ЖУРНАЛ ФIЗИЧНИХ ДОСЛIДЖЕНЬ
т. 5, № 2 (2001) с. 121–125

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 5, No. 2 (2001) p. 121–125

ВПЛИВ ОБМЕЖУВАЛЬНОЇ ПОВЕРХНI НА АНIЗОТРОПНI ВЛАСТИВОСТI РIДКОЇ СИСТЕМИ В ОКОЛI КРИТИЧНОГО СТАНУ

О. М. Васильєв[1], О. В. Чалий[2]
[1] *Київський нацiональний унiверситет iменi Тараса Шевченка, фiзичний факультет, кафедра теоретичної фiзики просп. Глушкова, 6, Київ, 03022, Україна*
[2] *Нацiональний медичний унiверситет iменi акад. О. О. Богомольця, кафедра медичної та бiологiчної фiзики, бульвар Шевченка, 13, Київ, 01601, Україна*

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

У працi розглянуто вплив обмежувальної поверхнi на кореляцiйнi властивостi рiдкої системи, що перебуває в околi критичного стану. З цiєю метою дослiджено рiдку систему з розмiщеною в нiй нескiнченою гiдрофобною площиною. Таке порушення симетрiї порiвняно з просторово необмеженою системою приводить до анiзотропiї кореляцiйних властивостей, передусiм кореляцiйних функцiй. У наближеннi плавної неоднорiдности отримано формули для парної кореляцiйної функцiї системи та вивчено вплив анiзотропiї, зумовленої наявнiстю поверхнi, на характер критичних аномалiй. На основi отриманих результатiв проаналiзовано можливостi застосування iзотропних наближень для кореляцiйних функцiй при дослiдженнi просторово обмежених систем.

Ключовi слова: кореляцiйна функцiя, критична температура, радiус кореляцiї, рiвняння Орнштайна–Цернiке.

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

I. ВСТУП

Послiдовне дослiдження критичних явищ у рiдких системах вимагає врахування наявности просторових обмежень. Назагал пiд просторово обмеженими системами розумiють системи зi скiнченними розмiрами, причому ефекти просторової обмеженостi виявляються найсуттєвiшими в тих випадках, коли лiнiйнi розмiри системи стають порiвняними або меншими за радiус кореляцiї. Як вiдомо, критичний стан речовини характеризується аномальною взаємодiєю флуктуацiй густини, що вiдповiдає значному зростанню радiуса кореляцiї [1,2]. Тому в околi критичного стану наявнiсть обмежувальних чинникiв дуже часто є визначальною. Дослiдженню цiєї проблеми присвячена низка праць [3–6]. При цьому, як правило, наявнiсть просторового обмеження враховують за рахунок обмеження дiлянки iнтеґрування та вибору конкретних граничних умов при розв'язаннi вiдповiдних рiвнянь математичної фiзики [6]. Iнший пiдхiд базується на iнтерпретацiї обмеженої системи як такої, що перебуває в зовнiшньому полi [7–12]. Оскiльки вiдомо, що зовнiшнє поле приводить до анiзотропiї системи в критичнiй дiлянцi [13], то цiлком природно виникає питання: за яких умов просторово обмежену систему можна вважати iзотропною i чи анiзотропiя, спричинена просторовим обмеженням, фiзично еквiвалентна анiзотропiї, що викликана зовнiшнiм полем (наприклад, ґравiтацiйним)?

Щоб з'ясувати це питання, розгляньмо рiдку систему з розмiщеною в нiй нескiнченою гiдрофобною площиною. Порiвняно з попереднiми працями (див., наприклад, [3,6]), тут система, що розглядається, має не тiльки iншу просторову симетрiю, але з фiзичної точки зору є просторово необмеженою. При аналiзi просторово обмежених систем слiд мати на увазi два фактори: з одного боку, скiнченiсть дiлянки взаємодiї флуктуацiй, яка визначається розмiрами системи, а з iншого боку, враховувати взаємодiю рiдини з обмежувальними поверхнями. Для просторово обмежених систем дiю цих чинникiв не завжди просто вiдокремити. Тому наявнiсть тiльки однiєї обмежувальної стiнки (а не, скажiмо, двох) принципово змiнює ситуацiю й дозволяє розглядати безпосередньо взаємодiю зi стiнкою. Останнє є принциповим при вивченнi анiзотропних властивостей рiдини в критичнiй дiлянцi. Слiд також зазначити, що з практичного погляду описана ситуацiя досить поширена й може бути реалiзована в експериментi.

II. КОРЕЛЯЦIЙНI ФУНКЦIЇ

Для знаходження парної кореляцiйної функцiї такої системи скористаймося iнтеґральним рiвнянням Орнштайна–Цернiке (ОЦ) в такому виглядi:

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

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 арґументів, 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 виберімо так, щоб вісь z була перпендикулярною до розглядуваної площини. Зрозуміло, що така система, в принципі, не є ізотропною. Однак, якщо розглядати кореляції щодо точки, яка знаходиться на значній відстані L від площини, систему можна вважати однорідною. Таке припущення відповідає наближенню плавної неоднорідности, 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. Інтеґральне рівняння ОЦ матиме вигляд:

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

де $\langle\rho\rangle$ — середня густина. Ураховуючи те, що пряма кореляційна функція дуже швидко спадає зі збільшенням арґументу, парні кореляційні функції в інтеґралі 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:

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

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

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

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

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

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

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

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

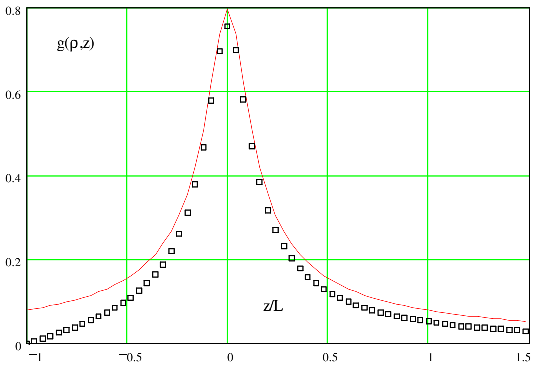

Рис. 1. Парні кореляційні функції (у відносних одиницях). Лінія — для просторово необмеженої системи, квадрати — для системи з площиною.

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

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

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

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

Використовуючи те, що

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

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

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

Маємо, таким чином:

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

Після інтеґрування одержуємо вираз для ізотропної частини парної кореляційної функції:

$$g(\rho,z)=\frac{C_0}{2\pi\langle\rho\rangle C_2}\int_0^\infty K_0(\rho\sqrt{\kappa_*^2+k^2})\sin(kL)dk$$
$$=\frac{C_0}{4\pi\langle\rho\rangle C_2}(\frac{\exp(-\kappa_*\sqrt{\rho^2+z^2})}{\sqrt{\rho^2+z^2}}$$
$$-\frac{\exp(-\kappa_*\sqrt{\rho^2+(z+2L)^2})}{\sqrt{\rho^2+(z+2L)^2}}), \qquad (13)$$

де позначено $\kappa_*^2=\kappa^2+\xi^2$. Цей вираз задовольняє всі граничні умови, коли $L\to\infty$, переходить у добре відомий вираз ОЦ для парної кореляційної функції просторово необмеженої системи [20,21]:

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

На рис. 1 показано графік залежности 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 $\xi L=0.01$.

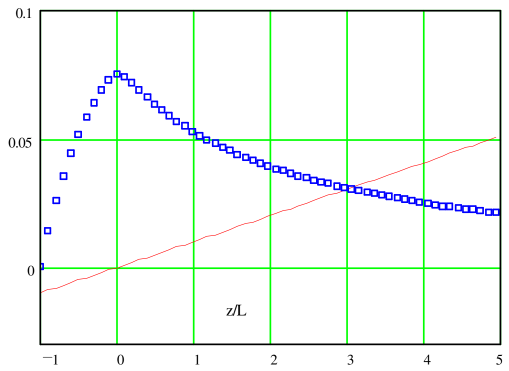

Рис. 2. Парні кореляційні функції. Лінією показано графік для величини $(\exp(\xi z)-1)$, квадратами — для знерозміреної функції $G_2(r)\cdot r$.

III. ЕФЕКТИВНЕ ПОЛЕ

Неізотропність виразу для парної кореляційної функції виникає за рахунок експоненційного 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:

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

При цьому у формулі (15) в інтеґралі 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:

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

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

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

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

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

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 задовольняють 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

$$\xi=\frac{\alpha C_0\exp(-\alpha h)}{4}[(\alpha L-2\alpha h-1)\exp(\alpha(L-h))$$
$$+(1+\alpha L)\exp(\alpha(h-L))]. \qquad (19)$$

На рис. 3 показано залежність параметра ξ для зазначених вище систем (згідно з формулами (17) та (19)) при значенні $h=10$ нм і дебаївській 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 дебаївській довжині загасання від поверхні неоднорідність системи максимальна. Тому саме на відстанях від поверхні порядку дебаївської 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 "реаґувати" насамперед на неоднорідність поля. Цікаво, що при $L = 0$, тобто на поверхні, за таких граничних умов похідна $d\xi(L)/dL = 0$.

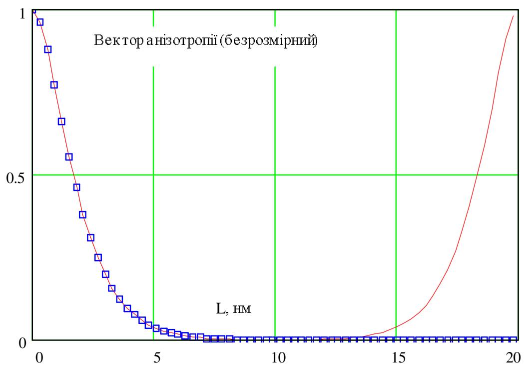

Рис. 3. Залежність параметра анізотропії ξ від відстані до стінки. Лінією показано графік для системи з геометрією плоского паралельного прошарку, квадратами — для напівобмеженої системи.

IV. КРИТИЧНА ТЕМПЕРАТУРА

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

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

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 поширена думка, що наближення ОЦ, яке використане в цій праці, приводить до "класичних" значень критичних індексів. Підґрунтям для цього є той відомий факт, що критичний індекс аномальної розмірности η для парної кореляційної функції дорівнює нулеві 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 зазначеним візьмімо 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:

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

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 ізотропности 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 малих 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. эксп. 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. Васильєв, О. В. Чалий, Укр. фіз. журн. **5**, 572 (1998).
[16] И. А. Фахретдинов, А. В. Чалый, Журн. физ. химии **50**, 9, 2199 (1976).
[17] І. А. Фахретдинов, О. В. Чалий, Укр. физ. 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. Васильєв, 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'ev[1], A. V. Chalyi[2]
[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-inhomogenity 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.