

ВПЛИВ ОБМЕЖУВАЛЬНОЇ ПОВЕРХНІ НА АНІЗОТРОПНІ ВЛАСТИВОСТІ РІДКОЇ СИСТЕМИ В ОКОЛІ КРИТИЧНОГО СТАНУ

О. М. Васильєв¹, О. В. Чалий²

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
фізичний факультет, кафедра теоретичної фізики
просп. Глущкова, 6, Київ, 03022, Україна

²Національний медичний університет імені акад. О. О. Богомольця,
кафедра медичної та біологічної фізики,
бульвар Шевченка, 13, Київ, 01601, Україна

(Отримано 16 березня 2001 р.; в остаточному вигляді — 20 серпня 2001 р.)

У праці розглянуто вплив обмежувальної поверхні на кореляційні властивості рідкої системи, що перебуває в околі критичного стану. З цією метою досліджено рідку систему з розміщеною в ній нескінченою гідрофобною площинами. Таке порушення симетрії порівняно з просторово необмеженою системою приводить до анізотропії кореляційних властивостей, передусім кореляційних функцій. У наближенні плавної неоднорідності отримано формули для парної кореляційної функції системи та вивчено вплив анізотропії, зумовленої наявністю поверхні, на характер критичних аномалій. На основі отриманих результатів проаналізовано можливості застосування ізотропних наближень для кореляційних функцій при дослідженні просторово обмежених систем.

Ключові слова: кореляційна функція, критична температура, радіус кореляції, рівняння Орнштайна–Церніке.

PACS number(s): 05.70.Fh, 05.70.Jk

I. ВСТУП

Послідовне дослідження критичних явищ у рідких системах вимагає врахування наявності просторових обмежень. Назагал під просторово обмеженими системами розуміють системи зі скінченими розмірами, причому ефекти просторової обмеженості виявляються найсуттєвішими в тих випадках, коли лінійні розміри системи стають порівняними або меншими за радіус кореляції. Як відомо, критичний стан речовини характеризується аномальною взаємодією флюктуацій густини, що відповідає значному зростанню радіуса кореляції [1,2]. Тому в околі критичного стану наявність обмежувальних чинників дуже часто є визначальною. Дослідженю цієї проблеми присвячена низка праць [3–6]. При цьому, як правило, наявність просторового обмеження враховують за рахунок обмеження ділянки інтегрування та вибору конкретних граничних умов при розв'язанні відповідних рівнянь математичної фізики [6]. Інший підхід базується на інтерпретації обмеженої системи як такої, що перебуває в зовнішньому полі [7–12]. Оскільки відомо, що зовнішнє поле приводить до анізотропії системи в критичній ділянці [13], то цілком природно виникає питання: за яких умов просторово обмежену систему можна вважати ізотропною і чи анізотропія, спричинена просторовим обмеженням, фізично еквівалентна анізотропії, що викликана зовнішнім полем (наприклад, гравітаційним)?

Щоб з'ясувати це питання, розглянемо рідку систему з розміщеною в ній нескінченою гідрофобною

площиною. Порівняно з попередніми працями (див., наприклад, [3,6]), тут система, що розглядається, має не тільки іншу просторову симетрію, але з фізичної точки зору є просторово необмеженою. При аналізі просторово обмежених систем слід мати на увазі два фактори: з одного боку, скінченість ділянки взаємодії флюктуацій, яка визначається розмірами системи, а з іншого боку, враховувати взаємодію рідини з обмежувальними поверхнями. Для просторово обмежених систем дію цих чинників не завжди просто відокремити. Тому наявність тільки однієї обмежувальної стінки (а не, скажімо, двох) принципово змінює ситуацію й дозволяє розглядати безпосередньо взаємодію зі стінкою. Останнє є принциповим при вивчені анізотропних властивостей рідини в критичній ділянці. Слід також зазначити, що з практичного погляду описана ситуація досить поширена й може бути реалізована в експерименті.

II. КОРЕЛЯЦІЙНІ ФУНКЦІЇ

Для знаходження парної кореляційної функції такої системи скористаймося інтегральним рівнянням Орнштайна–Церніке (ОЦ) в такому вигляді:

$$G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \int \rho(\mathbf{r}_3)C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3)G_2(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_3, \quad (1)$$

де $G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ — парна та $C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ — пряма кореляційні функції відповідно, $\rho(\mathbf{r})$ — локальна густина. У загальному випадку кореляційні функції залежать від двох аргументів, однак для ізотропної просторово необмеженої системи така залежність значно спрощується. Зокрема, кореляційні функції залежатимуть тільки від відстані між точками кореляції, що дозволяє звести рівняння (1) до диференційного, з якого, в свою чергу, можна отримати асимптотичні вирази для парної кореляційної функції [14,15].

Координати виберемо так, щоб вісь z була перпендикулярно до розглядуваної площини. Зрозуміло, що така система, в принципі, не є ізотропною. Однак, якщо розглядати кореляції щодо точки, яка знаходитья на значній відстані L від площини, систему можна вважати однорідною. Таке припущення відповідає наближенню плавної неоднорідності, що проаналізовано й розвинено в працях [16–19]. За таких умов маємо $G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = G_2(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ і $C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$. Слід зауважити, що кореляційні функції в цьому випадку все ж таки залежать від напрямку. Інтегральне рівняння ОЦ матиме вигляд:

$$G_2(\mathbf{r}) = C(\mathbf{r}) + \langle \rho \rangle \int C(\mathbf{r}_1) G_2(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1, \quad (2)$$

де $\langle \rho \rangle$ — середня густина. Ураховуючи те, що пряма кореляційна функція дуже швидко спадає зі збільшенням аргументу, парні кореляційні функції в інтервалі можна розкласти в ряд Тейлора в ділянці локалізації прямої кореляційної функції. Для ізотропних систем при цьому, як правило, використовують так зване наближення парних моментів для прямої кореляційної функції [3,6]. Для анізотропних систем слід узяти до уваги ще й непарні моменти [13]. З урахуванням симетрії системи приходимо до диференційного рівняння:

$$\begin{aligned} \Delta G_2(\rho, z) - \frac{C_1}{C_2} \frac{\partial G_2(\rho, z)}{\partial z} \\ - \kappa^2 G_2(\rho, z) = -\frac{C(\rho, z)}{C_2}, \end{aligned} \quad (3)$$

де введено позначення $\kappa^2 = (1 - C_0)/C_2$ і просторові моменти прямої кореляційної функції відповідно $C_0 = \langle \rho \rangle \int C(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$, $C_1 = \langle \rho \rangle \int C(\mathbf{r}) z d\mathbf{r}$ і $C_2 = 1/6 \langle \rho \rangle \int C(\mathbf{r}) r^2 d\mathbf{r}$. У рівнянні (3) зручно зробити заміну

$$G_2(\mathbf{r}) = \exp(\xi z) g(r), \quad (4)$$

$$C(\mathbf{r}) = \exp(\xi z) f(r), \quad (5)$$

де позначено $\xi = C_1/2C_2$. Тоді для введених вище функцій маємо:

$$\Delta g(\rho, z) - (\kappa^2 + \xi^2) g(\rho, z) = -\frac{f(\rho, z)}{C_2}. \quad (6)$$

Граничні умови природно взяти у вигляді ($-L < z < \infty$):

$$g(\rho, z = -L) = g(\rho, z = \infty) = 0. \quad (7)$$

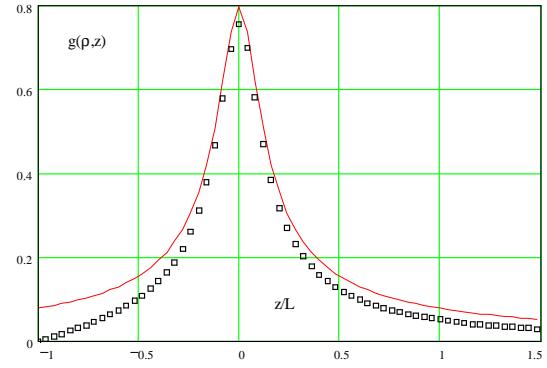


Рис. 1. Парні кореляційні функції (у відносних одиницях). Лінія — для просторово необмеженої системи, квадрати — для системи з площиною.

Щоб задовольнити граничні умови при $z = -L$, треба на поверхні, шукатимемо розв'язки у вигляді

$$g(\rho, z) = \int_0^\infty g(\rho, k) \sin(k(z + L)) dk. \quad (8)$$

У нульовому наближенні візьмімо пряму кореляційну функцію у вигляді [15]:

$$f(\mathbf{r}) = \frac{C_0 \delta(\mathbf{r})}{\langle \rho \rangle}. \quad (9)$$

Використовуючи те, що

$$\delta(z) = \int_0^\infty \sin(kL) \sin(k(z + L)) dk, \quad (10)$$

після перетворення Фур'є в площині, перпендикулярній осі z , отримуємо:

$$(q^2 + k^2 + \kappa^2 + \xi^2) g(q, k) = \frac{C_0 \sin(kL)}{\langle \rho \rangle C_2}. \quad (11)$$

Маємо, таким чином:

$$g(q, k) = \frac{C_0 \sin(kL)}{\langle \rho \rangle C_2 (q^2 + k^2 + \kappa^2 + \xi^2)}. \quad (12)$$

Після інтегрування одержуємо вираз для ізотропної частини парної кореляційної функції:

$$\begin{aligned} g(\rho, z) &= \frac{C_0}{2\pi\langle\rho\rangle C_2} \int_0^\infty K_0(\rho\sqrt{\kappa_*^2 + k^2}) \sin(kL) dk \\ &= \frac{C_0}{4\pi\langle\rho\rangle C_2} \left(\frac{\exp(-\kappa_*\sqrt{\rho^2 + z^2})}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} \right. \\ &\quad \left. - \frac{\exp(-\kappa_*\sqrt{\rho^2 + (z + 2L)^2})}{\sqrt{\rho^2 + (z + 2L)^2}} \right), \end{aligned} \quad (13)$$

де позначено $\kappa_*^2 = \kappa^2 + \xi^2$. Цей вираз задовільняє всій граничній умові, коли $L \rightarrow \infty$, переходить у добре відомий вираз ОЦ для парної кореляційної функції просторово необмеженої системи [20,21]:

$$G_2(r) = \frac{C_0 \exp(-\kappa r)}{4\pi\langle\rho\rangle C_2 r}. \quad (14)$$

На рис. 1 показано графік залежності кореляційної функції досліджуваної системи (згідно з формулою (13)) та просторово необмеженої рідкої системи (згідно з формулою (14) в наближенні ОЦ) в критичній точці об'ємної фази ($\kappa = 0$) при значенні $\rho = 0.1$ нм та $L = 10$ нм. Видно, що різниця між цими функціями незначна навіть біля обмежувальної поверхні. На рис. 2 показано відхилення відношення парної кореляційної функції до її ізотропної частини (тобто величина $\exp(\xi z) - 1$), а також залежність парної кореляційної функції від відстані при значенні вектора анізотропії $\xi L = 0.01$.

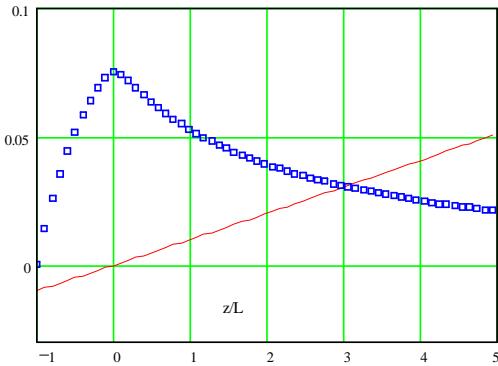


Рис. 2. Парні кореляційні функції. Лінією показано графік для величини $(\exp(\xi z) - 1)$, квадратами — для знерозміреної функції $G_2(r) \cdot r$.

III. ЕФЕКТИВНЕ ПОЛЕ

Неізотропність виразу для парної кореляційної функції виникає за рахунок експоненціального множника у виразі (4) і характеризується параметром ξ , який своєю чергою залежить від L . На основі визначення параметра ξ та врахування симетрії системи цю залежність можна записати так:

$$\xi = \frac{C_1}{2C_2} = \frac{\langle\rho\rangle}{2C_2} \cdot \int_0^\infty d\rho \int_0^{2\pi} d\phi \int_L^\infty dz f(\rho, z) z \rho. \quad (15)$$

При цьому у формулі (15) в інтегралі використано ізотропну частину прямої кореляційної функції, що, безумовно, є припущенням. Однак за умови, що анізотропія є слабкою, воно не має впливати на якісний результат. Використаємо результати праць [15,22], де було отримано вираз для прямої кореляційної функції методом послідовних ітерацій у вигляді:

$$f(r) = \frac{C_0 \exp(-\alpha r)}{4\pi\langle\rho\rangle C_2 r}, \quad (16)$$

де параметр $\alpha = \sqrt{\kappa^2 + C_0/C_2} = 1/\sqrt{C_2}$ — обернена величина до дебайської довжини загасання [23]. Виконуючи інтегрування в (15), отримуємо для параметра анізотропії:

$$\xi = \frac{C_0 \exp(-L/\sqrt{C_2})}{4\sqrt{C_2}} (1 + L/\sqrt{C_2}). \quad (17)$$

Звідси нескладно одержати умову, яка визначатиме, коли можна нехтувати наявністю поверхні. Зокрема, це можна робити на відстанях

$$L \gg \sqrt{C_2}. \quad (18)$$

Параметр $\sqrt{C_2}$ є величиною порядку амплітуди радіуса міжмолекулярної взаємодії, тому анізотропними ефектами можна нехтувати навіть при розгляді просторово обмежених систем за умови, що їхні лінійні розміри задовільняють умову (18), що й було, в принципі, використано в працях [15,22].

Оцінка параметра ξ для системи з геометрією плоского паралельного прошарку товщини $2h$, що може бути виконана за даними праці [15], дає вираз

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{\alpha C_0 \exp(-\alpha h)}{4} [(\alpha L - 2\alpha h - 1) \exp(\alpha(L-h)) \\ &\quad + (1 + \alpha L) \exp(\alpha(h-L))]. \end{aligned} \quad (19)$$

На рис. 3 показано залежність параметра ξ для зазначених вище систем (згідно з формулами (17) та (19)) при значенні $h = 10$ нм і дебайській довжині загасання 1 нм. На інтервалі значень L від 0 до h обидва графіки, як це видно, фактично збігаються.

На відміну від однорідного поля, параметр ξ для досліджуваної системи залежить від L . Якщо однорідність системи характеризувати похідною $d\xi(L)/dL$, то при значенні $L = \sqrt{C_2}$ абсолютне значення цієї похідної буде найбільшим. Тобто на дебайській довжині загасання від поверхні неоднорідність системи максимальна. Тому саме на відстанях від поверхні порядку дебайської довжини загасання

можна очікувати специфічних ефектів. Однак, як цього можна сподіватися, експериментальна реалізація цієї ідеї є проблематичною через об'єктивну технічну складність і той факт, що реальні системи перебувають під дією ґравітаційного поля. Застосовані методики дослідження мають “реагувати” насамперед на неоднорідність поля. Щікаво, що при $L = 0$, тобто на поверхні, за таких граничних умов похідна $d\xi(L)/dL = 0$.

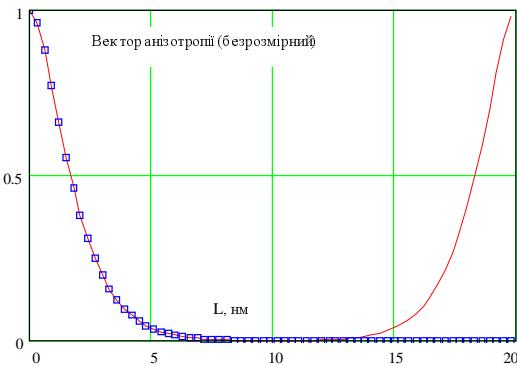


Рис. 3. Залежність параметра анізотропії ξ від відстані до стінки. Лінією показано графік для системи з геометрією плоского паралельного прошарку, квадратами — для напівобмеженої системи.

IV. КРИТИЧНА ТЕМПЕРАТУРА

Водночас наявність поверхні приводить до розмітості фазового переходу. Згідно з [24, 25] параметр κ залежить від температури в околі критичного стану так:

$$\kappa(\tau)^2 = \kappa_0^2 \tau^{2\nu}, \quad (20)$$

де $\tau = (T - T_c)/T_c$ — відхилення температури T від критичного значення T_c , κ_0 — обернена амплітуда радіуса кореляції, ν — критичний індекс. Стосовно чисельного значення критичного індексу ν можна зробити такі зауваження. Досить поширенна думка, що наближення ОЦ, яке використане в цій праці, приводить до “класичних” значень критичних індексів. Підґрунттям для цього є той відомий факт, що критичний індекс аномальної розмірності η для парної кореляційної функції дорівнює нульові в наближенні ОЦ. Однак це, строго кажучи, не означає, що всі інші критичні індекси мають бути “класичними”, тобто $\alpha = 0$, $\beta = 1/2$, $\delta = 3$, $\nu = 1/2$ і так далі. Дійсно, відмінне від нуля значення критичного індексу η виникає тільки в другому порядку за $\epsilon = 4 - d$, де d — просторова вимірність. Тому наближення ОЦ залишається правильним не тільки в нульовому порядку

за ϵ , тобто в теорії самоузгодженого поля Ландау, але й у першому порядку за ϵ . Іншими словами, для тривимірних систем зі скалярним параметром порядку, що описуються наближенням ОЦ, критичні індекси приймають такі значення: $\alpha = 1/6$, $\beta = 1/3$, $\gamma = 7/6$, $\delta = 4$, $\nu = 7/12$, $\eta = 0$. У зв'язку із зазначенім вільмімо для критичного індексу $\nu = 7/12$.

На підставі того, що критична поведінка для цієї системи визначається параметром κ_* , який пов'язаний з κ та ξ , згідно з уведеним раніше позначенням, маємо зсув критичної температури:

$$\Delta T = T_c - T_* = T_c (\xi / \kappa_0)^{1/\nu} = T_c \left(\frac{C_0 \exp(-L/\sqrt{C_2})}{4\sqrt{C_2}\kappa_0} \left(1 + \frac{L}{\sqrt{C_2}}\right) \right)^{1/\nu}. \quad (21)$$

Зсуви температури можуть бути значними тільки в приповерхневих прошарках. Зокрема при $T_c = 300$ К, $\sqrt{C_2} = 1$ нм і $\kappa_0^{-1} = 1$ нм на відстанях $L = 5$ нм, тобто близько 5 амплітуд радіуса кореляції, зсув складає близько 0.1 К, що досить суттєво. Однак уже на відстанях близько 10 амплітуд радіуса кореляції такий зсув, розрахований за формулою (21), має порядок $6 \cdot 10^{-5}$ К, тобто значно менший. Порівнюючи цей результат з даними праць [3–6, 15–19, 26], де досліджували критичні явища в просторово обмежених системах (зокрема зміну критичної температури), маємо зазначити, що в таких системах залежність зсувів від розмірів системи значно сильніша. Проте треба мати на увазі, що при наближенні до обмежувальної поверхні існує залежність критичної температури від відстані до стінки. Це подібно до ситуації з гідростатичним ефектом, однак у цьому разі ефективне зовнішнє поле не однорідне.

ВИСНОВКИ

Таким чином, наявність просторового обмеження приводить до порушення ізотропності рідкої системи. На малих відстанях від поверхні вплив останньої можна розглядати як ефективне поле, що викликає анізотропію кореляційних властивостей системи. Анізотропія в таких випадках суттєва на маліх відстанях від поверхні — близько декількох амплітуд міжмолекулярної взаємодії. На більших відстанях систему можна розглядати як ізотропну.

Ефект зміни критичної температури, зумовленої впливом поверхні, значно слабший порівнянно із системами, обмеженими в декількох напрямках.

Слід зазначити, що в цьому підході важливим є той факт, що граничні умови обирали нульовими, тобто розглядали цілком конкретний тип взаємодії рідини зі стінкою. Логічно припустити, що вибір інших граничних умов може привести до підсилення (чи послаблення) досліджуваних ефектів анізотропії.

- [1] Ш. Ма, *Современная теория критических явлений* (Мир, Москва, 1980).
- [2] И. Р. Юхновский, *Фазовые переходы второго рода. Метод коллективных переменных* (Наукова думка, Киев, 1985).
- [3] A. V. Chalyi, J. Mol. Liquids, **58**, 179 (1993).
- [4] Л. Г. Гречко, А. В. Чалый, Л. М. Черненко, Поверхность, **12**, 22 (1990).
- [5] В. П. Воронов, В. М. Булейко, Журн. экспр. теор. физ., **113**, 3, 1071 (1998).
- [6] A. V. Chalyi, L. M. Chernenko In book: *Dynamical Phenomena at Interfaces, Surfaces and Membranes*. (Nova Science Publishers, New York, 1993).
- [7] J. V. Macher, W. I. Goldburg, D. W. Pohl, M. Lanz, Phys. Rev. Lett. **53**, 60 (1984).
- [8] S. B. Dierker, P. Wiltzius, Phys. Rev. Lett. **58**, 1865 (1987).
- [9] M. C. Goh, W. I. Goldburg, C. M. Knobler, Phys. Rev. Lett. **58**, 1008 (1987).
- [10] P. Wiltzius, S. B. Dierker, B. S. Dennis, Phys. Rev. Lett. **62**, 804 (1989).
- [11] A. P. Y. Wong, M. H. W. Chan, Phys. Rev. Lett. **65**, 2567 (1990).
- [12] A. P. Y. Wong, S. B. Kim, W. I. Goldburg, M. H. W. Chan, Phys. Rev. Lett. **70**, 954 (1993).
- [13] А. В. Чалый, Л. М. Черненко, Физ. жидк. сост. **3**, 76 (1975).
- [14] А. Мюнстер, *Теория флуктуаций. Сб. Термодинамика необратимых процессов* (ИИЛ, Москва, 1962).
- [15] О. М. Васильев, О. В. Чалий, Укр. фіз. журн. **5**, 572 (1998).
- [16] И. А. Фахретдинов, А. В. Чалый, Журн. физ. химии **50**, 9, 2199 (1976).
- [17] И. А. Фахретдинов, О. В. Чалый, Укр. фіз. журн. **20**, 5, 804 (1975).
- [18] И. А. Фахретдинов, А. В. Чалый, Л. М. Черненко, Поверхность **1**, 118 (1998).
- [19] И. А. Фахретдинов, А. В. Чалый, Л. М. Черненко, Поверхность **7**, 118 (1998).
- [20] К. Крокстон, *Физика жидкого состояния*, (Мир, Москва, 1978).
- [21] Г. Стенли, *Фазовые переходы и критические явления* (Мир, Москва, 1973).
- [22] A. V. Chalyi, K. A. Chalyi, L. M. Chernenko, A. N. Vasil'ev, Cond. Matter Phys. **3**, 2(22), 335 (2000).
- [23] Р. Балеску, *Равновесная и неравновесная статистическая механика* (Мир, Москва, 1978).
- [24] А. З. Паташинский, В. Л. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов* (Наука, Москва, 1982).
- [25] М. А. Анисимов, *Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах* (Наука, Москва, 1987).
- [26] О. М. Васильев, О. В. Чалий, Журн. фіз. досл. **4**, 149 (2000).

THE INFLUENCE OF THE RESTRICTING SURFACE ON THE ANISOTROPIC PROPERTIES OF THE LIQUID SYSTEM AT THE CLOSE REGION OF THE CRITICAL STATE

A. N. Vasil'ev¹, A. V. Chalyi²

¹ Taras Shevchenko Kyiv University, Department of Theoretical Physics
6 Glushkov Prospect, Kyiv, UA-03022, Ukraine

² Department of Physics, O. O. Bogomolets National Medical University
13 Shevchenko Blvd., Kyiv, UA-01601, Ukraine

Influence of the hydrophobe surface on the correlative properties of the liquid system at the close vicinity of the critical point is considered. For the liquid system with the restricting plane it is shown that anisotropic properties could be studied by means of slow-inhomogeneity approximation. For such a system the pair correlation function is found. The results received have been analyzed in respect to a further investigation of finite-size systems.