ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 2, № 4 (1998) с. 459–462

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 2, No. 4 (1998) p. 459–462

КРИТИЧНІ ЯВИЩА В ПРОСТОРОВО–ОБМЕЖЕНІЙ СИСТЕМІ З ПРЯМОЮ КОРЕЛЯЦІЙНОЮ ФУНКЦІЄЮ ҐАУСОВОГО ТИПУ. 1. ПАРНА КОРЕЛЯЦІЙНА ФУНКЦІЯ І ЗСУВ КРИТИЧНОЇ ТЕМПЕРАТУРИ

Л. В. Рибіна[1], О. В. Чалий[2]
[1] *Кафедра молекулярної фізики, Національний Київський університет імені Т. Шевченка, просп. Академіка Глушкова, 6, Київ, 252127, Україна*
[2] *Кафедра біофізики, Національний медичний університет України, бульв. Тараса Шевченка, 13, Київ, 252004, Україна*
(Отримано 5 березня 1998)

Досліджено специфіку критичних явищ у просторово обмежених рідких середовищах циліндричної геометрії. Було застосовано рівняння Орнштайна–Церніке. Пряму кореляційну функцію розглядали в певному модельному наближенні, яке дозволило послідовніше, ніж у всіх попередніх роботах, урахувати її близькосяжну дію. Знайдено зв'язок параметрів, що входять до прямої кореляційної функції, з термодинамічними характеристиками середовища. Визначено парну кореляційну функцію, що описує кореляційні властивості системи на малих віддалях та зсув критичної температури.

Ключові слова: пряма кореляційна функція, зсув критичної температури, масштабна теорія інваріянтности.

PACS number(s): 31.15.Gy, 05.70.Jk

Широке поширення в природі просторово обмежених систем різної геометрії зумовлює до них неослабний інтерес дослідників (див., наприклад, [1–4]). Особливу зацікавленість викликають фазові перетворення в просторово обмежених системах. Це пов'язане насамперед із специфікою перебігу цих явищ у порівнянні з аналогічними явищами в практично необмежених системах, лінійні розміри яких значно перевищують радіус кореляції флюктуацій параметра порядку. Друга, не менш важлива обставина, що зумовлює потребу вивчення цієї проблеми, є різноманітне практичне застосування фазових перетворень і критичних явищ у просторово обмежених системах у багатьох галузях науки й техніки. Наприклад, критичні явища в синаптичних щілинах, які безпосередньо зумовлюють життєво важливі процеси міжклітинної взаємодії; фазові перетворення типу змочування, які важливі для глибокого розуміння цілого ряду технічних проблем, зокрема збільшення віддачі нафтових пластів, тощо. Наша робота продовжує дослідження, розпочаті в [1, 2]. Як і раніше, ми будемо спиратися на підхід, що використовує один з фундаментальних результатів статистичної теорії конденсованих середовищ — точне інтеґральне рівняння Орнштайна–Церніке (ОЦ):

$$G_2(\mathbf{R}) = C(\mathbf{R}) + \bar{\rho}\int C(\mathbf{R}')G_2(\mathbf{R},\mathbf{R}')d(\mathbf{R}), \qquad (1)$$

яке пов'язує дві, узагалі кажучи, невідомі функції: парну кореляційну функцію (КФ) $G_2(\mathbf{R})$ та пряму кореляційну функцію (ПКФ) $C(\mathbf{R})$ у середовищі з середньою густиною $\bar{\rho}$. Один з послідовних методів отримання парної кореляційної функції $G_2(\mathbf{R})$ пов'язаний із розв'язком диференційного рівняння Орнштайна–Церніке:

$$(\Delta - \kappa^2)G_2(\mathbf{R}) = -\frac{C(\mathbf{R})}{C_2}, \qquad (2)$$

де

$$\kappa^2 = \frac{(1 - C_0)}{C_2};$$

$$C_0 = \bar{\rho}\int C(\mathbf{R})d\mathbf{R},$$

$$C_2 = \frac{1}{6}\bar{\rho}\int C(\mathbf{R})R^2 d\mathbf{R}$$

— нульовий і другий просторові моменти ПКФ ($\mathbf{R}$).

Рівняння (2) є наближеним, його отримання спирається на істотне припущення про короткосяжність ПКФ $C(\mathbf{R})$. Це припущення дозволяє використати доволі поширений прийом заміни $C(\mathbf{R})$ в (2) на дельта–функцію $\delta(\mathbf{R})$, що дає змогу надалі знайти КФ $G_2(\mathbf{R})$ як функцію Ґріна диференційного оператора Гельмгольца $(\Delta - \kappa^2)$.

На відміну від цього прийому в нашій роботі ми будемо шукати КФ $G_2(\mathbf{R})$ як розв'язок рівняння (2) для моделі, у якій ПКФ $C(\mathbf{R})$ має конкретний, а саме — ґаусовий вигляд, що описує властивості ПКФ послідовніше, ніж при використанні апроксимації $C(\mathbf{R})$ через дельта–функцію.

У запропонованій моделі з ПКФ ґаусового типу для рідини, що знаходиться в циліндрі малого радіуса поблизу критичного стану, будуть знайдені КФ $G_2(\mathbf{R})$ і зсув критичної температури.

I. ПАРНА КОРЕЛЯЦІЙНА ФУНКЦІЯ

Виберемо ПКФ $C(\mathbf{R})$ у вигляді

$$C(\mathbf{R}) = e^{-\alpha R^2}, \tag{3}$$

де α — параметр, що характеризує молекулярну взаємодію і має розмірність квадрата оберненої довжини, наприклад, обернено пропорційний квадратові амплітуди радіуса кореляції R_{c0}, тобто $\alpha = \alpha_0/R_{c0}^2$. Нехай далі однокомпонентна рідина знаходиться поблизу критичної точки і заповнює циліндричний зразок, що має радіус r_0 та необмежену довжину вздовж своєї оси: $0 \leq r \leq r_0, -\infty < z < \infty$. Задача пошуку кореляційної функції в цьому випадку зводиться до розв'язку диференційного рівняння

$$\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \kappa^2\right) G_2(r,z) = -\frac{e^{-\alpha_0 \frac{(r^2+z^2)}{R_{c0}^2}}}{C_2}$$

з однорідною (за припущенням) крайовою умовою $G_2 = 0$ при $r = r_0$. Використовуючи метод розділення змінних та методи теорії функції Ґріна, одержимо такий розв'язок цієї крайової задачі:

$$G_2(r,z) = \sum_{m=1}^{\infty} 2/J_0^{'2}(\mu_m)\frac{\alpha_0}{\bar{\rho}K^2 R_{c0}^4 \omega} e^{\frac{R_{c0}^2\kappa^2}{4\alpha_0}} J_0\left(\frac{\mu_m}{r_0}r\right) \tag{4}$$
$$\times\left(e^{-\omega z}\mathrm{erfc}\left(\frac{R_{c0}\omega}{2\sqrt{\alpha_0}} - \frac{\sqrt{\alpha_0}z}{R_{c0}}\right) + e^{\omega z}\mathrm{erfc}\left(\frac{R_{c0}\omega}{2\sqrt{\alpha_0}} + \frac{\sqrt{\alpha_0}z}{R_{c0}}\right)\right),$$

де $\omega^2 = \frac{\mu_m^2}{r_0^2} + \kappa^2$, $\tau = |T - T_c|/T_c$ — температурна змінна, $K = r_0/R_{c0}$ — геометричний фактор, що характеризує ступінь обмежености системи, $J_0(r)$ — функція Бесселя нульового порядку, μ_m — нулі функції Бесселя, що визначаються рівнянням $J(\mu_m) = 0$. Тут використано такі позначення інтеґралів імовірности:

$$\mathrm{erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_z^{\infty} e^{-t^2}dt = 1 - \mathrm{erf}(z),$$
$$\mathrm{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{z} e^{-t^2}dt = 1 - \mathrm{erfc}(z).$$

Внески наступних доданків у сумі (4) спадають із зростанням номера m нуля μ_m функції Бесселя. Так, при $\kappa^2\tau^{2\nu} \sim 10^{-2}$ та $z/r_0 \sim 1$ відношення між членами ряду мають порядок $a_2/a_1 \sim 10^{-4}$, $a_3/a_1 \sim 10^{-9}$. Це дає підставу обмежетися наближенням, що базується на врахуванні лише основного внеску в парну кореляційну функцію, а саме:

$$G_2(r,z) = 2/J_0^{'2}(\mu_1)\frac{\alpha_0}{\bar{\rho}K^2 R_{c0}^4 \omega} e^{\frac{R_{c0}^2\kappa^2}{4\alpha_0}} J_0\left(\frac{\mu_1}{r_0}r\right)\left(e^{-\omega z}\mathrm{erfc}\left(\frac{R_{c0}\omega}{2\sqrt{\alpha_0}} - \frac{\sqrt{\alpha_0}z}{R_{c0}}\right) + e^{\omega z}\mathrm{erfc}\left(\frac{R_{c0}\omega}{2\sqrt{\alpha_0}} + \frac{\sqrt{\alpha_0}z}{R_{c0}}\right)\right). \tag{5}$$

Ураховуючи асимптотику інтеґрала ймовірности $\mathrm{erf}(z)$ [5], легко знайти асимптотичний вираз для $G_2(r,z)$ при $z/r_0 \to \infty$:

$$G_2(r,z) \to 4/J_0^{'2}(\mu_1)\frac{\alpha_0}{\bar{\rho}K^2 R_{c0}^4 \omega} J_0\left(\frac{\mu_1}{r_0}r\right) \tag{6}$$
$$\times\left(e^{\frac{R_{c0}^2\kappa^2}{4\alpha_0}} e^{-\omega|z|} + 0.5\frac{e^{\frac{-\alpha_0 z^2}{R_{c0}^2}}}{\frac{R_{c0}\omega}{2\sqrt{\alpha_0}} + \frac{\sqrt{\alpha_0}|z|}{R_{c0}}}\right).$$

Порівнюючи цей вираз з тим, що був одержаний у роботі [1], можна зробити такі висновки: 1) уздовж напрямку обмежености системи, тобто вздовж радіуса циліндра, зберігається квазіперіодична поведінка; 2) виникнення другого доданка пов'язане зі специфікою задачі, що зумовлена явним виглядом ПКФ, оскільки перший доданок асимптотичного виразу з точністю до постійного множника збігається з попереднім результатом [1], який отримано при умові $C(r,z) = 0$.

II. ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ПАРАМЕТРА α_0

Конкретний вигляд ПКФ дає змогу відтворити температурну залежність параметра α_0 для необмежених систем у критичній області при заданих критичній густині $\rho_c(\infty)$ і критичній температурі $T_c(\infty)$. Відомо, що у випадку необмеженої системи безпосередньо в критичній точці спостерігають розбіжність ізотермічної стисливости речовини. Тоді в силу відомого зв'язку між ізотермічною стисливістю β_T і ПКФ $C(\mathbf{R})$, що дається інтеґралом

$$\frac{1}{\bar{\rho} k_B T \beta_T} = 1 - \bar{\rho} \int C(\mathbf{R}) d\mathbf{R}, \qquad (7)$$

та з урахуванням явного виразу (3) для ПКФ отримуємо таку формулу для безрозмірного параметра α_{c0} в критичній точці у необмеженому середовищі:

$$\alpha_{c0} = \left(\frac{\pi}{2}\bar{\rho}_c(\infty) R_{c0}^3\right)^{2/3}. \qquad (8)$$

Визначаючи величину амплітуди радіуса кореляції за формулою $R_{c0} = \sqrt[3]{\frac{M}{N_a \rho_c}}$, M — молярна маса, N_a — стала Авогадро, для чисельного значення параметра отримуємо $\alpha_{c0} = 1.35$. Ураховуючи конкретний вигляд просторових моментів ПКФ у необмеженому випадку

$$C_0(\infty) = \frac{\pi \bar{\rho} R_{c0}^3}{2\alpha_0^{3/2}}, \qquad (9)$$

$$C_2(\infty) = \frac{\pi \bar{\rho} R_{c0}^5}{8\alpha_0^{5/2}}, \qquad (10)$$

та зв'язок

$$\kappa_0^2 \tau^{2\nu} = \frac{1 - C_0(\infty)}{C_2(\infty)},$$

де κ_0 — обернена довжина амплітуди радіуса кореляції, легко одержати наступне співвідношення між τ та α_0

$$\tau^{2\nu} = 4\left(\frac{\alpha_0^{5/2}}{\alpha_{c0}^{3/2}} - \alpha_0\right). \qquad (11)$$

Розкладаючи праву частину (11) за величиною $\Delta\alpha_0/\alpha_{c0}$, де $\Delta\alpha_0 = \alpha_0 - \alpha_{c0}$, для температурної залежности параметра α_0 у критичній області маємо

$$\alpha_0 = \alpha_{c0} + \frac{1}{6}\left(\frac{T}{T_c} - 1\right)^{2\nu}. \qquad (12)$$

Перетворюючи вираз для нульового просторового моменту ПКФ (9), з урахуванням розкладу правої частини за величиною $\Delta\alpha_0/\alpha_{c0}$ для C_0 легко отримати співвідношення

$$C_0(\alpha_0) = \frac{\pi \bar{\rho} R_{c0}^3}{2\alpha_0^{3/2}} = C_0(\alpha_{c0})\left(1 - \frac{3}{2}\frac{\Delta\alpha_0}{\alpha_{c0}}\right),$$

або

$$C_0(\alpha_0) = 1 - \frac{3}{2}\frac{\Delta\alpha_0}{\alpha_{c0}},$$

де замість $C_0(\alpha_{c0})$ підставлено його значення в критичній точці, тобто одиницю. З іншого боку, справедливим є співвідношення (7) між нульовим моментом та ізотермічною стисливістю речовини. Це дає змогу записати рівність

$$\frac{1}{\bar{\rho} k_B T \beta_T} = \frac{3}{2}\frac{\Delta\alpha_0}{\alpha_{c0}}. \qquad (13)$$

Ураховуючи температурну залежність ізотермічної стисливости на критичній ізохорі ($\beta_T \sim \tau^{-\gamma}$) у випадку просторово необмежених систем із (12) і (13), маємо таке співвідношення між критичними індексами: $\gamma = 2\nu$. Цей результат збігається з передбаченням масштабної теорії [6] $(2 - \eta)\nu = \gamma$, оскільки при такій постановці задачі індекс аномальної розмірности парної кореляційної функції дорівнює нулеві ($\eta = 0$).

III. ЗСУВ КРИТИЧНОЇ ТЕМПЕРАТУРИ

Нову критичну температуру $T_c(K)$ можна визначити з умови виникнення далекосяжності парної кореляційної функції. Аналіз асимптотики (6) дає змогу сформулювати цю умову у вигляді

$$\frac{\mu_1^2}{r_0^2} + \kappa^2 = 0. \qquad (14)$$

Ураховуючи залежність

$$\kappa^2 = \frac{1 - C_0(K)}{C_2(K)}$$

та явний вигляд моментів ПКФ в обмеженій системі циліндричної геометрії для параметра κ^2, одержано рівність:

$$\frac{\kappa^2}{\kappa_0^2} = \frac{\tau^{2\nu} + 4\alpha_0 e^{-\alpha_0 K^2}}{1 - e^{-\alpha_0 K^2} - 2\alpha_0 K^2 e^{-\alpha_0 K^2}}, \qquad (15)$$

де зв'язок між τ і α_0 дає формула (11). Із співвідношення (15) з урахуванням умови (14) для нової критичної температури можна одержати вираз:

$$T_c(K) = T_c(\infty)\left(1 - \left(\frac{\mu_1^2}{K^2}\left(1 - e^{-\alpha_{c0}K^2} - 2\alpha_{c0}K^2 e^{-\alpha_{c0}K^2}\right) - 4\alpha_{c0}e^{-\alpha_{c0}K^2}\right)^{\frac{1}{2\nu}}\right). \quad (16)$$

У таблиці 1 наведено критичну температуру $T_c(K)$, що відповідає різним значенням геометричного фактора K, для $T_c(\infty) = 300$ K і критичного індексу $\nu = 0.63$. З таблиці 1 видно, що при $K = 10^4$ критична температура відрізняється від свого значення в необмеженому випадку лише в четвертому знаці після коми, тобто при радіусі циліндра $r_0 = 1$; для виявлення ефектів просторової обмежености через зсув критичної температури точність термостатування повинна дорівнювати 10^{-5}. Якщо ж величина геометричного фактора K стає порядку $10 \div 10^2$, то зсув критичної температури є досить великим ($T_c = 1$ K). Це теоретичні розрахунки знаходять своє експериментальне підтвердження в роботі Лутца зі співавторами [4].

Геометричний фактор, K	Критична температура, $T(K)$
10	268.9
20	289.6
30	294.6
50	297.6
100	299.2
125	299.4
150	299.6
200	299.7
300	299.85
500	299.93
1000	299.97
1500	299.98
10^4	299.9994

Таблиця 1. Критична температура при різних значеннях геометричного фактора і $T_c(\infty) = 300$ K.

[1] A. V. Chalyi, J. Mol. Liquids **58**, 179 (1993).

[2] Л. В. Булавін, К. О. Чалий, О. В. Чалий, Укр. фіз. журн. **40**, 809 (1995).

[3] В. Я. Антонченко, *Макроскопическая теория воды в парах мембран* (Наукова думка, Київ, 1983).

[4] H. Lutz, J. D. Gunton et al., Solid State Commun. **15**, 1075 (1974).

[5] *Справочник по специальным функциям*, под ред. М. Абрамовица и И. Стигана (Наука, Москва, 1979).

[6] А. З. Паташинский, В. Л. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов* (Наука, Москва, 1982).

CRITICAL PHENOMENA IN FINITE–SIZE SYSTEM WITH GAUSSIAN DIRECT CORRELATION FUNCTION. 1. PAIR CORRELATION FUNCTION AND SHIFT OF CRITICAL TEMPERATURE

L. V. Rybina[1], A. V. Chaly[2]

[1] *Chair of Molecular Physics, Taras Shevchenko Kyiv National University,*
6 Academician Hlushkov Av., Kyiv, UA–252127, Ukraine

[2] *Chair of Biophysics, Ukrainian National Medical University,*
13 Shevchenko Bul., Kyiv, UA–252004, Ukraine

The subject of the present paper is investigation of the peculiarities of critical phenomena in finite–size cylindrical liquid systems on the base of the Ornstein–Zernike equation. A direct correlation function was considered in an approximation of the Gaussian type. The relationship between parameters included in direct correlation function and thermodynamic characteristics of the medium were found. Pair correlation function describing correlation features of a system at short distances and shift of critical temperature were defined.