ВПЛИВ ГРАНИЧНИХ УМОВ НА ХАРАКТЕР КРИТИЧНОЇ ПОВЕДІНКИ БАГАТОКОМПОНЕНТНОЇ ПРОСТОРОВО ОБМЕЖЕНОЇ РІДКОЇ СИСТЕМИ

О. М. Васильєв
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
фізичний факультет, кафедра теоретичної фізики,
просп. Глушкова, 6, Київ, 03022, Україна

(Отримано 5 червня 2003 р.; в остаточному вигляді — 10 вересня 2003 р.)

Розглянуто просторово обмежену багатокомпонентну рідку систему з геометрією плоского паралельного прошарку. Критичні явища в цій системі досліджено з урахуванням взаємодії системи з поверхнею. У межах певних припущень, а зокрема про однотипний та короткодіючий характер локальної взаємодії компонентів речовини між собою та обмежуючою поверхнею, знайдено парні кореляційні функції флюктуацій густини компонентів, а також зсув критичних параметрів та індексів просторово обмеженої системи в порівнянні з просторово необмеженою. Показано, що граничні умови кардинальним чином впливають на значення зсувів критичних параметрів та індексів. Зроблено висновки стосовно врахування відповідних ефектів під час проведення експерименту.

Ключові слова: багатокомпонентна рідина, просторово обмежена система, критичний стан, кореляційна функція.

PACS number(s): 05.70.Fh, 05.70.Jk, 64.60.Fr, 68.35.Rh

I. ВСТУП

Критичні явища та фазові переходи в однокомпонентних рідких системах узагалі, і однокомпонентних просторово обмежених рідких системах зокрема досліджені на сьогоднішній день досить непогано [1,2]. За великим рахунком те саме стосується й дослідження критичних явищ та фазових переходів в бінарних сумішах [3,4]. Фундаментом для успішного їх вивчення стала низка робіт теоретичного і експериментального характеру, де й було розроблено засади сучасного підходу до цієї проблеми [5–8]. Докладне обговорення та аналіз кожного з таких підходів виходить за межі нашої статті, однак слід зазначити, що кожен з них має свої переваги, і вибір тої чи іншої стратегії залежить, в основному, від пріоритетів, які ставлять перед собою дослідники.

Один із плідних методів аналізу просторово обмежених систем, крім іншого, було започатковано в працях [8,9]. Суть його полягає в знаходженні парних кореляційних функцій просторово обмеженої системи на основі інтеґрального рівняння Орнштайна–Церніке, у якому, відповідно до геометрії просторово обмеженої системи, змінено межі інтеґрування. Незважаючи на певний недолік, пов'язаний з тим, що в наближенні Орнштайна–Церніке критичні індекси визначаються з точністю лише до першого порядку ε-розкладу [1,6], цей метод дає змогу отримувати досить коректні вирази для зсувів критичних параметрів просторово обмеженої системи, принаймні, якщо розглядати їх як поправки до відповідних параметрів системи необмеженої [10]. Крім того, базуючись на теорії ізоморфізму критичних явищ, можна за допомогою цього методу аналізувати і двокомпонентні просторово обмежені рідини (в низці робіт показано, що аналіз цих систем може досить успішно проводитись і без апелювання до теорії ізоморфізму [10,11]).

Стан сучасного розвитку критичних явищ у багатокомпонентних рідинах, і особливо просторово обмежених, дещо гірший, однак певний проґрес помітний і тут. Фундаментальною для побудови теорії критичного стану в багатокомпонентній рідині стала робота [12]. У ній запропоновано відносно простий підхід, що дозволяє проводити якісний аналіз критичної поведінки сумішей з багатьома компонентами. Цей метод був перевірений результатами дослідження бінарних систем (для огляду можна звернутись до [4]) а також рядом експериментальних робіт з вивчення систем з трьома і більше компонентами (див., наприклад, [13] та посилання, що там містяться). Нижче пропонуємо дослідити питання про вплив граничних умов на поверхні просторово обмеженої багатокомпонентної рідини на особливості її критичної поведінки.

II. ВИХІДНА МОДЕЛЬ

Розгляньмо рідку багатокомпонентну систему, що складається з N компонентів і має геометрію плоского прошарку товщини $2L$. Систему будемо характеризувати таким гамільтоніяном:

$$F = \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{N}\left(\int \left(a_{ij}\eta_i(\mathbf{r})\eta_j(\mathbf{r}) + b_{ij}\nabla\eta_i(\mathbf{r})\nabla\eta_j(\mathbf{r})\right)dV + \int w_{ij}\eta_i(\mathbf{r})\eta_j(\mathbf{r})\,dS\right), \qquad (1)$$

де η_i є відхиленням параметра порядку (наприклад, густини i-ї компоненти) від середньостатистичного значення. Величини a_{ij}, b_{ij} та w_{ij} є параметрами моделі (останній відповідає за взаємодію на поверхні). Перший інтеґрал беремо за об'ємом системи, другий — за кожною з двох поверхонь, що обмежують прошарок. Функціонал (1) допускає аналіз і в загальному випадку. Однак для отримання якісного результату досить обмежитись певними спрощеннями. Полягатимуть вони в наступному.

По-перше, будемо розглядати систему, в якій локальна взаємодія між компонентами як в об'ємі, так і на поверхні є короткодіючою. По-друге, зробимо припущення щодо взаємодії на поверхні. Зокрема будемо вважати, що коефіцієнти w_{ij} та b_{ij} пов'язані між собою, а точніше, існує пропорційність $b_{ij} = \varsigma w_{ij}$. Коефіцієнт пропорційности ς (розмірний) вибраний так, щоб при $\varsigma = 0$ обмежуюча систему поверхня була неадсорбційною.

На перший погляд, останнє наближення виглядає досить штучним. Однак для нього є певні підстави. Так, оскільки відбувається короткодія (це перше припущення і воно досить природне), то конкретний характер потенціялу міжмолекулярної взаємодії, як свідчать сучасні дані, майже не впливає на характер критичної поведінки системи. Тому можна вважати, що для різних компонентів взаємодія, в тому числі з поверхнею, має ізоморфний характер. Далі, взаємодія з поверхнею реалізується в приповерхневому прошарку [14], значення параметра порядку в якому можна наближено визначити як добуток ґрадієнта останнього на товщину приповерхневого прошарку. Якщо товщина приповерхневого прошарку для всіх компонентів однакова, можна вважати, що коефіцієнт пропорційности в зазначеному вище співвідношенні однаковий для всіх компонентів. Однак хочеться ще раз наголосити, що це припущення не є принциповим і використовується лише для спрощення подальшого якісного аналізу.

Після мінімізації гамільтоніяна отримаємо систему рівнянь

$$\sum_{i=1}^{N} \Big(a_{ki}\eta_i(\mathbf{r}) - b_{ki}\Delta\eta_i(\mathbf{r}) \Big) = 0, \qquad (2)$$

і відповідні граничні умови

$$\sum_{i=1}^{N} b_{ki}\Big(\pm\varsigma \frac{\partial\eta_i(z=\pm L)}{\partial z} + \eta_i(z=\pm L) \Big) = 0, \qquad (3)$$

при тому, що $k = 1 \ldots N$.

Щоб задовольнити граничні умови, зручно записати параметр порядку у вигляді ряду:

$$\eta_i(\mathbf{r}) = \sum_{m=1}^{\infty} \left(\eta_{i(m)}^{(1)} \cos(\mu_m^{(1)} z/L) + \eta_{i(m)}^{(2)} \sin(\mu_m^{(2)} z/L) \right), \qquad (4)$$

де власні числа $\mu_m^{(1,2)}$ задовольняють рівняння, які розв'язуються наближено або чисельно:

$$\varepsilon\mu_m^{(1)}\mathrm{tg}(\mu_m^{(1)}) = 1, \qquad (5)$$

$$\varepsilon\mu_m^{(2)}\mathrm{ctg}(\mu_m^{(2)}) = -1. \qquad (6)$$

Вище введено безрозмірний параметр $\varepsilon = \varsigma/L$.

Розгляньмо вплив точкового джерела, розміщеного в початку координат [6]. У цьому випадку в рівнянні (2) в правій частині з'являється дельта-функція, помножена на символ Кронекера δ_{kj}, де індекс j є індексом саме того компонента, що викликає збурення. Параметр порядку $\eta_i(\mathbf{r})$ тоді з точністю до множника має визначати парну кореляційну функцію для компонентів з індексами i та j (за умови, що збурення є в центрі прошарку). Однак оскільки такий множник для подальшого аналізу особливостей критичної поведінки несуттєвий, ми ним знехтуємо.

Використовуємо розклад дельта-функції в ряд за власними функціями крайової задачі, а саме:

$$\delta(z) = \frac{1}{L}\sum_{m=1}^{\infty} \alpha_m \cos\left(\frac{\mu_m^{(1)} z}{L}\right), \qquad (7)$$

де введено позначення

$$\alpha_m = 1 + \frac{\sin 2\mu_m^{(1)}}{2\mu_m^{(1)}}. \qquad (8)$$

Для зручности надалі верхній індекс біля власного числа використовувати не будемо, тобто покладемо $\mu_m^{(1)} \equiv \mu_m$.

З рівняння (2) після перетворення Фур'є отримуємо систему рівнянь для гармонік ($\eta_{i(m)} \equiv \eta_{i(m)}^{(1)}$):

$$\sum_{i=1}^{N} \left(a_{ki} + \left(q^2 + \frac{\mu_m^2}{L^2} \right) b_{ki} \right) \eta_{i(m)}(q) = \frac{\alpha_m}{L}\delta_{kj}. \qquad (9)$$

Уведемо до розгляду матриці $\hat{A}$ та $\hat{B}$, елементами яких є параметри моделі a_{ki} та b_{ki} відповідно. Тоді фур'є-образи гармонік $\eta_{i(m)}$ визначають таку матрицю:

$$\hat{\Lambda}_m = \left(\hat{B}^{-1}\hat{A} + \left(q^2 + \frac{\mu_m^2}{L^2} \right) \hat{E} \right)^{-1}, \qquad (10)$$

де позначення $\hat{E}$ використано для одиничної матриці ранґу N. Далі позначимо через κ_p^2 власні числа матриці $\hat{B}^{-1}\hat{A}$ ($p = 1..N$). Матрицю $\hat{\Lambda}_m$ можна записати в такий спосіб [15]:

$$\hat{\Lambda}_m = \sum_{i=1}^{N} \frac{\hat{\beta}_i}{q^2 + \kappa_i^2 + \mu_m^2/L^2}, \qquad (11)$$

де матриці $\hat{\beta}_i$ визначаються співвідношеннями

$$\hat{\beta}_i = \prod_{\substack{j=1,\\ j\neq i}}^{N} \frac{\hat{E}\kappa_j^2 - \hat{B}^{-1}\hat{A}}{\kappa_j^2 - \kappa_i^2}. \tag{12}$$

Звідси легко показати, що парні корелятори будуть обчислюватись через лінійну комбінацію таких доданків:

$$g_{i(m)}(\mathbf{r}) = K_0\left(\xi_{i(m)}\rho\right)\cos\left(\frac{\mu_m z}{L}\right). \tag{13}$$

Тут $K_0(u)$ є функцією Макдональда. Сума за індексом i виконується в межах кількости компонентів суміші, а за індексом m така сума є нескінченною, тобто шляхом сумування за m формується нескінченний ряд. Вище використано позначення

$$\xi_{i(m)}^2 = \kappa_i^2 + \frac{\mu_m^2}{L^2}. \tag{14}$$

Це співвідношення буде базовим при з'ясуванні питання про вплив граничних умов на характер критичної поведінки багатокомпонентної суміші.

III. КРИТИЧНИЙ СТАН

Можна очікувати, що при наближенні системи до критичного стану один з параметрів, які визначені рівнянням (14), прямує до нуля. Очевидно, що в цьому випадку мають розглядатися ті з них, які відповідають мінімальному значенню власного числа μ з усього набору μ_m, тобто перший розв'язок рівняння (5), який надалі будемо писати без індексу (тобто $\mu \equiv \mu_1$).

Логічно припустити, що при наближенні параметра ξ до нуля залежність останнього від нефіксованої термодинамічної змінної має скейлінґовий характер [6,12], а саме:

$$\xi^2 = \xi_0^2\Big(\frac{X - X_c(L)}{X_c(L)}\Big)^{2\Delta(L)}. \tag{15}$$

Критичне значення $X_c(L)$ термодинамічної змінної X залежить від розмірів системи (крім того, ще й від граничних умов), так само, як і критичний індекс $\Delta(L)$, ξ_0 — обернена амплітуда радіуса кореляції.

З іншого боку, зі співвідношення (14) випливає, що при $L \to \infty$ має виконуватись

$$\kappa^2 = \xi_0^2\Big(\frac{X - X_c(\infty)}{X_c(\infty)}\Big)^{2\Delta(\infty)}. \tag{16}$$

Таким чином, маємо співвідношення

$$\xi_0^2\Big(\frac{X - X_c(L)}{X_c(L)}\Big)^{2\Delta(L)} = \xi_0^2\Big(\frac{X - X_c(\infty)}{X_c(\infty)}\Big)^{2\Delta(\infty)} + \frac{\mu^2}{L^2}. \tag{17}$$

Аналогічні співвідношення для однокомпонентної рідини свого часу були отримані в низці робіт для нульових граничних умов [8,9]. Вони є частковим випадком співвідношення (17).

З рівняння (17) можна оцінити зсув критичного параметра, який визначатиметься так:

$$\theta \equiv \frac{X_c(\infty) - X_c(L)}{X_c(\infty)} = \Big(\frac{\mu}{\xi_0 L}\Big)^{1/\Delta(\infty)}. \tag{18}$$

Аналогічна оцінка і для зсуву критичного індексу

$$\upsilon \equiv \frac{\Delta(L) - \Delta(\infty)}{\Delta(\infty)} = \frac{\ln(1-\theta)}{\ln(\theta) - \ln(1-\theta)}. \tag{19}$$

Окрім очевидної залежности критичного параметра та критичного індексу від товщини прошарку, вони ще й залежать від власного числа μ, а, значить, і від граничних умов. Суттєвим є і те, яке саме значення приймає критичний індекс для просторово необмеженої системи, тобто чому дорівнює $\Delta(\infty)$.

IV. ГРАНИЧНІ УМОВИ

Власне число μ є першим розв'язком рівняння

$$\varepsilon\mu\,\mathrm{tg}(\mu) = 1 \tag{20}$$

і суттєво залежить від параметра ε. На рис. 1 така залежність відображена графічно.

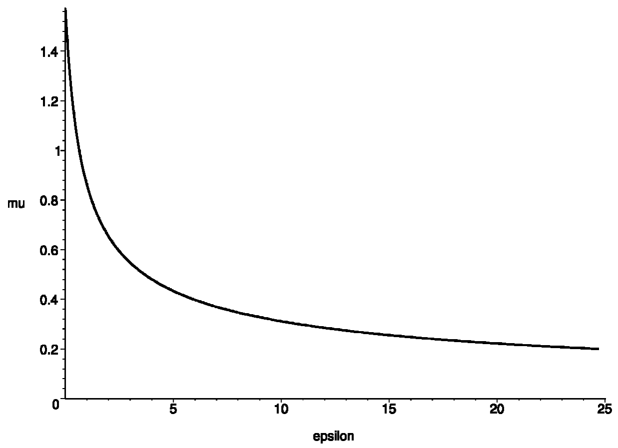

Рис. 1. Залежність власного числа μ від величини ε.

При зміні параметра ε від нуля до нескінченности власне число змінюється відповідно від $\pi/2$ до нуля.

У граничних випадках, для великих та малих значень параметра ε, можна отримати наближені вирази для μ. Зокрема при великих значеннях ($\varepsilon \to \infty$) буде

$$\mu \approx \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}, \tag{21}$$

а при малих значеннях ($\varepsilon \to 0$) маємо

$$\mu = \frac{\pi/2}{1+\varepsilon}. \tag{22}$$

Залежність зсуву критичного параметра від величини ε зображено на рис. 2. Зсув показано для значення геометричного фактора $K = \xi_0 L = 10$. Крім того, значення критичного індексу $\Delta(\infty)$ прийнято рівним 0.63, що відповідає критичному індексові ν температурної залежности радіуса кореляції однокомпонентної системи [4,6]. Цікава ця залежність з двох поглядів. По-перше, суттєві зсуви критичного параметра відбуваються при малих значеннях ε, що відповідає ситуації, коли обмежуючі систему поверхні є неадсорбційними. По-друге, при збільшенні параметра ε до нескінченности зсув зникає. Це, фактично, відповідає випадку, коли вплив стінок як таких на систему відсутній. Однак методи реалізації такої ситуації на практиці залишаються під сумнівом.

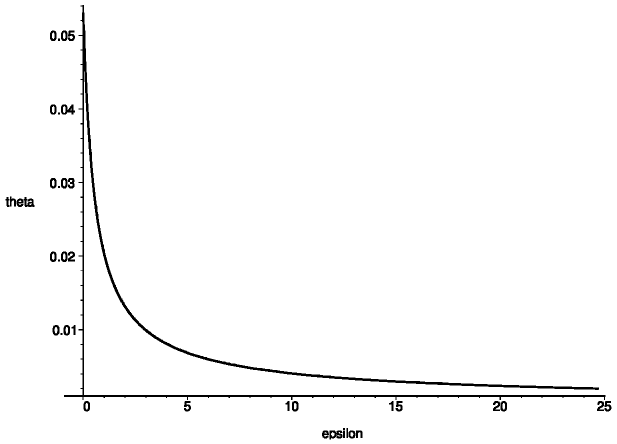

Рис. 2. Залежність зсуву критичного параметра від величини ε при значенні геометричного фактора $K = 10$.

Зсув критичного індексу від величини ε зображено на рис. 3. Якісно він виглядає майже так само, як і зсув критичного параметра, з тою лише різницею, що для цього значення геометричного фактора зсув критичного індексу на порядок менший в порівнянні зі зсувом критичного параметра. Звідси природно виникає питання, чи справедлива така ж ситуація і для інших значень геометричного фактора. На рис. 4 та 5 відповідно показані залежності зсуву критичного параметра та критичного індексу від геометричного фактора K та величини ε. Зокрема видно, що для великих значень ε зсув критичного індексу суттєво менший від зсуву критичного параметра. Це добре проілюстровано на рис. 6, де показано відношення зсуву критичного індексу до зсуву критичного параметра (тобто υ/θ).

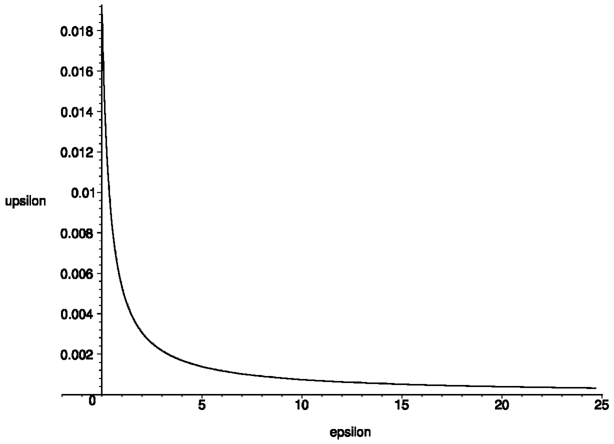

Рис. 3. Залежність зсуву критичного індексу від величини ε при значенні геометричного фактора $K = 10$.

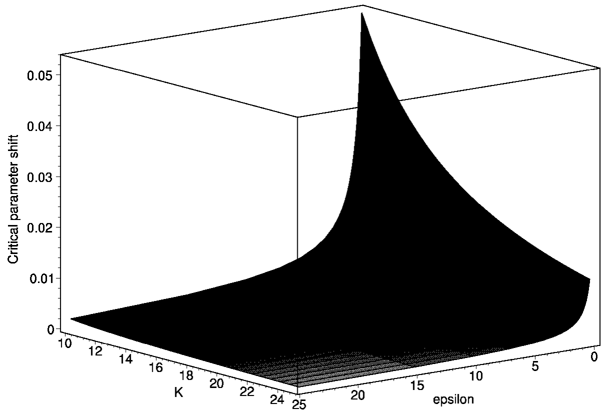

Рис. 4. Залежність зсуву критичного параметра від величини ε та геометричного фактора K.

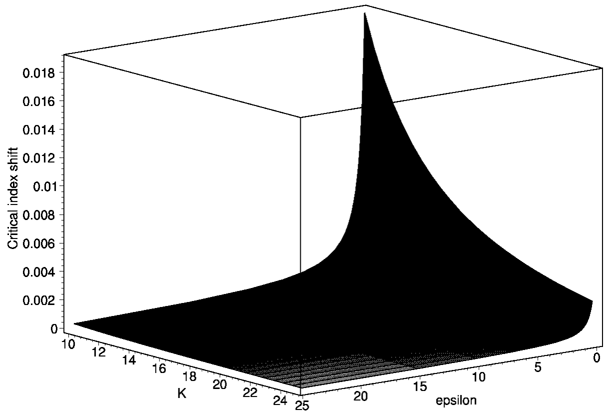

Рис. 5. Залежність зсуву критичного індексу від величини ε та геометричного фактора K.

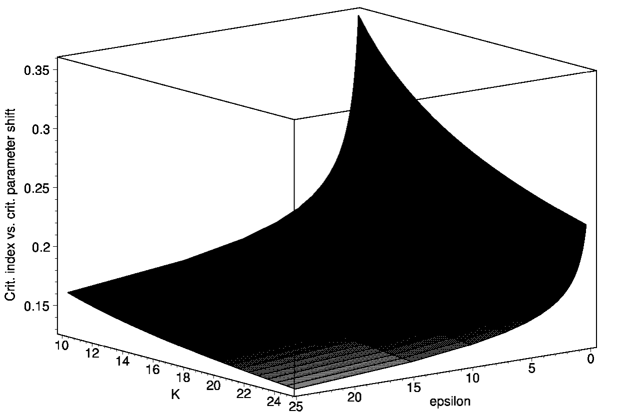

Рис. 6. Відношення зсуву критичного індексу до зсуву критичного параметра (υ/θ) залежно від величини ε та геометричного фактора K.

Найсерйозніші зміни в просторово обмеженій системі, як видно з наведених вище графіків, відбуваються при невеликих значеннях геометричного фактора (досить тонкий прошарок) за умови прямування ε до нуля.

V. ВИСНОВКИ

Таким чином, доходимо висновку, що характер граничних умов відіграє вирішальну роль у дослідженні зсувів критичних параметрів та індексів просторово обмеженої системи. Максимальними такі зсуви будуть у тому разі, коли обмежуюча систему поверхня є неадсорбційною.

Інший важливий момент пов'язаний з наявністю просторового обмеження, з одного боку, та характером взаємодії речовини на обмежуючій поверхні, з іншого. Ці два фактори можуть мати, що дуже суттєво, протилежний вплив. При фіксованих граничних умовах (коли ε = const) зменшення (збільшення) товщини прошарку приводить до зменшення (збільшення) значення критичного параметра і збільшення (зменшення) критичного індексу. Якщо граничні умови не є фіксованими, це може суттєво викривити реальну картину того, що відбувається в просторово обмеженій системі при зміні її лінійних розмірів. Інакше кажучи, граничні умови мають бути жорстко фіксованими, оскільки в протилежному випадку це призведе до неправильного визначення залежності критичного стану системи від її лінійних розмірів. Мало того, оскільки граничні умови визначаються параметром ε, який, у свою чергу, визначається шляхом нормування на розмір системи ($\varepsilon = \varsigma/L$), це надзвичайно ускладнює проведення коректних вимірів. З цього погляду, очевидно, найдоцільніше в експериментальних дослідженнях використовувати як обмежуючі поверхні такі, що забезпечують нульові граничні умови, тобто неадсорбційні поверхні. У цьому випадку постійність граничних умов забезпечується автоматично.

Автор висловлює вдячність за гостинність університету міста Саутгемптон (University of Southampton), Королівському Науковому Товариству Великої Британії (Royal Society, UK) за фінансову підтримку, а також професору Тіму Слуцкіну (Tim Sluckin) за корисні дискусії.

[1] Ш. Ма, *Современная теория критических явлений* (Мир, Москва, 1980).
[2] Finite Size Scaling and Numerical Simulation of Statistical Systems, edited by V. Privman (World Scientific, Singapore, 1990).
[3] M. E. Fisher, in *Proceedings 51st "Enrico Fermi" Summer School, Varenna, Italy,* edited by M. S. Green, (Academic Press, New York, 1971).
[4] М. А. Анисимов, *Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах* (Наука, Москва, 1987).
[5] И. Р. Юхновский, *Фазовые переходы второго рода. Метод коллективных переменных* (Наукова думка, Киев, 1985).
[6] А. З. Паташинский, В. Л. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов* (Наука, Москва, 1982).
[7] M. E. Fisher, Phys. Rev. **176**, 257 (1968).
[8] A. V. Chalyi, L. M. Chernenko, *Dynamical Phenomena at Interfaces, Surfaces and Membranes*, (Nova Science Publishers, Inc., New York, 1993).
[9] A. V. Chalyi, J. Mol. Liq. **58**, 179 (1993).
[10] A. Chalyi et al., Condens. Matter. Phys. (Lviv) **3**, 2(22), 335 (2000).
[11] А. Васильев, Поверхность **12**, 83 (2001).
[12] R. B. Griffiths, J. C. Wheeler, Phys. Rev. A **2**, 1047 (1970).
[13] A. M. Bellocq, D. Gazeau, J. Phys. Chem. **94**, 8933 (1990).
[14] О. М. Васильєв, О. В. Чалий, Журн. фіз. досл. **5**, 121 (2001).
[15] А. Н. Васильев, Теор. мат. физ. **135**, 714 (2003).

О. М. ВАСИЛЬЄВ

THE INFLUENCE OF THE BOUNDARY CONDITIONS ON THE CRITICAL BEHAVIOUR OF A MULTI-COMPONENT LIQUID SYSTEM

A. N. Vasil'ev
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Department for Theoretical Physics,
6 Glushkov prosp., Kyiv, UA–03022, Ukraine,
e-mail: vasilal@phys.univ.kiev.ua

In this paper a multi-component finite-size liquid system with geometry of a plane-parallel layer is considered. Critical phenomena in this system are studied taking into account the peculiarities of the mixture interaction with restricting surfaces. Using special assumptions, namely, about short-range direct interaction within the mixture, expressions for pair correlation functions of density fluctuations are found for this system and shifts of critical parameters and indices in comparison with the infinite system are obtained. It is shown that boundary conditions influence these shifts significantly. Some conclusions are made about the applicability of the results in the experiment.