Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

А. Н. Васильев, Парные корреляции в многокомпонентной жидкости в пористой среде, *ТМФ*, 2006, том 146, номер 3, 525–528

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf2052>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 52.6.47.48

26 апреля 2023 г., 16:01:07

© 2006 г.

А. Н. Васильев*

ПАРНЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ В МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ЖИДКОСТИ В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ

Рассматривается многокомпонентная жидкость, помещенная в пористую среду. Для такой системы в приближении Орнштейна–Цернике рассчитываются парные корреляционные функции флуктуаций плотностей компонентов смеси. Показано, что в окрестности критического состояния рассеяние света (в приближении однократного рассеяния) определяется общеизвестной формулой Орнштейна–Цернике. Исследуется сдвиг критических параметров, обусловленный пористой средой.

Ключевые слова: многокомпонентная система, пористая среда, корреляции.

1. ВВЕДЕНИЕ

В ряде работ экспериментального характера, посвященных исследованию жидких смесей (в основном бинарных) в пористой среде (см., например, [1], [2]), сообщалось о том, что интенсивность I_q критической опалесценции света достаточно неплохо может быть описана известной формулой Орнштейна–Цернике (ОЦ):

$$I_q \sim \frac{1}{1 + q^2 R_c^2}, \quad (1)$$

где q – вектор рассеяния, а R_c – радиус корреляции, стремящийся к бесконечности в критическом состоянии. Ниже мы покажем, что подобного рода зависимость является общей для жидкой смеси, состоящей из произвольного числа компонентов.

Сразу следует отметить, что использованная нами теория справедлива лишь в линейном приближении ε -разложения, поскольку дает нулевое значение критического индекса η [3]. Однако несмотря на это можно ожидать, что полученный результат окажется практически полезным (в основном при интерпретации данных по рассеянию света в системах подобного рода).

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина. E-mail: vasilev@univ.kiev.ua

2. ПАРНЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ

Рассмотрим систему уравнений ОЦ в виде

$$G_{ij}(r) = f_{ij}(r) + \sum_{k=1}^N \int_{V_1} f_{ik}(r_1) G_{kj}(|\vec{r} - \vec{r}_1|) dV_1, \quad (2)$$

где $G_{ij}(r)$ и $f_{ij}(r)$ – нормированные на средние плотности парные и прямые корреляционные функции флуктуаций плотности i -го и j -го компонентов, соответственно, N – количество компонентов в смеси. Это уравнение можно свести к дифференциальному путем разложения парных корреляционных функций в ряд Тейлора. В матричном виде дифференциальное уравнение ОЦ имеет вид [4]

$$\Delta \hat{G}(r) - \hat{C}_2^{-1}(\hat{E} - \hat{C}_0)\hat{G}(r) = -\hat{C}_2^{-1}\hat{f}(r), \quad (3)$$

где матрицы $\hat{G}(r)$ и $\hat{f}(r)$ формируются парными и прямыми корреляционными функциями, $\hat{E}$ – единичная матрица ранга N , а матрицы пространственных моментов прямых корреляционных функций определяются соотношением

$$\hat{C}_n = \frac{1}{(n+1)!} \int_V \hat{f}(r) r^n dV, \quad n = 0, 2. \quad (4)$$

Здесь, так же как и в уравнении (2), интегрирование выполняется по всему объему системы, а сама система предполагается изотропной, в силу чего корреляционные функции зависят только от одного аргумента – расстояния между коррелирующими точками. Если речь идет о системе, помещенной в пористую среду, предположение об изотропности остается справедливым, а вот интегрирование следует выполнять по той части системы, которая заполнена жидкостью.

Для вычисления пространственных моментов прямых корреляционных функций перейдем к сферической системе координат. Интегрирование по радиальной координате можно выполнять разбиением пространства на бесконечно тонкие сферические слои. Слагаемые интегральной суммы пропорциональны произведению функции на поверхности слоя (в силу изотропности функции это значение зависит только от радиуса слоя) и площади поверхности слоя, заполненного жидкой смесью. Если показатель заполнения пористой среды равен σ (удельный объем пор), то соответствующая часть слоя, заполненная жидкостью, может быть получена умножением полной поверхности сферического слоя на множитель $(1 - \sigma)$. Таким образом, пространственные моменты прямых корреляционных функций могут быть записаны как

$$\hat{C}_n = \frac{1 - \sigma}{(n+1)!} \int_{\infty} \hat{f}(r) r^n dV, \quad n = 0, 2, \quad (5)$$

а интегрирование теперь выполняется по всему объему системы без учета пористой среды.

Асимптотическое решение матричного уравнения (3) может быть представлено в виде

$$\hat{G}(r) = \sum_{m=1}^N \frac{\hat{\alpha}_m e^{-\kappa_m r}}{4\pi r}, \quad (6)$$

где κ_m^2 – собственные числа матрицы $\hat{\Lambda} = \hat{C}_2^{-1}(\hat{E} - \hat{C}_0)$. Матрицы спектрального разложения $\hat{\alpha}_m$ определяются соотношениями [4]

$$\hat{\alpha}_m = \hat{C}_2^{-1} \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq m}}^N \frac{\hat{E} \kappa_i^2 - \hat{\Lambda}}{\kappa_i^2 - \kappa_m^2}. \quad (7)$$

Таким образом, в общем случае для многокомпонентной системы парные корреляционные функции могут быть представлены в виде суперпозиции N слагаемых, соответствующих разным собственным числам κ_m^2 , $m = 1, 2, \dots, N$. Однако в критической области эти выражения существенно упрощаются.

3. КРИТИЧЕСКАЯ ОБЛАСТЬ

Согласно современным представлениям о природе критических явлений в различных системах критическое состояние характеризуется аномальным возрастанием взаимодействия флуктуаций параметра порядка, что в нашем случае соответствует обращению в нуль одного из собственных чисел κ_m^2 , $m = 1, 2, \dots, N$ [3]. В дальнейшем обращающееся в нуль собственное значение будем обозначать без индекса как κ^2 . Легко показать, что в этом случае все парные корреляционные функции

$$G_{ij}(r) \sim \frac{e^{-\kappa r}}{4\pi r}. \quad (8)$$

Поскольку в приближении однократного рассеяния света интенсивность рассеяния пропорциональна линейной комбинации фурье-образов парных корреляционных функций, то в окрестности критического состояния для многокомпонентной смеси

$$I_q \sim \frac{1}{1 + \kappa^{-2} q^2}. \quad (9)$$

Эта зависимость формально совпадает с (1), что и требовалось показать. Кроме того, система характеризуется единым радиусом корреляции $R_c = \kappa^{-1}$.

Очевидно, что наличие пористой среды приводит к изменению критических параметров системы по сравнению с пространственно неограниченной системой. Если подход к критической гиперповерхности осуществляется путем варьирования полевой переменной X при фиксированных прочих, то зависимость обращающегося в нуль собственного числа κ^2 может быть представлена в виде [5]

$$\kappa(\sigma) = a_0 \left(\frac{X - X_c(\sigma)}{X_c(\sigma)} \right)^\gamma, \quad (10)$$

где γ – критический индекс, $X_c(\sigma)$ – критическое значение полевой переменной X , которое зависит от σ , а a_0 – обратная амплитуда радиуса корреляции. С другой стороны, учитывая соотношение (5), мы можем выполнить оценку смещения критического значения $X_c(\sigma)$ по сравнению со значением $X_c(0)$ для обычной системы:

$$\Delta X_c = X_c(0) - X_c(\sigma) \approx X_c(0) \left(\frac{\sigma C_0}{a_0^2 C_2} \right)^{1/(2\gamma)}, \quad (11)$$

где C_0 и C_2 – обобщенные пространственные моменты прямых корреляционных функций, соответствующие обращающемуся в нуль собственному числу κ^2 .

Соотношения для сдвига критического параметра многокомпонентной системы в пористой среде схожи с зависимостями, получаемыми при исследовании пространственно ограниченных систем. Мы можем ввести параметр

$$h = \sqrt{\frac{C_2}{\sigma C_0}}, \quad (12)$$

который играет роль характерного “размера” системы, и тогда получим

$$\Delta X_c \sim h^{-1/(2\gamma)} \quad (13)$$

в полной аналогии с пространственно ограниченными системами [3], [6].

Полученный результат достаточно неплохо согласуется с экспериментальными данными (см., например, [6]–[9]), причем в граничном случае $\sigma = 0$ получаем результат, экспериментально подтвержденный данными о критическом поведении смесей с числом компонентов, большим двух [10].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение следует сделать одно немаловажное замечание относительно взаимодействия жидкой смеси с поверхностью пористой среды. Выше рассматривались нейтральные граничные условия, в силу чего пористая среда влияла на поведение системы только через механизм “вытесненного объема”. В общем же случае взаимодействие с поверхностью является важным, и его учет, как можно ожидать исходя из данных для пространственно ограниченных систем, приведет к интересным эффектам. Однако наиболее вероятно, что это, в первую очередь, будет касаться характера изменения критических параметров и отклонения от законов скейлинга для очень тонких пор и сильных потенциалов взаимодействия жидкости со стенками пористой среды. Тем не менее можно полагать, что для существенного класса систем будут справедливыми предложенные выше рассуждения.

Список литературы

- [1] *F. Formisano, J. Teixeira.* Eur. Phys. J. E. 2000. V. 1. P. 1–4.
- [2] *S.B. Dierker, P. Wiltzius.* Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. № 9. P. 1185–1188.
- [3] *М. А. Анисимов.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987.
- [4] *А. Н. Васильев.* ТМФ. 2004. Т. 139. С. 331–337.
- [5] *R.B. Griffiths, J.C. Wheeler.* Phys. Rev. A. 1970. V. 2. P. 1047–1064.
- [6] *В. П. Воронов, В. М. Булейко.* ЖЭТФ. 1998. Т. 113. № 3. С. 1071–1080.
- [7] *A.P. Y. Wong, S.B. Kim, W.I. Goldburg, M.H. W. Chan.* Phys. Rev. Lett. 1993. V. 70. P. 954–957.
- [8] *Z. Zhuang, A.G. Csielles, D.S. Cannell.* Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 2969–2972.
- [9] *A. Patkowski, T. Ruths, E. W. Fischer.* Phys. Rev. E. 2003. V. 67. P. 021501.
- [10] *A.M. Bellocq, D.J. Gazeau.* Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 8933–8938.

Поступила в редакцию 4.VI.2005 г.