ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 13, № 1 (2009) 1001(3 с.)

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 13, No. 1 (2009) 1001(3 p.)

ПРОФІЛЬ ГУСТИНИ БАГАТОКОМПОНЕНТНОЇ РІДИНИ В ЦИЛІНДРИЧНІЙ ПОРІ

О. М. Васильєв
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
фізичний факультет, кафедра теоретичної фізики,
просп. Глушкова, 2, корпус 1, Київ, 03680, Україна
(Отримано 10 грудня 2007 р.)

Розраховано профіль густини для багатокомпонентної рідини яка перебуває в циліндричній порі за умови, що в площині, перпендикулярній до осі циліндра, діє зовнішнє поле. Наявність такого поля приводить до неоднорідності розподілу компонентів рідини. При розрахунку профілю густини використано наближення плавної неоднорідності, в межах якого в розкладі енерґії системи за відхиленнями густини враховано лише доданки до другого степеня включно. Розв'язок знайдено в загальному випадку, а також наведено результат для однорідного (ґравітаційного) поля, що діє перпендикулярно до осі циліндра, описано дію пристінкового потенціалу.

Ключові слова: багатокомпонентна система, густина, просторове обмеження, ґравітаційне поле, пристінковий потенціал.

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

Значна кількість важливих із практичного погляду просторово обмежених рідких систем мають геометрію циліндричної пори (див., наприклад, [1] та посилання, що містяться там). Як правило, радіус таких пор суттєво менший від їхньої довжини, через що пори можна вважати нескінченними за довжиною. Якщо рідина, що заповнює пору, складається з декількох компонентів, така система становить особливий інтерес з погляду практичного її застосування. У низці експериментів, наприклад, з вивчення розсіяння нейтронів зазначеними системами, для адекватної інтерпретації результатів необхідно розрахувати профіль густини компонентів суміші [2]. Розв'язанню такої задачі присвячена стаття. Зокрема, розглянуто багатокомпонентну рідку систему з геометрією нескінченного циліндра, що перебуває в зовнішньому полі. Задачу розв'язано в загальному випадку, після чого розглянуто дві важливі ситуації: ґравітаційне поле та пристінковий потенціал. Такого типу задачі для різних геометрій однокомпонентної рідини вже розглядали інші автори [3–5].

Очевидно, що за відсутності зовнішніх полів усі компоненти розподілені в порі рівномірно. Наявність поля приводить до відхилення густини компонентів від рівномірного розподілу. Математично це можна сформулювати в термінах зміни вільної енерґії системи, яка є функціоналом від функцій розподілу густин компонентів. Якщо через $\delta\rho_i(\mathbf{r})$ позначити відхилення густини i-го компонента ($i = 1, 2, \ldots, N$, де N — кількість компонентів рідини) від середнього значення $\langle\rho_i\rangle$, то в межах наближення плавної неоднорідності добавку до вільної енерґії, зумовлену неоднорідністю густини компонентів, можна записати так:

$$\delta\Phi = \frac{1}{2}\int\Big(\sum_{i,j=1}^{N}\Big(a_{ij}\delta\rho_i\delta\rho_j + b_{ij}\nabla\delta\rho_i\nabla\delta\rho_j\Big) + 2\sum_{i=1}^{N}h_i(\mathbf{r})\delta\rho_i\Big)d\mathbf{r}, \quad (1)$$

де через a_{ij} та b_{ij} позначено феноменологічні коефіцієнти моделі, а $h_i(\mathbf{r})$ — потенціал зовнішнього поля, що діє на компонент із номером i. Отже, профіль відхилення густини компонентів суміші шукаємо з умови мінімуму функціонала (1). Однак слід також урахувати той факт, що загальна маса компонентів суміші незмінна, а в напрямку осі циліндра розподіл однорідний. Легко показати, що першу умову можна звести до рівності

$$\int\delta\rho_i(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0. \quad (2)$$

Друга умова означає, що залежність величин від просторових координат потрібно розглядати тільки в площині, перпендикулярній до осі циліндра: використовуємо полярні координати з кутом $0 \le \phi < 2\pi$ і відстанню від осі $0 \le r \le R$, де R — радіус циліндра.

Для пошуку мінімуму функціонала (1) за умови (2) скористаємося методом невизначених множників Лаґранжа [6]. Розгляньмо гамільтоніан

$$\delta\Phi_\lambda = \frac{1}{2}\int\Big(\sum_{i,j=1}^{N}\Big(a_{ij}\delta\rho_i\delta\rho_j + b_{ij}\nabla\delta\rho_i\nabla\delta\rho_j\Big) + 2\sum_{i=1}^{N}(h_i(\mathbf{r})+\lambda_i)\delta\rho_i\Big)d\mathbf{r}, \quad (3)$$

мінімізацією якого розраховуємо профіль густини компонентів, а невідомі множники λ_i знаходимо з умови постійності маси компонентів.

Варіаційні рівняння Ейлера–Лаґранжа такі:

$$\sum_{j=1}^{N}(a_{ij}\delta\rho_j(r,\phi) - b_{ij}\Delta\delta\rho_j(r,\phi)) = -(\lambda_i + h_i(r,\phi)), \quad (4)$$

де через Δ позначено оператор Лапласа. Граничні умови при цьому мають вигляд

$$\nabla\delta\rho_i(r,\phi)|_{r=R}=0, \tag{5}$$

$i=1,2,\ldots,N$. Враховуючи цю обставину, легко показати, що множники визначаємо умовою

$$\lambda_i=-\frac{1}{\pi R^2}\int_0^{2\pi}d\phi\int_0^R h_i(r,\phi)\,r\,dr. \tag{6}$$

Для пошуку розв'язку переходимо до матричної форми системи рівнянь Ейлера–Лаґранжа:

$$\hat{A}\xi(r,\phi)-\hat{B}\triangle\xi(r,\phi)=-\mathbf{h}(r,\phi), \tag{7}$$

де матриці $\hat{A}$ та $\hat{B}$ формуються елементами a_{ij} і b_{ij} відповідно, елементами вектора поля $\mathbf{h}(r,\phi)$ є компоненти $h_i(r,\phi)$. Що стосується вектора $\xi(r,\phi)$, то його обчислюємо через вектор $\delta\rho(r,\phi)$ (з компонентами $\delta\rho_i(r,\phi)$) як

$$\xi(r,\phi)=\delta\rho(r,\phi)-\frac{\hat{A}^{-1}}{\pi R^2}\int_0^{2\pi}d\phi\int_0^R\mathbf{h}(r,\phi)rdr. \tag{8}$$

Граничні умови для вектора $\xi(r,\phi)$ є такими:

$$\left.\frac{d\xi}{dr}\right|_{r=R}=0. \tag{9}$$

Розв'язок матричного рівняння (7) з граничними умовами (9) доцільно шукати у вигляді подвійного ряду

$$\xi(r,\phi)=\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=-\infty}^{\infty}\xi_{nm}J_{|m|}\Big(\frac{\mu_n^{(|m|)}r}{R}\Big)\exp(im\phi), \tag{10}$$

де через $\mu_n^{(|m|)}$ позначено нулі похідної від функції Бесселя $J'_{|m|}(\mu_n^{(|m|)})=0$. Запишемо вектор зовнішнього поля як

$$\mathbf{h}(r,\phi)=\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=-\infty}^{\infty}\mathbf{h}_{nm}J_{|m|}\Big(\frac{\mu_n^{(|m|)}r}{R}\Big)\exp(im\phi) \tag{11}$$

з коефіцієнтами розкладу

$$\mathbf{h}_{nm}=\frac{1}{\pi R^2\Big(1-\Big(\frac{m}{\mu_n^{(|m|)}}\Big)^2\Big)J^2_{|m|}(\mu_n^{(|m|)})} \times\int_0^{2\pi}d\phi\int_0^R\mathbf{h}(r,\phi)rJ_{|m|}\Big(\frac{\mu_n^{(|m|)}r}{R}\Big)\exp(-im\phi)\,dr. \tag{12}$$

У результаті отримуємо

$$\xi_{nm}=\hat{\Theta}_{nm}\hat{B}^{-1}\mathbf{h}_{nm}, \tag{13}$$

де

$$\hat{\Theta}_{nm}=\Big(\hat{B}^{-1}\hat{A}+\frac{\mu_n^{(|m|)2}}{R^2}\hat{E}\Big)^{-1} \tag{14}$$

а для одиничної матриці використано позначення $\hat{E}$.

Обертаємо матрицю $\hat{\Theta}_{nm}$, використовуючи розклад вигляду [7]:

$$\hat{\Theta}_{nm}=\sum_{p=1}^{N}\frac{\hat{\theta}_p}{\kappa_p^2+(\mu_n^{(|m|)}/R)^2}, \tag{15}$$

де матриці $\hat{\theta}_p$ розраховано як

$$\hat{\theta}_p=\prod_{i=1,i\neq p}^{N}\frac{\hat{E}\kappa_i^2-\hat{B}^{-1}\hat{A}}{\kappa_i^2-\kappa_p^2}, \tag{16}$$

а через κ_p^2 ($p=1,2,\ldots,N$) позначені власні числа матриці $\hat{B}^{-1}\hat{A}$. Співвідношення (10)–(16) визначають розв'язок для розподілу густини компонентів багатокомпонентної суміші в загальному випадку. Далі розглянемо конкретніші ситуації.

Якщо система перебуває в зовнішньому ґравітаційному полі, направленому перпендикулярно до осі циліндра, то напрямок відрахування для полярного кута ϕ можна вибрати так, щоб залежність потенціалу поля від просторових координат була задана виразом $\mathbf{h}(r,\phi)=\mathbf{e}gr\cos(\phi)$, де $\mathbf{e}$ є N-мірний вектор з одиничними компонентами, а g — прискорення вільного падіння. В цьому випадку розв'язок задачі можна записати так:

$$\xi(r,\phi)=\sum_{n=1}^{\infty}\xi_nJ_1\Big(\frac{\mu_nr}{R}\Big)\cos(\phi), \tag{17}$$

де через μ_n позначено нулі похідної функції Бесселя першого індексу $J'_1(\mu_n)=0$. Вектори розкладу ξ_n визначаємо як

$$\xi_n=-\frac{2Rg}{\mu_n^3J_1(\mu_n)\Big(1-1/\mu_n^2\Big)}\Big(\hat{B}^{-1}\hat{A}+\frac{\mu_n^2}{R^2}\hat{E}\Big)^{-1}\hat{B}^{-1}\mathbf{e}. \tag{18}$$

Тоді з формули (8) з урахуванням того, що для зазначеного типу зовнішнього поля інтеґрал

$$\int_0^{2\pi}d\phi\int_0^R\mathbf{h}(r,\phi)\,r\,dr=0, \tag{19}$$

отримуємо для профілю відхилення густини компонентів від рівномірного розподілу

$$\delta\rho=-2Rg\cos(\phi)\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{p=1}^{N}\frac{J_1\Big(\frac{\mu_nr}{R}\Big)}{\mu_n^3J_1(\mu_n)\Big(1-1/\mu_n^2\Big)} \times\frac{\hat{\theta}_p\hat{B}^{-1}\mathbf{e}}{\kappa_p^2+\mu_n^2/R^2}. \tag{20}$$

Як і слід було очікувати, розподіл є антисиметричним щодо центральної площини, що проходить через вісь циліндра перпендикулярно до напрямку поля.

Практично важливим є випадок, коли в ролі зовнішнього поля розглядають потенціал взаємодії зі стінками. Як правило, для такої взаємодії характерна аксіальна симетрія, що означає, своєю чергою, відсутність залежності від кута ϕ. Якщо $\mathbf{h} = \mathbf{h}(r)$, то загальний вираз для профілю відхилення густини компонентів дещо спрощується:

$$\delta\rho(r) = \frac{2\hat{A}^{-1}}{R^2}\int_0^R \mathbf{h}(r)\, r\, dr \tag{21}$$
$$-\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2J_0\left(\frac{\mu_n r}{R}\right)}{J_0^2(\mu_n)} \sum_{p=1}^{N} \frac{\hat{\theta}_p \hat{B}^{-1}}{\kappa_p^2 R^2 + \mu_n^2} \int_0^R \mathbf{h}(r)\, r J_0\left(\frac{\mu_n r}{R}\right) dr,$$

причому числа μ_n в цьому випадку є нулями функції Бесселя першого індексу $J_1(\mu_n) = 0$. Наприклад, для пристінкового потенціалу вигляду $\mathbf{h}(r) = \mathbf{U}\left(1 - r^2/R^2\right)$ зі сталим вектором $\mathbf{U}$ отримуємо такий вираз:

$$\delta\rho(r) = \frac{\hat{A}^{-1}\mathbf{U}}{2} + 4R^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0\left(\frac{\mu_n r}{R}\right)}{\mu_n^2 J_0(\mu_n)} \sum_{p=1}^{N} \frac{\hat{\theta}_p \hat{B}^{-1}\mathbf{U}}{\kappa_p^2 R^2 + \mu_n^2}. \tag{22}$$

Враховуючи ту обставину, що $J_0(\mu_1) < 0$, густина розподілу більша біля стінок. Такий результат є очікуваним, оскільки використаний для розрахунків потенціал відповідає гідрофільній поверхні.

---

[1] В. П. Воронов, В. М. Булейко. Журн. эксп. теор. физ. **113**, 1071 (1998).

[2] В. Я. Антонченко, А. С. Давыдов, В. В. Ильин, *Основы физики воды* (Наукова думка, Киев, 1991).

[3] Л. А. Булавин, Д. А. Гаврюшенко, В. М. Сысоев, Журн. физ. химии **70**, 559 (1996).

[4] Л. А. Булавин, Д. А. Гаврюшенко, В. М. Сысоев, Журн. физ. химии **70**, 1525 (1996).

[5] Л. А. Булавин, Д. А. Гаврюшенко, В. М. Сысоев, Журн. физ. химии **70**, 2102 (1996).

[6] Дж. Мэтьюз, Р. Уокер, *Математические методы физики* (Атомиздат, Москва 1972).

[7] А. Н. Васильев, Теор. мат. физ. **135**, 335 (2003).

DENSITY PROFILE IN A MULTICOMPONENT LIQUID IN CYLINDRICAL PORE

A. N. Vasilev

Taras Shevchenko Kyiv University, Physics Faculty,

Department of Theoretical Physics, 2 Glushkov prosp., Building 1, Kyiv, UA–03680, Ukraine

e-mail: vasilev@univ.kiev.ua

We consider a multicomponent liquid in cylindrical pore and find density profiles for this system with the external field applied in the plate perpendicular to the main axis of a cylinder. Due to this field density distribution is non-homogeneous. To find density profiles we use an approximation of weak non-uniformity under which energy of the system expanded on density deviations up to second-order terms. Solutions are found in the general case and for uniform (gravitational) field. Also we investigate wall influence on density profiles.