішах відносяться до векторних процесів переносу. Згідно з принципом Кюрі, лінійне співвідношення для дифузійного потоку \mathbf{J}_n , який визначає кількість частинок, які переміщуються за одиницю часу через одиницю площі, повинно містити градієнт хімічного потенціалу $\nabla\mu$, тиску ∇p , температури ∇T (тут ми не беремо до уваги градієнт потенціалу електричного поля та інші термодинамічні сили) відповідно до такого виразу:

$$\mathbf{J}_n = -a\nabla\mu - b\nabla p - c\nabla T, \quad (1)$$

де a , b і c – кінетичні коефіцієнти Онзагера. В такому наближенні рівняння стану $\mu = f(p, T, x)$, де x – концентрація суміші, дозволяє записати градієнт хімічного потенціалу як

$$\nabla\mu = (\partial\mu/\partial x)_{p,T}\nabla x + (\partial\mu/\partial p)_{T,x}\nabla p + (\partial\mu/\partial T)_{p,x}\nabla T. \quad (2)$$

Підставляючи (2) в (1), для дифузійного потоку маємо

$$\mathbf{J}_n = -a(\partial\mu/\partial x)_{p,T}\nabla x - [b + a(\partial\mu/\partial p)_{T,x}]\nabla p - [c + a(\partial\mu/\partial T)_{p,x}]\nabla T. \quad (3)$$

З іншого боку, цей же дифузійний потік можна представити через такі кінетичні властивості сумішей, як коефіцієнти дифузії D , бародифузії D_p і термодифузії D_T , а також бародифузійне k_p і термодифузійне k_T відношення:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_n &= -D\nabla x - \frac{D_p}{p}\nabla p - \frac{D_T}{T}\nabla T = \\ &= -D(\nabla x + \frac{k_p}{p}\nabla p + \frac{k_T}{T}\nabla T). \end{aligned} \quad (4)$$

Порівняння формул (3) і (4) дає такі співвідношення для кінетичних властивостей 2-компонентних рідинних сумішей через коефіцієнти Онзагера і термодинамічні похідні:

$$D = a(\partial\mu/\partial x)_{p,T}, \quad (5)$$

$$D_p = Dk_p = p[b + a(\partial\mu/\partial p)_{T,x}], \quad (6)$$

$$D_T = Dk_T = T[c + a(\partial\mu/\partial T)_{p,x}], \quad (7)$$

$$k_p = p \frac{b + a(\partial\mu/\partial p)_{T,x}}{a(\partial\mu/\partial x)_{p,T}}, \quad (8)$$

$$k_T = T \frac{c + a(\partial\mu/\partial T)_{p,x}}{a(\partial\mu/\partial x)_{p,T}}. \quad (9)$$

Надалі ми будемо цікавитися лише бародифузійними явищами, припускаючи додатково до попередніх наближень, що температура суміші рідин є сталою, тобто $\nabla T = 0$. Особливості термодифузійних явищ в системах з мембранами і в зовнішніх полях були розглянуті раніше (див., наприклад, [17]).

Ще одне принципове зауваження стосується необхідності врахування для послідовного вивчення бародифузійних явищ в критичній області нелокальних в просторі та часі співвідношень між дифузійним потоком і градієнтами концентрації та тиску для бінарних рідинних сумішей подібно до того, як це було зроблено в [18]. В цій роботі ефекти просторової нелокальності (просторової дисперсії) будуть вивчатися лише в безпосередньому околі лінії критичних точок рідина-пара, а саме у флуктуаційній області з метою позбутися нефізичних результатів обертання коефіцієнта дифузії на нуль і бародифузійного відношення на нескінченність.

3. Масштабна гіпотеза для бародифузійних явищ в бінарних сумішах з обмеженою геометрією

Розглянемо бінарну рідинну суміш, що знаходиться у досить малому об'ємі в сенсі нерівності $L \leq \xi$, де L – характерний лінійний розмір системи, а ξ – радіус кореляції флуктуацій параметра порядку. Далі для визначеності зосередимо увагу на критичному стані рідина-рідина. Як відомо (див., наприклад, [1]), в цьому випадку 2-компонентна рідинна суміш веде себе подібно (ізоморфно) до бінарного сплаву і описується незалежними змінними “температура T – тиск p – концентрація x ”. В ролі термодинамічного потенціалу доцільно вибрати вільну енергію Гіббса, розраховану на один моль $G(T, p, x) = \mu_1 + \mu x$, диференціал якої дорівнює $dG = -SdT + Vdp + \mu dx$, де μ_1 – хімічний потенціал одного моля чистого розчинника, а $\mu = \mu_2 - \mu_1 = (\partial G/\partial x)_{p,T}$ – різниця хімічних потенціалів одного моля розчиненої речовини і розчинника. Параметром порядку для системи, що

розглядається, є відхилення концентрації від критичного значення $\Delta x = (x - x_c)/x_c$. Щодо вибору зовнішнього поля h , то для індивідуальних рідин, як відомо на підставі флуктуаційної теорії критичної точки [21], $h = \Delta p + (\partial p / \partial T)_{\rho} \tau$, де $\Delta p = (p - p_c)/p_c$, $\tau = (T - T_c)/T_c$ – відхилення тиску і температури від критичних значень. Для 2-компонентних сумішей зовнішнє поле повинно отримувати додатковий внесок, пропорційний $\Delta \mu = (\mu - \mu_c)/\mu_c$, що дозволяє записати таке співвідношення для зовнішнього поля

$$h = c_1 \Delta p + c_2 \tau + c_3 \Delta \mu \quad (10)$$

відповідно до гіпотези так званого “повного скейлінгу (complete scaling)” [12, 13]. Проведені дослідження [4–6, 11] свідчать про те, що в межах певного класу універсальності властивості мезомасштабних рідин в околі критичного стану демонструють однакову залежність від характерного розміру системи L та термодинамічних параметрів. Це передбачається гіпотезою масштабної інваріантності, яку можна сформулювати таким чином для сингулярної частини вільної енергії Гіббса просторово обмежених бінарних сумішей:

$$G_{\text{sing}} = L^{-d} f_G(\Delta x L^{1/\nu}, h L^{\beta\delta/\nu}), \quad (11)$$

де критичні індекси рідинної суміші, яку можна віднести до класу універсальності ізінгоподібних систем з просторовою розмірністю $d = 3$, набувають значень $\beta = 0,325$, $\delta = 4,815$, $\nu = 0,625$. Асимптотики масштабної функції $f_G(y, z)$, які задовольняють умови $f_G(y \rightarrow \infty) \sim y^{\beta(\delta+1)}$ та $f_G(z \rightarrow \infty) \sim z^{1+1/\delta}$, забезпечують граничний перехід від просторово обмежених бінарних сумішей до необмежених систем у сенсі нерівності $L \gg \xi$, оскільки в цьому випадку на підставі масштабної гіпотези (11) маємо $G_{\text{sing}} \sim \Delta x^{\delta+1} \sim h^{(\delta+1)/\delta}$.

В подальшому зовнішнє поле h , яке визначається формулою (10), будемо пов’язувати, як правило, зі зміною тиску $h \approx \Delta p$ за умови виконання нерівності $\Delta p \gg (c_2 \tau + c_3 \Delta \mu)/c_1$. Крім того, для більш детального вивчення бародифузійних властивостей рідинних сумішей використаємо результат, отриманий в роботі [16] для температурної змінної $\tau(S, \xi^*)$ в просторово обмежених системах $\tau(S, \xi^*) = (G/S)^{1/\nu} + [1 + (G/S)^{1/\nu}](1/\xi^*)^{1/\nu} \text{sign} \tau$, і запишемо аналогічні вирази для зміни тиску та параметра порядку (відхилення концентрації від критичного значення) в рідинній суміші:

$$\begin{aligned} \Delta p(S, \xi^*) &= (G/S)^{\beta\delta/\nu} + \\ &+ [1 + (G/S)^{\beta\delta/\nu}](1/\xi^*)^{\beta\delta/\nu} \text{sign} \Delta p, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \Delta x(S, \xi^*) &= (G/S)^{\beta/\nu} + \\ &+ [1 + (G/S)^{\beta/\nu}](1/\xi^*)^{\beta/\nu} \text{sign} \Delta x. \end{aligned} \quad (13)$$

В формулах для $\tau(S, \xi^*)$, $\Delta p(S, \xi^*)$ і $\Delta x(S, \xi^*)$ використано такі позначення: G – множник, який характеризує геометричну форму дослідженої рідинної суміші ($G = \pi$ для плоско-паралельного прошарку, $G = \mu_1^*$ для циліндричного зразка, де $\mu_1^* \approx 2,4048$ – перший нуль функції Бесселя); $S = L/\xi_0$ – кількість мономолекулярних шарів вздовж напрямку просторової обмеженості L (для плоско-паралельного прошарку $L = H$, де H – товщина прошарку, для циліндричної пори $L = d$, де d – діаметр циліндра); $\xi^* = \xi/\xi_0$ – безрозмірний радіус кореляції, ξ_0 – його амплітуда, яка для короткодіяних міжмолекулярних потенціалів у низькомолекулярних рідинах має атомні (молекулярні) розміри, а саме: $\xi_0 \approx (0,1 - 0,3)$ нм.

Вирази (12), (13) дозволяють розглядати різні граничні випадки, а саме: 1) для мезомасштабних рідин, коли $S \leq \xi^*$, основну роль відіграє перший доданок, який залежить від лінійних розмірів системи; 2) для макросистем, коли має місце протилежна нерівність $S \gg \xi^*$, домінуюча роль належить доданку, який містить радіус кореляції ξ^* , що залежить від термодинамічних змінних, відрахованих від критичної точки. Зокрема, для систем великих розмірів ($L \gg \xi$) з (12), (13) отримуємо відомі вирази для радіуса кореляції $\xi \sim \Delta p^{-\nu/\beta\delta}$ і $\xi \sim \Delta x^{-\nu/\beta}$ [18].

Перейдемо до вивчення критичної поведінки різних множників і доданків, що входять у формули (5), (6) і (8) для коефіцієнтів дифузії D , бародифузії D_p та бародифузійного відношення k_p бінарної суміші в трьох різних областях (флуктуаційній, динамічній кросоверній та регулярній) наближення до критичного стану рідина–рідина.

3.1. Флуктуаційна область

Термін “флуктуаційна область” буде нижче використовуватися у двох сенсах: а) як динамічна флуктуаційна область, де сингулярні внески в кінетичні коефіцієнти Онзагера переважають їх регулярні значення ($a_s \gg a_0$, $b_s \gg b_0$) відповідно до нерівностей

$$0 \leq \tau < \tau_D, \quad 0 \leq \Delta p < \Delta p_D, \quad 0 \leq \Delta x < \Delta x_D, \quad (14)$$

де $\tau_D = (T_D - T_c)/T_c$, $\Delta p_D = (p_D - p_c)/p_c$ і $\Delta x_D = (x_D - x_c)/x_c$, а величини T_D , p_D і x_D характеризують температуру, тиск і концентрацію динамічного кросоверу, для яких $a_s \approx a_0$, $b_s \approx b_0$ [10, 20]; б) як область

в безпосередній близькості до критичних точок або фазових переходів 2-го роду, в якій згідно з критерієм Гінзбурга–Леванюка [19] роль флуктуаційних ефектів стає вирішальною, якщо виконуються такі нерівності для термодинамічних змінних τ , Δp , Δx та числа Гінзбурга Gi :

$$0 \leq \tau \ll Gi, \quad 0 \leq \Delta p \ll Gi^{1/\beta\delta}, \quad 0 \leq \Delta x \ll Gi^{1/\beta}. \quad (15)$$

3.1.1. Кінетичні коефіцієнти Онзагера

Динамічна теорія масштабної інваріантності (динамічний скейлінг) [21] передбачає, що сингулярна частина кінетичних коефіцієнтів Онзагера a_s, b_s поводить себе як радіус кореляції ξ флуктуацій параметра порядку системи, тобто

$$a_s/a_0 \approx b_s/b_0 \approx \xi/\xi_0 = \tau^{-\nu} \sim \Delta p(S, \xi^*)^{-\nu/\beta\delta} \sim \Delta x(S, \xi^*)^{-\nu/\beta} \quad (16)$$

з показниками степені $\nu = 0,625$, $\nu/\beta\delta = 0,399$ і $\nu/\beta = 1,923$. В формулі (16) через a_0, b_0 позначено амплітуди кінетичних коефіцієнтів Онзагера, які збігаються із значеннями цих коефіцієнтів у регулярній області, де $\tau \approx \Delta p \approx \Delta x \approx 1$.

3.1.2. Ізобарно-ізотермічна стисливість

Формули (5) і (8) містять похідну $(\partial\mu/\partial x)_{p,T}$, яка визначає обернену ізобарно-ізотермічну стисливість 2-компонентної рідинної суміші $\chi_{p,T} \sim (\partial x/\partial\mu)_{p,T}$. Як відомо із статистичної теорії конденсованих систем [22], флуктуаційно-дисипативні теореми (для рівноважного випадку, точніше кажучи – флуктуаційні теореми) зв'язують між собою стисливість рідини (в загальному випадку – сприйнятливості системи) з парними кореляційними функціями флуктуацій параметра порядку. Прикладом подібних співвідношень може слугувати “інтеграл стисливості” для індивідуальної рідини $\rho kT\beta_T = \int G_2(r)dx$, де $\beta_T = -V^{-1}(\partial V/\partial p)_T$ – ізотермічна стисливість, а $G_2 = \langle \phi(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_2) \rangle$ – парна кореляційна функція параметра порядку, тобто відхилення густини від критичного значення $\phi = \Delta\rho = (\rho - \rho_c)/\rho_c$, в двох точках \mathbf{r}_1 і \mathbf{r}_2 , причому $|r_1 - r_2| = r$. Так само похідна $(\partial x/\partial\mu)_{p,T}$ визначає особливості критичної поведінки парної кореляційної функції флуктуацій концентрації $G_2 = \langle \Delta x(\mathbf{r}_1)\Delta x(\mathbf{r}_2) \rangle$ у відповідності з аналогом флуктуаційної теореми у 2-компонентній рідинній суміші

поблизу критичного стану рідина–рідина:

$$(\partial x/\partial\mu)_{p,T} \sim \int \langle \Delta x(0)\Delta x(\mathbf{r}) \rangle d\mathbf{r} = \Delta p^{-\gamma/\beta\delta} f_\chi(\Delta x L^{1/\nu}, hL^{\beta\delta/\nu}). \quad (17)$$

Залежність сприйнятливості $\chi \sim (\partial x/\partial\mu)_{p,T}$ від тиску у виразі (17) є безпосереднім наслідком масштабної гіпотези (11), з якої маємо

$$\chi \sim (\partial^2 G_{\text{sing}}/\partial z^2)_y (\partial z/\partial h)^2 \sim L^{-d+2\beta\delta/\nu} \sim L^{-\gamma/\nu} f_\chi(y, z) \sim \Delta p^{-\gamma/\beta\delta} f_\chi(y, z) \quad (18)$$

з урахуванням тотожностей між критичними індексами $d\nu = 2 - \alpha$, $\beta\delta = \beta + \gamma$, $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$, де $\alpha = 0,110$, та зв'язку між масштабними функціями сингулярної частини вільної енергії Гіббса і сприйнятливості $f_\chi(y, z) \sim (\partial^2 f_G(y, z)/\partial z^2)_y$.

У формулі (18) було використано зв'язок між розмірною степеневою залежністю довільної фізичної величини $A(L) \sim L^n$ та відповідною степеневою залежністю цієї величини від тиску $A(\Delta p) \sim \Delta p^m$. Оскільки масштабні розмірності лінійного розміру L і радіуса кореляції ξ збігаються, то $L \sim \xi \sim \Delta p^{-\nu/\beta\delta}$. Звідси маємо такий зв'язок між показниками степені n і m :

$$m = (-\nu/\beta\delta)n. \quad (19)$$

Цікаво зазначити, що внаслідок перетворення Лежандра від вільної енергії Гіббса G до вільної енергії Гельмгольца $F = G - pV$, диференціал якої дорівнює $dF = -SdT - pdV + \mu dx$, замість ізобарно-ізотермічної сприйнятливості $(\partial x/\partial\mu)_{p,T}$ з'являється ізохорно-ізотермічна сприйнятливості $(\partial x/\partial\mu)_{V,T}$. Така сприйнятливості характеризується вже не “сильною” розбіжністю $(\partial x/\partial\mu)_{p,T} \sim \tau^{-\gamma}$ при $T \rightarrow T_c$, а “слабкою” розбіжністю $(\partial x/\partial\mu)_{V,T} \sim \tau^{-\alpha}$, що в результаті повинно позначитися на критичній поведінці коефіцієнта дифузії та бародифузійного відношення.

3.1.3. Коефіцієнт дифузії

Відповідно до формул (5), (16), (17) і (19) коефіцієнт дифузії бінарної рідинної суміші у флуктуаційній області дорівнює

$$D = a_s(\partial\mu/\partial x)_{p,T} = L^{1-\gamma/\nu} f_D^{(1)}(y, z) \sim \Delta p(S, \xi^*)^{(\gamma-\nu)/\beta\delta} f_D^{(2)}(y, z). \quad (20)$$

Формула (20) передбачає прямування коефіцієнта дифузії до нуля з наближенням до критичного стану бінарної суміші за степеневим законом $D \sim \Delta p(S, \xi^*)^{0,393}$. Експериментальним підтвердженням цього результату є зменшення ширини центральної лінії в спектрі релеєвського розсіяння світла. Як правило, прямування коефіцієнта дифузії та звуження ширини Γ_c центральної лінії Релея до нуля не може відповідати реальності і потребує врахування ефектів просторової дисперсії (див., наприклад, [23]).

3.1.4. Бародифузійне відношення

На підставі формули (8) можна стверджувати, що бародифузійне відношення характеризується розбіжністю

$$k_p = k_p^0 \Delta p(S, \xi^*)^{-\gamma/\beta\delta} f_k(y, z), \quad (21)$$

яка повністю збігається з розбіжністю ізобарно-ізотермічної сприйнятливості $(\partial\mu/\partial x)_{p,T}$. Що стосується інших множників формули (8), то сингулярності кінетичних коефіцієнтів Онзагера a_s, b_s взаємно скорочуються, а похідна $(\partial\mu/\partial p)_{T,x}$ не має розбіжностей в критичному стані бінарної суміші, оскільки являє собою похідну від одної польової змінної μ по іншій польовій змінній p . В (21) через $k_p^0 = p[b/a + (\partial\mu/\partial p)_{T,x}^0]/(\partial\mu/\partial x)_{T,p}^0$ позначено амплітуду бародифузійного відношення, яка залишається практично сталою з наближенням до критичного стану.

3.1.5. Коефіцієнт бародифузії

Враховуючи сказане вище щодо сингулярної частини кінетичних коефіцієнтів Онзагера a_s, b_s та відсутності розбіжності похідної $(\partial\mu/\partial p)_{T,x}$, стає зрозумілим, що відповідно до формули (6) коефіцієнт бародифузії D_p має таку ж сингулярність, як і радіус кореляції, тобто

$$D_p \sim \xi = \xi_0 \Delta p(S, \xi^*)^{-\nu/\beta\delta} f_\xi(y, z), \quad (22)$$

а його максимальне значення з наближенням до критичного стану не може перевищувати найбільший лінійний розмір того геометричного об'єму, в якому знаходиться рідина суміш.

Слід зазначити, що одночасне зменшення коефіцієнта дифузії та зростання коефіцієнта бародифузії з наближенням до критичного стану бінарної суміші має непряме експериментальне підтвердження в [24], де вивчалися схожі за природою термодифузійні явища в макроскопічних рідинних сумішах (див. формули (6) і (7)).

3.2. Динамічна кросоверна область

В цій області, де виконуються нерівності

$$\tau_D < \tau < Gi, \quad \Delta p_D < \Delta p < Gi^{1/\beta\delta},$$

$$\Delta x_D < \Delta x < Gi^{1/\beta}, \quad (23)$$

на відміну від флуктуаційної області, сингулярні і регулярні внески в кінетичні коефіцієнти Онзагера стають одного порядку, тобто $a_s \approx a_0$ і $b_s \approx b_0$. Тоді особливості критичної поведінки таких бародифузійних властивостей рідинних сумішей, як коефіцієнт дифузії D і бародифузійне відношення k_p , будуть визначатися лише похідною $(\partial\mu/\partial x)_{p,T}$, оскільки інші величини в формулах (5), (6) і (8) можна вважати наближено сталими: $a = a_s + a_0 \approx 2a_0$, $b = b_s + b_0 \approx 2b_0$, $D_p \approx 2p[a_0 + b_0(\partial\mu/\partial p)_{T,x}^0]$.

Таким чином, на відміну від формули (20) для коефіцієнта дифузії маємо такий вираз:

$$D = 2a_0(\partial\mu/\partial x)_{p,T} = L^{-\gamma/\nu} f_D^{(3)}(y, z) \sim \Delta p(S, \xi^*)^{\gamma/\beta\delta} f_D^{(4)}(y, z), \quad (24)$$

тоді як бародифузійне відношення та коефіцієнт бародифузії зберігають ті ж степеневі залежності від термодинамічних змінних, як і у формулах (21) і (22).

3.3. Регулярна область

В регулярній області флуктуаційні ефекти перестають відігравати суттєву роль, тому за виконання таких умов для термодинамічних змінних і числа Гінзбурга:

$$Gi \ll \tau \leq 1, \quad Gi^{1/\beta\delta} \ll \Delta p \leq 1,$$

$$Gi^{1/\beta} \ll \Delta x \leq 1 \quad (25)$$

відповідні критичні індекси в формулах для коефіцієнта дифузії D і бародифузійного відношення k_p мають набувати значень з теорії середнього поля Ландау, а саме: $\beta = \nu = 1/2$, $\gamma = 1$, $\delta = 3$. В результаті отримуємо такі вирази:

$$D = D_0 L^{-2} f_D^{(5)}(y, z) \sim \Delta p^{2/3}(S, \xi^*) f_D^{(6)}(y, z), \quad (26)$$

$$k_p = k_p^0 L^2 f_k^{(1)}(y, z) \sim \Delta p^{-2/3}(S, \xi^*) f_k^{(2)}(y, z), \quad (27)$$

де аргументи масштабних функцій $y = \Delta x L^2$ і $z = \Delta p L^3$.

4. Гіпотеза “повного скейлінгу” і специфіка бародифузійних явищ в рідинних сумішах

Розглянемо деякі наслідки використання гіпотези “повного скейлінгу” для вивчення бародифузійних явищ у наномасштабних і мезомасштабних рідинах.

Перш за все, слід підкреслити принциповий результат використання гіпотези “повного скейлінгу” (див. деталі в [12, 13]), який полягає в існуванні для 2-компонентних рідинних сумішей, взагалі кажучи, трьох різних сприйнятливостей χ_1 , χ_2 і χ_3 , котрі мають, відповідно, “сильну”, “слабку” і “проміжну” розбіжності в критичній області за умови, що $\Delta p \rightarrow 0$:

$$\chi_1 \sim \Delta p(S, \xi^*)^{-\gamma/\beta\delta}, \quad \chi_2 \sim \Delta p(S, \xi^*)^{-\alpha/\beta\delta},$$

$$\chi_3 \sim \Delta p(S, \xi^*)^{-(1-\beta)/\beta\delta}, \quad (28)$$

де показники степені дорівнюють $\gamma/\beta\delta = 0,792$, $\alpha/\beta\delta = 0,070$, $(1-\beta)/\beta\delta = 0,431$. Зауважимо, що третій показник в точності дорівнює півсумі перших двох, оскільки існує тотожність між критичними індексами $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$.

“Сильна” розбіжність сприйнятливості χ_1 зумовлена, як зазначалося вище у зв’язку з формулою (17), специфікою критичної поведінки кореляційної функції $\langle \Delta x(\mathbf{r}_1)\Delta x(\mathbf{r}_2) \rangle$ флуктуацій основного параметра порядку рідинної суміші – флуктуацій концентрації. Що стосується “слабкої” розбіжності сприйнятливості χ_2 , то вона пов’язана з корелятором теплових флуктуацій (або флуктуацій енергії) $\langle \Delta E(\mathbf{r}_1)\Delta E(\mathbf{r}_2) \rangle$, за критичну поведінку якого відповідає ізохорна теплоємність системи. Нарешті, проміжна розбіжність сприйнятливості χ_3 зумовлена парною кореляційною функцією $\langle \Delta x(\mathbf{r}_1)\Delta E(\mathbf{r}_2) \rangle$ флуктуацій обох параметрів порядку – концентрації та енергії, котра в рідинних системах не дорівнює нулю, на відміну від магнетиків, для яких через іншу симетрійну природу цей корелятор відсутній [19].

Специфіка критичної поведінки сприйнятливостей бінарної рідинної суміші відповідно до формул (28) може знайти свій прояв у спектрах молекулярного розсіяння світла, зокрема при експериментальному дослідженні впливу тиску на ширину Γ_c центральної лінії Релея.

Прямим наслідком гіпотези “повного скейлінгу”, зв’язаним з різними типами сприйнятливостей у 2-компонентній суміші, є поява трьох коефіцієнтів дифузії, які у флуктуаційній області демонструють відмінну між собою критичну поведінку, а саме:

$$D_1 = a_s \chi_1^{-1} \sim \Delta p(S, \xi^*)^{(\gamma-\nu)/\beta\delta} \sim \Delta p(S, \xi^*)^{0,393}, \quad (29)$$

$$D_2 = a_s \chi_2^{-1} \sim \Delta p(S, \xi^*)^{(\alpha-\nu)/\beta\delta} \sim \Delta p(S, \xi^*)^{-0,329}, \quad (30)$$

$$D_3 = a_s \chi_3^{-1} \sim \Delta p(S, \xi^*)^{(1-\beta-\nu)/\beta\delta} \sim \Delta p(S, \xi^*)^{0,032}. \quad (31)$$

Отримані результати дозволяють сформулювати такі висновки щодо коефіцієнтів дифузії рідинної суміші:

Коефіцієнт дифузії D_1 відповідно до формули (29) зменшується з наближенням до критичного стану суміші приблизно як обернений радіус кореляції, оскільки на підставі тотожності $\gamma = (2-\eta)\nu$ маємо $\gamma - \nu = (1-\eta)\nu \approx \nu$ через мале чисельне значення критичного індексу аномальної розмірності парної кореляційної функції флуктуацій параметра порядку $\eta \approx 0,037$. Іншими словами, коефіцієнт дифузії D_1 є ізоморфним до коефіцієнта дифузії D , який задається формулою (20) відповідно до масштабної гіпотези (11) для сингулярної частини вільної енергії Гіббса.

На відміну від D_1 , другий коефіцієнт дифузії D_2 відповідно до формули (30) демонструє не зменшення, а зростання з наближенням до критичного стану, причому його розбіжність $D_2 \sim \Delta p(S, \xi^*)^{-0,33}$ (без урахування ефектів просторової дисперсії) виявляється майже такою, як розбіжність радіуса кореляції $\xi \sim \Delta p(S, \xi^*)^{-0,40}$. Можна стверджувати, що коефіцієнт дифузії D_2 є ізоморфним до коефіцієнта дифузії $D = a_s(\partial\mu/\partial x)_{V,T}$, який відповідає масштабній гіпотезі для сингулярної частини вільної енергії Гельмгольца.

Третій коефіцієнт дифузії D_3 , який зв’язаний з оберненим значенням проміжної сприйнятливості, залишається практично сталим і поводить себе як “слабкий нуль” через дуже мале і додатне значення показника степені у формулі (31).

У динамічній кросоверній області в межах гіпотези “повного скейлінгу” залишаються три різних типи коефіцієнта дифузії, але показники степені у формулах (29)–(31) змінюються. Вони тепер, природно, не містять критичний індекс ν , оскільки в цій області можна вважати, що кінетичний коефіцієнт Онзагера не має розбіжності та дорівнює $a \approx 2a_0$, де a_0 – його регулярна частина. Як наслідок, всі три коефіцієнти дифузії повинні зменшуватися з наближенням до критичного стану відповідно до таких формул:

$$D_1 \sim \Delta p(S, \xi^*)^{\gamma/\beta\delta} \sim \Delta p(S, \xi^*)^{0,792}, \quad (32)$$

$$D_2 \sim \Delta p(S, \xi^*)^{\alpha/\beta\delta} \sim \Delta p(S, \xi^*)^{0,070}, \quad (33)$$

$$D_3 \sim \Delta p(S, \xi^*)^{(1-\beta)/\beta\delta} \sim \Delta p(S, \xi^*)^{0,431}. \quad (34)$$

Нарешті, в регулярній області, де виконуються умови (25) застосування теорії середнього поля Ландау дає такі результати для коефіцієнтів дифузії:

$$D_1 \sim \Delta p(S, \xi^*)^{2/3}, \quad D_2 = \text{const},$$

$$D_3 \sim \sqrt{\Delta p(S, \xi^*)}. \quad (35)$$

Стале значення D_2 зумовлене тим фактом, що критичний індекс теплоємності $\alpha = 0$ в теорії Ландау.

Гіпотеза “повного скейлінгу” має своїм безпосереднім наслідком також зміну критичної поведінки бародифузійного відношення k_p , яка повністю визначається особливостями трьох різних типів сприйнятливостей χ_1, χ_2, χ_3 , відповідно до таких виразів, які залишаються справедливими як у флуктуаційній, так і в динамічній кросоверній областях:

$$k_{p1} = k_{p1}^0 \Delta p(S, \xi^*)^{-\gamma/\beta\delta} \sim \Delta p(S, \xi^*)^{-0,792} \sim \chi_1, \quad (36)$$

$$k_{p2} = k_{p2}^0 \Delta p(S, \xi^*)^{-\alpha/\beta\delta} \sim \Delta p(S, \xi^*)^{-0,070} \sim \chi_2, \quad (37)$$

$$k_{p3} = k_{p3}^0 \Delta p(S, \xi^*)^{-(1-\beta)/\beta\delta} \sim \Delta p(S, \xi^*)^{-0,431} \sim \chi_3. \quad (38)$$

Що стосується регулярної області, то перше і третє бародифузійні відношення зростають з наближенням до критичного стану за умов (25) відповідно до формул $k_{p1} = k_{p1}^0 \Delta p(S, \xi^*)^{-2/3}$, $k_{p3} = k_{p3}^0 \Delta p(S, \xi^*)^{-1/3}$, тоді як друге бародифузійне відношення $k_{p2} = \text{const}$ через нульове значення критичного індексу α .

Порівнюючи формули (36)–(38) та (28), легко побачити, що безрозмірні величини бародифузійних відношень та сприйнятливостей виявляються рівними, а саме: $k_{p1}^* = \chi_1^*$, $k_{p2}^* = \chi_2^*$, $k_{p3}^* = \chi_3^*$, де $k_{pi}^* = k_{pi}^0/k_{pi}^0$, $\chi_i^* = \chi_i/\chi_i^0$.

5. Вплив нижньої кросоверної розмірності на бародифузійні властивості бінарних сумішей

Вивчимо питання щодо впливу нижньої кросоверної розмірності на зсув критичних параметрів – критичної температури T_c , критичного тиску p_c та критичної концентрації x_c . Для просторово обмежених систем мова йде, звичайно, не про ті критичні параметри, для яких має місце сингулярна поведінка фізичних властивостей – необмежене зростання

(без урахування ефектів просторової дисперсії) радіуса кореляції чи сприйнятливості, обергання на нуль коефіцієнтів дифузії чи температуропровідності тощо. Під критичними параметрами систем з обмеженою геометрією будемо розуміти ті значення температури $T_m(L)$, тиску $p_m(L)$, концентрації $x_m(L)$, для яких спостерігаються скінченні екстремуми (максимуми або мінімуми) зазначених фізичних властивостей.

Зв'язок між критичними параметрами обмеженої та необмеженої чистої рідини дається такими формулами:

$$T_m(L) = T_c[1 + (G/S)^{1/\nu}]^{-1}, \quad (39)$$

$$p_m(L) = p_c[1 + (G/S)^{\beta\delta/\nu}]^{-1}, \quad (40)$$

$$x_m(L) = x_c[1 + (G/S)^{\beta/\nu}]^{-1}. \quad (41)$$

Формули (39)–(41) легко перевіряються на граничний перехід до об'ємної рідинної суміші. Дійсно, при $S \rightarrow \infty$ маємо, що $T_m(L) \rightarrow T_c$, $p_m(L) \rightarrow p_c$ і $x_m(L) \rightarrow x_c$.

Надалі для визначеності розглянемо рідинну систему етан C_2H_6 – бензол C_6H_6 , яка містить 39,2% (мол) етану. Для великих рідинних об'ємів експериментальні дані [25] дають такі значення критичного тиску чистих компонентів: $p_1 = 4,883$ МПа (етан) і $p_2 = 4,893$ МПа (бензол), а також критичного тиску даної суміші $p_{\text{sum}} = 8,489$ МПа при $x = 0,392$. Очевидно, залежність критичного тиску суміші етан – бензол від концентрації $p_{\text{sum}}(x)$ є суттєво нелінійною. Для її апроксимації використаємо таку формулу:

$$p_{\text{sum}}(x) = 4,883 + 15,144x - 15,134x^2 \quad (10^6 \text{ Па}), \quad (42)$$

яка задовольняє всі зазначені експериментальні дані і з якої випливає, що максимальний тиск в об'ємній фазі цієї суміші, рівний $p_{\text{max}} = 8,671$ МПа, досягається при концентрації $x = 0,5$. На рис. 1 суцільною лінією (а) зображено концентраційну залежність критичного тиску бінарної суміші етан–бензол, яка містить 39,2 % етану і яку можна розглядати як необмежену в сенсі нерівності $L \gg \xi$.

Для з'ясування залежності фізичних властивостей наномасштабної бінарної суміші етан–бензол заданої концентрації від НКР будемо вважати, що вона знаходиться у двох різних за геометричною формою об'ємах: 1) плоскопаралельній щілині (щілиноподібній порі) з $d_{\text{НКР}} = 2$; 2) циліндричній порі з $d_{\text{НКР}} = 1$. Нехай їх максимальні лінійні розміри в напрямках

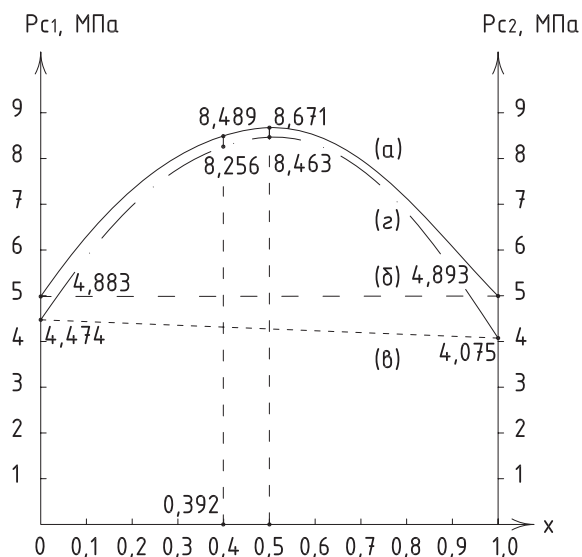


Рис. 1. Залежність критичного тиску бінарної суміші етан-бензол від концентрації

просторової обмеженості, тобто вздовж товщини H щілини або діаметра d циліндра, є однаковими і становлять 4,75 нм. Для визначення значення геометричних факторів S зробимо оцінки амплітуд радіусів кореляції ξ_{0x} за наближеною формулою:

$$\xi_{0x} = \sqrt[3]{\frac{M_x}{M}} \xi_0, \tag{43}$$

де ξ_0 – відома амплітуда радіуса кореляції для речовини з молярною масою M (наприклад, для води $\xi_0 = 1,6 \cdot 10^{-10}$ м, $M = 18 \cdot 10^{-3}$ кг/моль). Тоді на підставі (43) невідомі амплітуди радіуса кореляції ξ_{0x} для C_2H_6 з молярною масою $M_x = 30 \cdot 10^{-3}$ кг/моль і для C_6H_6 з молярною масою $M_x = 78 \cdot 10^{-3}$ кг/моль дорівнюють, відповідно, $\xi_{01} = 1,9 \cdot 10^{-10}$ м і $\xi_{02} = 2,6 \cdot 10^{-10}$ м.

Розрахуємо зсуви критичних тисків в наномасштабних порах, використовуючи формулу (40) і наведені вище величини. Слід зауважити, що геометричні фактори S , які визначають кількість мономолекулярних шарів в напрямках просторової обмеженості цих об'єктів є різними. Дійсно, в щілині шириною $H = 4,75$ нм таких паралельних мономолекулярних шарів вміщується $S_1 = H/2\xi_0$, тоді як в циліндричній порі діаметром $d = 4,75$ нм коаксіальних циліндричних шарів буде $S_2 = R/2\xi_0$, де R – радіус циліндра. Враховуючи ці значення геометричних факторів S_1 та S_2 , а також значення сталих $G_1 = \pi$ та $G_2 = \mu_1^* = 2,4048$, отримаємо спочатку на підставі формули (40) значення критичного тиску чистих компонентів p_{m1} і p_{m2} :

а) $p_{m1} = 4,734$ МПа, $p_{m2} = 4,577$ МПа для щілиноподібної пори ($d_{HKP} = 2$); б) $p_{m1} = 4,474$ МПа, $p_{m2} = 4,075$ МПа для циліндричної пори ($d_{HKP} = 1$).

Таким чином, критичний тиск у наномасштабних рідинах зсувається в бік менших значень, оскільки для етану $(p_m - p_c)_1 = -0,149$ МПа (в щілині), $(p_m - p_c)_2 = -0,409$ МПа (в циліндрі), а для бензолу $(p_m - p_c)_1 = -0,316$ МПа (в щілині), $(p_m - p_c)_2 = -0,818$ МПа (в циліндрі). Крім того, із зменшенням нижньої кросоверної розмірності d_{HKP} різниця $|p_m - p_c|$ зростає за абсолютною величиною, що якісно підтверджується теоретичними розрахунками температурних зсувів $|T_m - T_c|$, які були виконані в [15] для теплоємності і в [16] для коефіцієнта дифузії води.

Перейдемо до розрахунку зсуву критичного тиску в досліджуваній бінарній суміші, яка знаходиться в наномасштабних порах. На рис. 1 лінія (б) дає результат лінійної апроксимації

$$p_c(x) = xp_{c1} + (1 - x)p_{c2} \tag{44}$$

для концентраційної залежності критичного тиску суміші в необмеженій (об'ємній) фазі, тоді як лінія (а) характеризує результат використання лінійної апроксимації для циліндричної пори діаметром $d = 4,75$ нм відповідно до формули

$$p_m(L) = xp_{c1}/[1 + (\mu_1^* \xi_{01}/R)^{\beta\delta/\nu}] + (1 - x)p_{c2}/[1 + (\mu_1^* \xi_{01}/R)^{\beta\delta/\nu}]. \tag{45}$$

Порівняння результатів використання формули (42), що ґрунтується на експериментальних даних [25], та лінійної апроксимації (44) показує, що ефектами нелінійності в залежності $p_c(x)$ ні в якому разі не можна нехтувати (див. криву а і пряму б). Це означає, зокрема, що апроксимація (45) не є реальною у випадку суміші етан-бензол з обмеженою геометрією, але може дати, можливо, непогані результати лише у випадку схожих компонентів суміші.

Для отримання реальних результатів для концентраційної залежності критичного тиску в наномасштабних бінарних сумішах застосуємо такий метод. Використовуючи експериментальні дані $p_c(x)$ для суміші в об'ємній фазі, знайдемо зсуви критичного тиску при переході до обмеженої геометрії на підставі формули (40) з лінійною апроксимацією для ефективної амплітуди радіуса кореляції суміші:

$$\xi_{0sum} = x\xi_{01} + (1 - x)\xi_{02}. \tag{46}$$

Для суміші 39,2 % C_2H_6 – 60,8% C_6H_6 значення $\xi_{0sum} = 2,375 \cdot 10^{-10}$ м, що відповідає 10 середнім діаметрам або 20 амплітудам радіусів кореляції

$\xi_{0\text{sum}}$ вздовж напрямку просторової обмеженості циліндричної пори діаметром 4,75 нм. Розрахунок критичного тиску в такій рідинній системі дає значення $p_m = 8,256$ МПа, тобто зсув критичного тиску при заданій концентрації становить $p_m - p_c = -0,233$ МПа. На рис. 1 крива (z) ілюструє концентраційну залежність критичного тиску для бінарної суміші етан-бензол, що знаходиться в наномасштабній циліндричній порі радіусом 2,375 нм.

Нарешті, розглянемо питання щодо впливу НКР на основні властивості бародифузійних явищ в бінарних сумішах – коефіцієнт дифузії та бародифузійне відношення.

5.1.1. Коефіцієнт дифузії

На рис. 2 наведено залежність коефіцієнта дифузії $D^* = D/D_0$ від змінної $\Delta p(S, \xi^*)$. Суцільна крива відповідає коефіцієнту дифузії в необмеженій (об'ємній) бінарній суміші етан-бензол, для якої нижня кросоверна розмірність збігається з просторовою розмірністю ($d_{\text{НКР}} = d = 3$). Пунктирна крива і крива з точками ілюструють, відповідно, залежність D^* від тиску $\Delta p(S, \xi^*)$ для щілиноподібної пори з $d_{\text{НКР}} = 2$ і для циліндричної пори з $d_{\text{НКР}} = 1$. В розрахунках D^* , наведених на рис. 2, прийнята до уваги також асиметрія амплітуди коефіцієнта дифузії $D_0^+ \neq D_0^-$ в закритичній і критичній областях, як це було зроблено в роботах [16, 28].

Для оцінки значень коефіцієнта дифузії D^* в точках його мінімумів $p_m(S, \xi^*)$ для різної НКР визначимо, в яку область – флуктуаційну чи динамічну кросоверну – попадають значення $p_m(S, \xi^*)$, для яких реалізуються мінімум коефіцієнта дифузії D та максимум коефіцієнта бародифузії D_p і бародифузійного відношення k_p . Виявляється, що для рідинних сумішей з числом Гінзбурга порядку $Gi_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,3$ (див., наприклад, [26]) відносні зсуви критичного тиску $|\Delta p_c| = |p_m - p_c|/p_c$, які для циліндричної і щілиноподібної пор дорівнюють, відповідно, 0,027 та 0,052, попадають в інтервал

$$|\Delta p_D| \ll |\Delta p_c| < Gi^{1/\beta\delta}, \quad (47)$$

який характеризує динамічну кросоверну область. У нерівності (47) $Gi^{1/\beta\delta} \approx 0,46$, а через $|\Delta p_D| = |(p_D - p_c)/p_c$ позначено введений в [10] тиск динамічного кросоверу, при якому сингулярні і регулярні внески в кінетичні коефіцієнти Онзагера стають одного порядку. Для рідин з відносно великим числом Гінзбурга $Gi \approx 0,3$ температура динамічного кросоверу має порядок $|\Delta T_D| = |(T_D - T_c)|/T_c \approx 10^{-5}$, тому тиск дина-

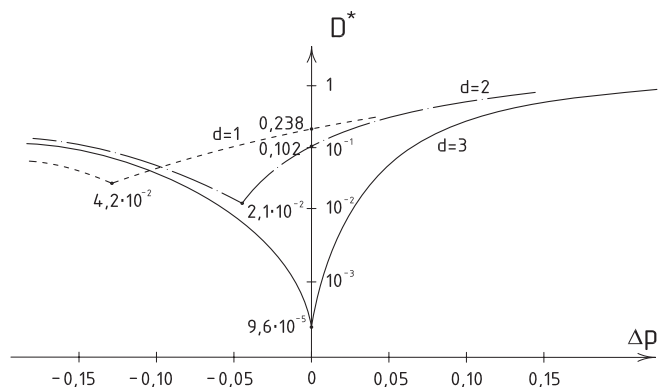


Рис. 2. Залежність коефіцієнта дифузії $D^* = D/D_0$ від тиску Δp з урахуванням НКР та просторової дисперсії

мічного кросоверу $|\Delta p|_D \approx |\tau|^{\beta\delta} \approx 10^{-7,8}$. Це означає, що для досліджуваної рідинної суміші етан-бензол динамічний кросовер реалізується за умови, що тиск $|p_D - p_c| \approx 10^{-7,8} p_c \approx 0,135$ Па. Зроблена оцінка ще раз підтверджує той висновок [20], що динамічна флуктуаційна область, де виконуються нерівності $0 \leq \tau < Gi$, $0 < \Delta p < Gi^{1/\beta\delta}$, $0 \leq \Delta x < Gi^{1/\beta}$ і де сингулярні частини кінетичних коефіцієнтів Онзагера значно переважають їх регулярні частини, є скоріше за все експериментально недосяжною.

Тому розрахунки коефіцієнта дифузії D^* проводили відповідно до такої формули, яка є справедливою у динамічній кросоверній області:

$$D^* = \{(G/S)^{\beta\delta/\nu} + [1 + (G/S)^{\beta\delta/\nu}](1/\xi^*)^{\beta\delta/\nu} \text{sign} \Delta p\}^{\gamma/\beta\delta} + D_{\text{min}}^*, \quad (48)$$

де значення коефіцієнта дифузії в самій критичній точці $D_{\text{min}}^* = D_{\text{min}}/D_0$ визначається внеском від ефектів просторової дисперсії. В наближенні, котре враховує зв'язок між параметром порядку і в'язкою модою [27], маємо

$$D_{\text{min}}^* = \frac{kT K_0(q\xi)}{6\pi\eta q^2 \xi^3 D_0}, \quad (49)$$

де η – зсувна в'язкість, а $K_0(u) = (3/4)[1 + u^2 + (u^3 - u^{-1})\text{arctg}u]$ – функція Кавасаки, причому у гідродинамічній області ($u = q\xi \ll 1$) функція $K_0(u) = u^2$. Підставляючи цю асимптотику у вираз (49), отримуємо аналог відомої формули Стокса–Ейнштейна для коефіцієнта дифузії в самому критичному стані 2-компонентної рідинної суміші:

$$D_{\text{min}}^* = \frac{kT}{6\pi\eta \xi_{\text{max}} D_0}, \quad (50)$$

$d_{\text{НКР}}$	p_c, p_m МПа	$p_m - p_c$, МПа	Δp_c	ξ_{max} , нм	D_{min}^*	$D^* (\xi^* \rightarrow \infty)$	$(k_p^*)_{\text{max}}$	$k_p^* (\xi^* \rightarrow \infty)$
3	8,489	0	0	$\approx 10^3$	$9,6 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^{-5}$	$1,04 \cdot 10^4$	$1,04 \cdot 10^4$
2	8,048	-0,443	-0,052	4,7	$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,102	47,6	9,8
1	7,318	-1,171	-0,138	2,375	$4,2 \cdot 10^{-2}$	0,238	23,8	4,2

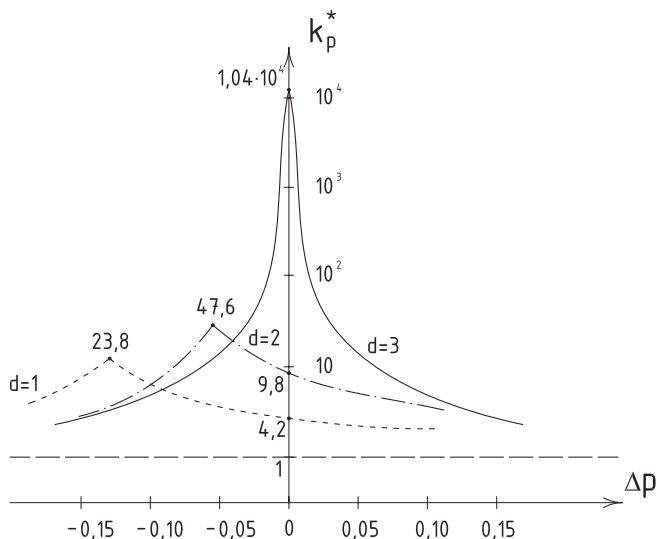


Рис. 3. Залежність бародифузійного відношення $k_p^* = k_p/k_p^0$ від тиску Δp з урахуванням НКР та просторової дисперсії

результати оцінки якого для даної суміші наведені в шостому стовпчику таблиці для різних значень НКР.

Перший рядок відповідає умовно необмеженій системі ($L \gg \xi$) з $d_{\text{НКР}} = 3$. Максимальне значення радіуса кореляції для класичних рідин в сучасних експериментах не перевищує $\xi_{\text{max}} \approx 1$ мкм. Для обчислення D_{min}^* за формулою (50) використано такий наближений метод: спочатку ця величина була знайдена для води, для якої існують надійні експериментальні дані, що дало $(D_{\text{min}})_{\text{H}_2\text{O}} \approx 2,2 \cdot 10^{-13}$ м²/с; оскільки коефіцієнт дифузії води в об'ємній фазі дорівнює $(D_0)_{\text{H}_2\text{O}} \approx 2,3 \cdot 10^{-9}$ м²/с, то для безрозмірного значення отримуємо $(D_{\text{min}}^*)_{\text{H}_2\text{O}} \approx 10^{-4}$; далі на підставі відомої формули для коефіцієнта дифузії в моделі пружного удару (див., наприклад, [3]) було отримано співвідношення $(D_{\text{min}})_{\text{sum}} \approx (D_{\text{min}})_{\text{H}_2\text{O}} (\sqrt{T_{\text{sum}} M_{\text{H}_2\text{O}} / \sqrt{T_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{sum}}}) \cdot [(\xi_0)_{\text{H}_2\text{O}} / (\xi_0)_{\text{sum}}]^2$. В результаті з використанням значень критичних температур $T_{\text{H}_2\text{O}} \approx 647$ К, $T_{\text{sum}} \approx 462$ К, молярних мас $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, $M_{\text{sum}} \approx 59 \cdot 10^{-3}$ кг/моль та амплітуд радіусів кореляції $(\xi_0)_{\text{H}_2\text{O}} = 0,16$ нм і $(\xi_0)_{\text{sum}} = 0,235$ нм для шуканих значень коефіцієнтів дифузії в об'ємній фазі суміші етан-бензол маємо $(D_{\text{min}})_{\text{sum}} \approx 6,8 \cdot 10^{-14}$ м²/с, $(D_0)_{\text{sum}} \approx 7,1 \cdot 10^{-10}$ м²/с, $(D_{\text{min}}^*)_{\text{sum}} \approx 10^{-4}$.

Другий рядок відповідає щілиноподібній порі з $d_{\text{НКР}} = 2$ і товщиною $H = 4,7$ нм. Враховуючи обчислені раніше значення зсуву критичного тиску p_c (тиску p_m в точці екстремуму) і вважаючи, що $\xi_{\text{max}} \approx H$, отримуємо оцінку для $D_{\text{min}} \approx 1,5 \cdot 10^{-11}$ м²/с. Так само для циліндричної пори з $d_{\text{НКР}} = 1$ і радіусом $R = 2,375$ нм маємо $D_{\text{min}} \approx 3,0 \cdot 10^{-11}$ м²/с (див. третій рядок).

В сьомому стовпчику таблиці містяться результати розрахунку коефіцієнта дифузії D^* згідно з формулою (48) для досліджуваної суміші за умови, що радіус кореляції $\xi^* \rightarrow \infty$, тобто в критичній точці об'ємної фази.

Слід зазначити, що розмірна залежність коефіцієнта дифузії $D(S)$ є немонотонною [16]. Тому в регулярній області, де радіус кореляції $\xi^* \rightarrow 1$, при переході до макроскопічних об'ємів ($S \rightarrow \infty$) формула (48) дає граничний перехід $D^* \rightarrow 1$, причому коефіцієнт дифузії D рідинних систем наближається до свого значення в об'ємній фазі D_0 знизу, що підтверджується незалежними обчисленнями [29].

5.1.2. Бародифузійне відношення

Результати розрахунку залежності бародифузійного відношення k_p від тиску $\Delta p(S, \xi^*)$ ілюструються графіками на рис. 3, причому як і раніше суцільна крива (1) відповідає необмеженій (об'ємній) фазі з $d_{\text{НКР}} = 3$, пунктирна крива (2) – щілиноподібній порі з $d_{\text{НКР}} = 2$, а крива з точками (3) – циліндричній порі з $d_{\text{НКР}} = 1$.

Розрахунки бародифузійного відношення k_p^* у динамічній кросоверній області з урахуванням НКР та ефектів просторової дисперсії проводили за формулою

$$k_p^* = [\{ (G/S)^{\beta\delta/\nu} + [1 + (G/S)^{\beta\delta/\nu}] \times \\ \times (1/\xi^*)^{\beta\delta/\nu} \text{sign} \Delta p \}^{\gamma/\beta\delta} + Bq^2]^{-1}. \quad (51)$$

Звідси за відсутності ефектів просторової дисперсії (останній доданок) маємо нефізичну розбіжність, яка для просторово необмеженої системи ($S \rightarrow \infty$) характеризується залежністю $k_p^* \approx (\xi^*)^{-\gamma/\nu} \sim \Delta p^{-\gamma/\beta\delta}$. З урахуванням ефектів просторової дисперсії в самій критичній точці макроскопічної рідини ($\Delta p \rightarrow$

0, $\xi^* \rightarrow \infty$) бародифузійне відношення залишається скінченною величиною, яка дорівнює $k_p^* = L_{\max}^2/4\pi^2 B$, де L_{\max} – максимальний лінійний об'єм рідинної системи, а B – параметр нелокальності, пропорційний квадрату радіуса міжмолекулярної взаємодії. У двох останніх стовпчиках таблиці наведено результати розрахунку k_{\max}^* в точках екстремумів, а також значення k_{\max}^* за умови, що у формулі (51) радіус кореляції $\xi^* \rightarrow \infty$.

Що стосується особливостей поведінки коефіцієнта бародифузії $D_p = Dk_p$ в динамічній кросоверній області, то внаслідок скорочення сингулярностей в добутку Dk_p та її відсутності в кінетичних коефіцієнтах Онзагера ($a \approx 2a_0$, $b \approx 2b_0$) величина D_p практично не повинна залежати від близькості системи до критичного стану.

1. С. Де Гроот, П. Мазур, *Неравновесная термодинамика* (Наука, Москва, 1964).
2. Д.Н. Зубарев, В.Г. Морозов, Г. Ренке, *Статистическая механика неравновесных процессов*. (Изд. физ.-мат. лит., Москва, 2002).
3. А.В. Чалый, *Неравновесные процессы в физике и биологии* (Наукова думка, Киев, 1997).
4. М. Фишер, *Критические явления. Устойчивость и фазовые переходы* (Мир, Москва, 1973).
5. К. Binder, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **43**, 33 (1992).
6. M.F. Barber, *Academic Press*, 8, 145 (1983).
7. C.R. Hill, J.C. Bander, and G.R. Naar, *Physical principles of medical ultrasonics* (2 edition, Wiley, 2004).
8. L.A. Bulavin, Yu.F. Zabashta, *Ultrasonic Diagnostics in Medicine* (Physical Foundations, VSP, Boston, 2007).
9. Г.В. Храпийчук, О.В. Чалый, Л.М. Черненко, *УФЖ* **55**, 988 (2010).
10. О.В. Чалый, Г.В. Шліхта, *УФЖ* **52**, 915 (2007).
11. О.В. Чалый, В.П. Лукомський, І.С. Ганджа та ін. *Нелінійні процеси в фізиці: коливання, хвилі, самоорганізація* (Четверта хвиля, Київ, 2005).
12. Y. Kim, M.E. Fisher, and G. Orkoulas, *Phys. Rev. E* **67**, 061506 (2003).
13. M.A. Anisimov and G. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **104** 205702 (2010).
14. К.О. Чалый, Вісник Київського університету, Серія: "фіз.-мат. науки" №2, 378 (2005).
15. M.O. Kimball, K.P. Mooney, and F.M. Gasparini, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 15301 (2004).
16. О.В. Чалый, О.В. Зайцева, Вісник Київського університету. Серія "Фіз.-мат. науки" №1, 287 (2009).
17. С.П. Самко, О.В. Чалый, *Журнал фізичних досліджень* №2, 365 (2003).
18. В.М. Сысоев, А.В. Чалый, *Теор. мат. физика* **186**, 283 (1974).
19. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика* (Изд. физ.-мат. лит., Москва, 2001).
20. A. Onuki, *J. Chem. Phys.* **85**, 1122 (1986).
21. P.C. Hohenberg and V.I. Halperin, *Rev. Mod. Phys.* **49**, 435 (1977).
22. И.Р. Юхновский, М.Ф. Головки, *Статистическая теория классических равновесных систем* (Наукова думка, Киев, 1980).
23. Е.Л. Лакоза, А.В. Чалый, *УФН* **140**, 393 (1983).
24. V.J. Askerson and H.J.M. Hanley, *J. Chem. Phys.* **73**, 3568 (1980).
25. Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд, *Свойства газов и жидкостей* (Химия, Ленинград, 1982).
26. В.Г. Бойко, Х.-Й. Могель, В.М. Сысоев, А.В. Чалый, *УФН* **161**, 77 (1991).
27. K. Kawasaki, *Mode coupling and critical dynamics. Phase Transitions and Critical Phenomena*. Ed. C. Domb and M.S. Green, (Academic Press, New York, 1989), **40**, P. 165.
28. W. Koch, V. Dohm, *Phys. Rev. E* **58**, R1179 (1998).
29. Л.А. Булавин, К.О. Чалый, Вісник Київського університету. Серія "Фіз.-мат. науки" №1, 328 (2006).

Одержано 31.08.10

БАРОДИФУЗИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В НАНОМАСШТАБНЫХ ЖИДКОСТНЫХ СМЕСЯХ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

А.В. Чалый, Г.В. Храпийчук, Л.М. Черненко, К.А. Чалый, О.В. Зайцева

Резюме

В работе представлены результаты расчетов коэффициента диффузии и бародиффузионного отношения в зависимости от давления и плотности в окрестности критической точки жидких систем с пространственно ограниченной геометрией. Проанализировано критическое поведение этих кинетических свойств жидкостей в малых объемах в флуктуационной, динамической кроссоверной и регулярной областях. Учтены эффекты пространственной дисперсии в целях устранения нулевого значения коэффициента диффузии и бесконечного значения бародиффузионного отношения с приближением к критическому состоянию. Получены числовые оценки с использованием

экспериментальных данных и построены графики, которые иллюстрируют проведенные теоретические расчеты.

BARODIFFUSION PHENOMENA IN THE CRITICAL REGION OF NANOSCALE LIQUID MIXTURES

O.V. Chalyi¹, G.V. Khrapiichuk², L.M. Chernenko³, K.O. Chalyi¹, O.V. Zaitseva¹

¹O.O. Bogomolets National Medical University,
Chair of Medical and Biological Physics
(13, Shevchenko Blvd., Kyiv 01160, Ukraine),

²Taras Shevchenko National University of Kyiv,
Faculty of Physics
(2, Academician Glushkov Ave., Kyiv 03127, Ukraine;
e-mail: shlihta@ukr.net),

³O.O. Chuiko Institute of Surface Chemistry,
Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
(17, General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine)

S u m m a r y

The critical behavior of isobaric-isothermal compressibility, the diffusion and barodiffusion coefficients, and the barodiffusion ratio for two-component liquid mixtures with a confined geometry has been studied. To analyze the specific features of barodiffusion phenomena, the scaling hypothesis for spatially confined systems and the hypothesis of “complete scaling” have been applied. The influence of the lower crossover dimension and spatial dispersion effects on the characteristics of barodiffusion processes in nanoscale liquid mixtures in their critical region has been studied.