

КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ ім. ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

Гаврюшенко Дмитро Анатолійович

УДК 532

***Вплив кореляційних ефектів на розподіл
густини неоднорідної рідини.***

Спеціальність 01.04.14.

Теплофізика і молекулярна фізика

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ-1997

170. 51. 550
Дисертацією є рукопис
Робота виконана на кафедрі молекулярної фізики фізичного
факультету Київського університету ім. Тараса Шевченка

Наукові керівники: чл.-кор. НАН України,
доктор фізико-математичних наук,
професор Булавін Леонід Анатолійович,
Київський університет ім. Тараса Шевченка,

доктор фізико-математичних наук,
доцент Сисоєв Володимир Михайлович,
Київський університет ім. Тараса Шевченка

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
професор Чалій Олександр Васильович,
Національний медичний університет, м. Київ,

доктор фізико-математичних наук,
професор Козловський Михайло Петрович,
Інститут фізики конденсованих систем НАН
України, м. Львів

Прогнозна установа: Інститут теоретичної фізики НАН України,
м. Київ

Захист дисертації відбудеться _____ 1997 р. о _____
год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 01.01.26 по захисту
дисертацій при Київському університеті ім. Тараса Шевченка за
адресою: 252022, Київ-22, проспект акад. Глушкова, 6, фізичний
факультет, ауд. № 500.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Київського
університету ім. Тараса Шевченка за адресою: м. Київ, вул.
Володимирська, 58

Автореферат розісланий _____ 1997 р.

Вчений секретар спеціалізованої ради,
доктор фізико-математичних наук

 Поперенко Д.В.

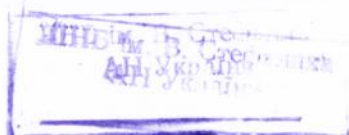
ЛНБ України ім.В.Стефаника



00751116 (L)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Дослідження рідкого стану речовини викликає значний інтерес як в теоретичному, так і в практичному відношенні. В останні десятиліття досягнуто значних успіхів в описі критичних явищ та фазових перетворень у флюїдах завдяки використанню нових фундаментальних ідей – теорії скейлінгу, колективних змінних, теорії ренормгрупи тощо. На основі одержаних результатів розкрито основні особливості поведінки речовини в околі критичної точки. Важливо відмітити, що більша частина теоретичних досліджень виконується для випадку термодинамічної границі, що відповідає необмеженій системі. Крім того, у більшості випадків строга статистико-механічна теорія фазових перетворень та критичних явищ будується для однорідних флюїдів. Але в реальних дослідах частіше за все спостерігаються системи, які є просторово неоднорідними поблизу границі стійкості завдяки їх обмеженості, наявності зовнішніх полів, неідеальних стінок та ін. Для врахування обмеженості системи Фішером було запропоновано теорію скейлінгу скінчених систем, розвинену в роботах Чалого О.В., Чалого К.О., Булавіна Л.А., що дозволяє природним чином урахувати наявність поверхонь, які обмежують систему. Методами функціонального розкладу та чисельно моделювання багатьма авторами розв'язано задачу знаходження просторового розподілу густини рідини в обмеженій системі далеко від критичних точок та границі стійкості в різних наближеннях. Аналіз одержаних результатів вказує на те, що властивості рідини в приповерхневих шарах значно відрізняється від властивостей рідини в об'ємній фазі, але у випадках систем, що спостерігаються дослідним шляхом, об'єм приповерхневих шарів значно менше об'єму всієї системи. Проте слід зауважити, що на сьогодні практично відсутні теоретичні дані по просторовому розподілу



густини рідини в обмежених системах у околі критичної точки, здатні пояснити одержані дослідні результати. Необхідно відзначити, що незважаючи на інтерес, що викликає ця проблема, ще не побудовано послідовну теорію, яка дозволяє проводити розрахунки профілів густини рідини в обмежених системах при наявності зовнішнього поля в околі критичної точки з коректним урахуванням кореляційних внесків.

Мета і задачі дослідження. Встановлення загальних особливостей поведінки неоднорідної системи в околі критичної точки. Побудова методів, які дозволяють проводити розрахунки густини таких неоднорідних систем. Теоретичне вивчення розподілу густини за висотою в гравітаційному полі (гравітаційний ефект) в макрообмеженому об'ємі.

Наукова новизна одержаних результатів визначається одержанням нових теоретичних результатів, що дозволяють проводити практичні розрахунки профілів густини неоднорідної рідини в макрообмеженому об'ємі в околі критичної точки методом послідовного врахування кореляційних членів.

Практичне значення одержаних результатів полягає у фундаментальному характері досліджень і встановлених особливостей. Одержані результати можуть бути узагальнені для більш складних систем (багатокомпонентних сумішей, стінок із структурою, зовнішніх полів інших типів тощо), що дозволяє виконувати розрахунки густини (і як наслідок, їхніх властивостей) рідини для багатьох практично важливих випадків. Деякі результати можуть безпосередньо використовуватись у молекулярній фізиці для обробки даних з розсіювання електромагнітного випромінювання та нейтронів неоднорідними рідинами в околі критичної точки та для розрахунків критичних

індексів⁰ та критичних амплітуд рівняння стану конкретних речовин.

Особистий внесок здобувача в отримання наукових результатів. Всі результати одержані самим автором.

Дисертанту повністю належать проведені аналітичні та чисельні розрахунки. Постановка задачі і обговорення результатів проводилось з науковими керівниками. Дослідні результати, що використовувались для порівняння з одержаними результатами, повністю належать одному з наукових керівників – проф. Булавіну Л.А.

Ступінь достовірності. Достовірність отриманих результатів та висновків дисертації забезпечується добрим узгодженням ряду отриманих результатів з існуючими експериментальними даними, результатами комп'ютерного моделювання та висновками інших авторів.

На захист виносяться наступні положення:

1. Гравітаційний ефект в макроскопічно обмежених системах залежить від розмірів системи, що пояснюється наявністю кореляційних внесків в густину неоднорідної рідини в околі критичної точки.
2. Поблизу критичної точки введення локальної густини ентропії, вільної енергії та термодинамічного потенціалу при наявності зовнішніх полів втрачає сенс внаслідок того, що властивості неоднорідної системи мають суттєво нелокальний характер.
3. Нелокальні ефекти в неоднорідних системах, які обмежені ідеальними стінками, поблизу критичної точки призводять до зменшення гравітаційного ефекту як у околі критичної ізотерми, так і в околі критичної ізохори.
4. В неоднорідних системах, обмежених неідеальними стінками, вплив пристінкового потенціалу розповсюджується не на

відстає порядку ефективної дії пристінкових сил, а на весь об'єм системи.

Апробація результатів дисертації: Основні результати досліджень за темою дисертації висвітлені в доповідях: на I Українській конференції "Структура і фізичні властивості непорядкованих систем" (Львів, 1993), The 5th Asian Thermophysical Properties Conference (Tokyo, Japan, 1995), International conference on Supercritical Fluid Extraction (Makhachkala, Russia, 1995), The 15th General Conference Of The Condensed Matter Division Of EPS, (Baveno-Strezo, Lago Maggiore, Italy, 1996), The 14th European Conference on Thermophysical Properties (Lyon, France, 1996), The 10th Conference of the European Colloid and Interface Society (Abo, Finland, 1996), Науковому семінарі з статистичної теорії конденсованих систем (Львів, 1997), засіданні кафедри молекулярної фізики Київського університету ім. Тараса Шевченка.

Публікації. За темою дисертації видано 9 робіт: та 5 тез доповідей, перелік яких наведено у кінці автореферату.

Об'єм і структура дисертації. Дисертаційна робота викладена на 147 друкованих сторінках, містить 29 рисунків та 4 таблиці. Бібліографія містить 176 найменувань. Дисертація складається з вступу, чотирьох розділів, висновку та списку цитованої літератури.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обгрунтовано актуальність роботи, сформульовано головну мету досліджень, відмічена новизна роботи, її практична та наукова цінність. Сформульовані положення, що виносяться на захист.

В першому розділі подано огляд літератури за темою дисертації. В ній коротко висвітлено основні результати, досягнуті в галузі обчислення залежності густини неоднорідної системи від просторових координат. Зокрема, багато уваги присвячено встановленню критеріїв застосування локального рівняння стану для опису неоднорідної системи

$$\mu_0 - \mu(\vec{r}) = u(\vec{r}), \quad (1)$$

що виражає зв'язок між хімічним потенціалом системи та потенціалом зовнішнього поля. Крім того, в цьому розділі наведено короткий перелік основних результатів теоретичних досліджень особливостей поведінки флюїду в обмежених системах.

Проведений огляд існуючої літератури свідчить про те, що на сьогодні практично відсутні теоретичні дані по просторовому розподілу густини рідини в обмежених системах в околі критичної точки, здатні пояснити дослідні результати останніх років.

В другому розділі вивчаються особливості поведінки термодинамічних потенціалів неоднорідних систем. В більшості випадків для розрахунку термодинамічних потенціалів при наявності зовнішнього поля $u(\vec{r})$ вводять густину відповідного термодинамічного потенціалу як функцію точки \vec{r} таким чином, що вона не залежить від геометрії та розмірів системи. У межах даного підходу для хімічного потенціалу системи $\mu(\vec{r})$ у зовнішньому полі можна одержати класичну формулу (1). Але можливість введення локальної густини ентропії та вільної енергії в безпосередньому околі критичної точки потребує окремого розгляду.

На основі загальних статистико-механічних розрахунків можна показати, що густину внутрішньої енергії та ентропії для неоднорідної системи можна надати у вигляді:

$$\epsilon(\bar{r}) = \frac{3}{2}nkT + m\epsilon(\bar{r})F_1(\bar{r}) + \frac{1}{2}n^2 \int_V d\bar{R} \Phi(R) F_2^*(\bar{R}, \bar{r}), \quad (2)$$

$$\begin{aligned} s(\bar{r}) = & \frac{S_0}{V} - \frac{kN}{V} F_1(\bar{r}) \ln F_1(\bar{r}) + \frac{kN(N-1)}{2V^2} \ln F_1(\bar{r}) \int_V d\bar{R} F_2(\bar{R}, \bar{r}) + \\ & + \frac{kN(N-1)}{2V^2} \int_V d\bar{R} F_2(\bar{r}, \bar{R}) - \\ & - \frac{kN(N-1)}{2V^2} \int_V d\bar{R} F_2(\bar{r}_1, \bar{r}_2) \ln F_2(\bar{R}, \bar{r}). \end{aligned} \quad (3)$$

Аналіз виразу (2) вказує на те, що густину внутрішньої енергії можна ввести у будь-якому інтервалі зміни термодинамічних змінних саме завдяки обмеженості радіусу дії сил молекулярної взаємодії $\Phi(R)$. Що ж стосується густини ентропії, то з формули (3) випливає, що її можна ввести лише далеко від критичної точки, коли радіус дії кореляційної функції також складає декілька молекулярних розмірів. Але при наближенні до критичної точки кореляційні функції стають далекодіючими, і в околі критичної точки не має можливості записати ентропію у вигляді об'ємного інтегралу від якої-небудь локальної функції.

Таким чином, для ентропії і, як наслідок, для вільної енергії та термодинамічного потенціалу поблизу критичної точки не можна ввести поняття про відповідну просторову густину, з чого випливає, що рівняння стану неоднорідної системи має нелокальний характер, тобто його не можна подати у тому самому вигляді, що і рівняння стану однорідної системи. Тому виникає потреба побудувати на базі фундаментальних статистико-механічних та термодинамічних принципів послідовну теорію, що описує поведінку термодинамічних потенціалів неоднорідної системи. В цьому розділі шляхом побудови розкладу $\psi(\bar{r})$ в функціональний ряд Тейлора за відхиленнями чисельної густини $\Delta n(\bar{r})$ рідини для

зв'язку потенціалу зовнішнього поля та хімічного потенціалу системи було одержано вираз:

$$\mu(\bar{r}) = \mu_0 + \mu(\bar{r}) + \Delta\mu_{\text{cor}}(\bar{r}), \quad (4)$$

де $\Delta\mu_{\text{cor}}$ - внесок в хімічний потенціал від кореляційних ефектів:

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{\text{cor}}(\bar{r}) = & \int_V c_2(\bar{r}, \bar{r}_1) [\Delta n(\bar{r}_1) - \Delta n(\bar{r})] d\bar{r}_1 + \\ & + \Delta n(\bar{r}) \int_V \int_V c_3(\bar{r}, \bar{r}_1, \bar{r}_2) [\Delta n(\bar{r}_1) - \Delta n(\bar{r})] d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 + \\ & + \frac{1}{2!} \int_V \int_V \int_V c_3(\bar{r}, \bar{r}_1, \bar{r}_2) [\Delta n(\bar{r}_1) - \Delta n(\bar{r})] [\Delta n(\bar{r}_2) - \Delta n(\bar{r})] d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 + \dots \end{aligned} \quad (5)$$

У випадку плавної просторової зміни $\Delta n(\bar{r})$ можна одержати наближений вираз для $\Delta\mu_{\text{cor}}(\bar{r})$:

$$\Delta\mu_{\text{cor}} = a \nabla^2 n(\bar{r}) + b (\nabla n(\bar{r}))^2 + \bar{c} \cdot \nabla n(\bar{r}) + \dots \quad (6)$$

де

$$a = \frac{1}{2} \int_V c_2(\bar{r}_1 - \bar{r})(\bar{r}_1 - \bar{r})^2 d\bar{r}_1 \quad (7)$$

$$b = \frac{1}{6} \int_V \int_V c_3(\bar{r}, \bar{r}_1, \bar{r}_2) (\bar{r}_1 - \bar{r})(\bar{r}_2 - \bar{r}) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2,$$

$$\bar{c} = \int_V c_2(\bar{r}_1 - \bar{r})(\bar{r}_1 - \bar{r}) d\bar{r}_1 + \Delta n(\bar{r}) \int_V \int_V c_3(\bar{r}, \bar{r}_1, \bar{r}_2) (\bar{r}_1 - \bar{r}) \bar{r}_1 d\bar{r}_2. \quad (8)$$

Перший та другий доданки відповідають відомому наближенню Лебовиця-Перкуса (випадок необмеженої системи). Наближення Лебовиця-Перкуса працює лише у випадку нескінчених систем або обмежених систем, в яких внеском доданку \bar{c} можна нехтувати.

Одержані результати свідчать про те, що далеко від критичної точки можна користуватись рівнянням (1). Але при наближенні до критичної точки роль кореляційних доданків $\Delta\mu_{\text{cor}}(\bar{r})$ зростає: і необхідно користуватись виразом (6), з наближенням до критичної точки враховуючи все більше число

поправочних членів, які пов'язані з кореляційними ефектами різних порядків.

Ситуація поблизу критичної точки в присутності зовнішнього поля (наприклад, гравітаційного), потребує особливого підходу. Якщо врахувати, що рівняння стану на критичній ізотермі можна надати у вигляді $(\mu - \mu_c) - |n - n_c|^k$, то похідні $\frac{d^k \mu}{dn^k}$ при наближенні до критичної точки при $k \geq 5$ прямують до нескінченності. Це означає, що прямі кореляційні функції $c_k(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_k)$ при $k \geq 6$ стають далекодіючими в критичній точці, і внесок від доданків, що містять їх під інтегралом, може стати визначаючим при обчисленні хімічного потенціалу в зовнішньому полі.

В *третьому розділі* на основі наближення Лебовиця-Перкуса знайдено профілі густини рідини в обмежених неоднорідних системах різної геометрії. Для цього шляхом мінімізації функціоналу вільної енергії в цьому наближенні

$$\Psi = \int_V d\bar{r} \left\{ \psi_0(n(\bar{r})) + \frac{A}{2} [\tilde{\nabla} n(\bar{r})]^2 + (u(\bar{r}) - \mu)n(\bar{r}) \right\} \quad (9)$$

при умові ізопаузи було отримано диференціальне рівняння для густини

$$\frac{d}{dz} \frac{\chi^2}{\chi^2} \frac{d}{dz} \Delta p(z) = \Delta \mu(\Delta p(z), T) + \frac{n_c}{p_c} (u(z) + \lambda) \quad (10)$$

Це рівняння розв'язувалось для випадків різних полів та рівнянь стану.

1. Плоскопаралельний та сферичний шари в наближенні плавної неоднорідності. В першому випадку розглядалась рідина, що знаходиться в плоскопаралельному шарі товщиною $2L$, а відхилення густини від середнього значення будемо вважати малими: $\Delta p \ll 1$. Поблизу стінок діють сили притягання (випитовування), потенціал яких моделювався виразом:

$$u(z) = 2Be^{-\kappa z} \operatorname{ch} \kappa z. \quad (11)$$

У цьому випадку розв'язок рівняння (10) можна надати у вигляді

$$\Delta\rho(z) = \frac{2Be^{-\kappa z} n_c \chi^* \kappa^2}{\rho_c} \left[-\frac{k/\kappa}{k^2 - \kappa^2} \frac{\operatorname{sh} \kappa L}{\operatorname{sh} \kappa L} \operatorname{ch} \kappa z + \frac{1}{k^2 - \kappa^2} \operatorname{ch} \kappa z + \frac{1}{\kappa^2 L} \operatorname{sh} \kappa L \right] \quad (12)$$

На рис. 1 наведено профілі густини води при $k^{-1} = 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}^{-1}$, $B = 1 \cdot 10^{24} \text{ Дж}$. Як можна бачити з рисунку, далеко від критичної точки профілі густини рідини збігаються з локальним наближенням, тобто лише на відстанях порядку радіуса дії приповерхневих сил мають місце відхилення густини від середнього значення, у всьому ж об'ємі системи густина рідини дорівнює середній. Але при наближенні до критичної точки сингулярно збурений доданок починає відігравати все більшу роль, і зміна густини рідини відбувається в більшій частині об'єму, тобто характерною відстанню, на якій відбуваються суттєві зміни густини, є вже не радіус дії приповерхневих сил, а радіус кореляції системи ξ . Відхилення густини рідини від значення, обчисленого в локальному наближенні, на рівні $z=0$ досягає 30%.

Аналогічні результати було отримано і для сферичного шару.

2. Рідина в плоскопаралельній порі з ідеальними стінками в гравітаційному полі на критичній ізохорі. В цьому випадку розв'язок рівняння (10) має вигляд

$$\Delta\rho(z) = \frac{n_c \chi^* m_0 g}{\rho_c} \left[\frac{1}{\kappa \operatorname{ch} \kappa L} \operatorname{sh} \kappa z - z \right] \quad (13)$$

На рис. 2 наведено профілі густини води. Форма одержаних профілів густини суттєво відрізняється від профілів, отриманих у локальному наближенні. Гравітаційний ефект, одержаний з урахуванням кореляційних доданків, при наближенні до критичної точки зростає, але увесь час залишається менше за ефект, розрахований у локальному наближенні.

3. Рідина в плоскопаралельній порі з експоненційним пристінковим потенціалом у гравітаційному полі на критичній ізохорі. Цей випадок є комбінацією двох попередніх. Розв'язок рівняння (10) має вигляд

$$\Delta\rho(z) = \frac{n_c \chi}{\rho_c} 2B e^{-\kappa z} \left\{ -\frac{\kappa \kappa}{\kappa^2 - \kappa^2} \frac{\text{sh } \kappa L}{\text{sh } \kappa L} \text{ch } \kappa z + \frac{\kappa^2}{\kappa^2 - \kappa^2} \text{ch } \kappa z + \frac{1}{\kappa L} \text{sh } \kappa L \right\} + \frac{n_c \chi}{\rho_c} m_0 g \left\{ \frac{1}{\kappa \text{ch } \kappa L} \text{sh } \kappa z - z \right\} \quad (14)$$

На рис. 3 наведено профілі густини води в цій системі. Наявність неідеальних стінок призводить до того, що відбувається суттєва зміна профілів густини рідини, що необхідно враховувати при дослідному вивченні критичних властивостей рідин та при розрахунку критичних амплітуд. Аналіз формули (14) вказує на те, що при зміні сталої B відбувається суттєва зміна профілів густини рідини, тобто наявність неідеальних стінок здатна суттєвим чином змінити картину, що спостерігається при гравітаційному ефекті. Загальний форма профілю густини суттєво залежить як від маси молекули рідини та значення сталої B , так і від відношення $c = \frac{B}{m_0 g L}$. При різних значеннях c для деяких систем можна спостерігати як майже неспотворений розподіл густини рідини для системи з ідеальними стінками, так і розподіл густини, який практично збігається з розподілом у відсутності гравітаційного поля. Крім того, суттєвим чином змінюється розподіл градієнту густини за координатою, що повинно впливати на результати дослідів з розсіювання світла та нейтронів рідинами в околі критичної точки.

В четвертому розділі шляхом побудови розкладу функціоналу $n[u(\vec{r})]$ у функціональний ряд Тейлора було одержано вираз для густини рідини

$$\Delta n(\bar{r}) = \Delta n_{loc}(r) + \Delta n_{cor}(\bar{r}). \quad (15)$$

де

$$\Delta n_{loc} = n(\mu(\bar{r})) - n \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \Delta n_{cor}(\bar{r}) = & \int_V \hat{F}_2(\bar{r}, \bar{r}_1) [\beta u(\bar{r}_1) - \beta u(\bar{r})] d\bar{r} + \\ & + \beta u(\bar{r}) \int_V \hat{F}_3(\bar{r}, \bar{r}_1, \bar{r}_2) [\beta u(\bar{r}_1) - \beta u(\bar{r})] d\bar{r}_1 d\bar{r} + \\ & + \frac{1}{2!} \int_V \int_V \hat{F}_3(\bar{r}, \bar{r}_1, \bar{r}_2) [\beta u(\bar{r}_1) - \beta u(\bar{r})] [\beta u(\bar{r}_2) - \beta u(\bar{r})] d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 + \dots \end{aligned} \quad (17)$$

Легко бачити, що врахування у виразі (15) лише локального члену можливо лише у випадку, коли зміна зовнішнього поля в об'ємі, що характеризує область локалізації приведеної кореляційної функції $\hat{F}_{2+1}(\bar{r}, \bar{r}_1, \dots, \bar{r}_S)$, мала. Для оцінки внеску $\Delta n_{cor}(\bar{r})$ в загальний гравітаційний ефект розглянемо доданок від першої кореляційної поправки для плоскопаралельного шару. Кореляційну функцію в околі критичної точки оберемо у вигляді Орнштейна-Церніке. У цьому випадку для кореляційного внеску одержимо:

$$\Delta n_{cor}(\bar{r}) = -g n_0 \left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_T \left\{ (L + R_c) \cdot \operatorname{sh} \frac{z}{R_c} - z \cdot \operatorname{ch} \frac{z}{R_c} \right\} \cdot \exp\left(-\frac{L}{R_c}\right). \quad (18)$$

На рис. 4 наведено залежність величини $\eta = \frac{\Delta n_{loc} + \Delta n_{cor}}{\Delta n_{loc}}$ від L/R_c . Як можна бачити, при малих значеннях L кореляційний внесок призводить до зменшення сумарного гравітаційного ефекту приблизно на 10%. З ростом же L внесок кореляційного доданку в профіль густини поступово зменшується.

Таким чином, зменшення висоти зразка, в якому реалізується критичний стан, повинно привести до зменшення гравітаційного ефекту.

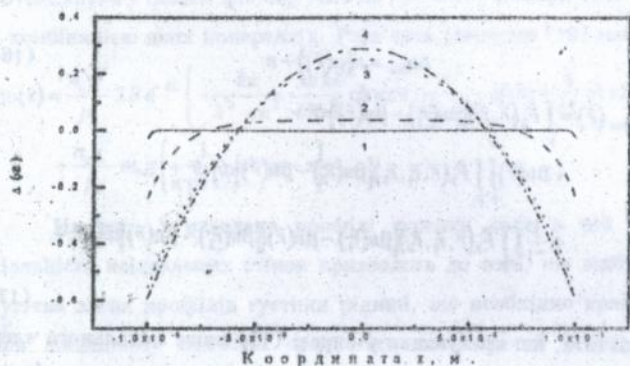


Рис. 1. Профілі густини рідини $\Delta\rho(z)$ ($L=10^5$ м.) при різних значеннях ξ : 1 - 10^{-7} , 2 - 10^{-6} , 3 - $5 \cdot 10^{-6}$; 4 - 10^{-5} м.

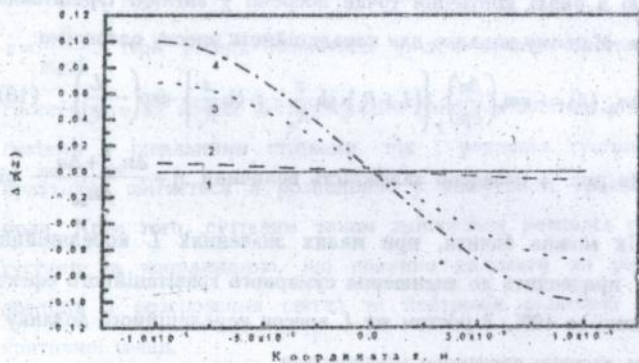


Рис. 2. Профілі густини рідини $\Delta\rho(r)$ для системи $L=10^5$ м. при різних значеннях радіусу кореляції ξ : 10^{-7} (1), 10^{-6} (2), $5 \cdot 10^{-6}$ (3) та 10^{-5} м

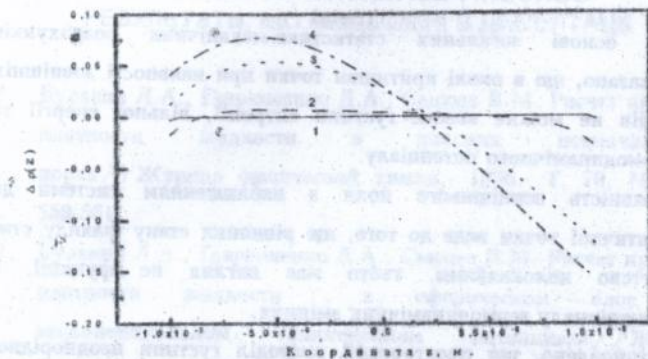


Рис. 3. Профілі густини рідини $\Delta\rho(r)$ для системи $L=10^5$ м., $V=5\cdot 10^{27}$ Дж при різних значеннях радіусу кореляції ξ ; 10^{-7} (1), 10^{-6} , $5\cdot 10^{-6}$ та 10^{-5} м

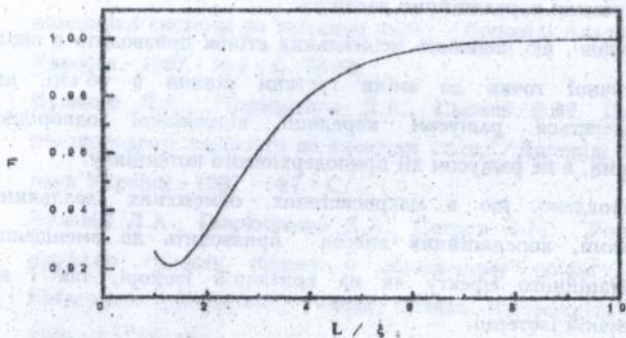


Рис. 4. Залежність $\eta = \frac{\Delta n_{loc}(z) + \Delta n_{cor}(z)}{\Delta n_{loc}(z)}$ від $\frac{L}{\xi}$.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. На основі загальних статистико-механічних розрахунків показано, що в околі критичної точки при наявності зовнішніх полів не можна ввести густини ентропії, вільної енергії та термодинамічного потенціалу.
2. Наявність зовнішнього поля з наближенням системи до критичної точки веде до того, що рівняння стану флюїду стає суттєво нелокальним, тобто має вигляд не функції, а функціоналу термодинамічних змінних.
3. Встановлено, що просторовий розподіл густини неоднорідної рідини, викликаний наявністю зовнішнього поля (зокрема, гравітаційного), в макроскопічно обмеженій системі суттєвим чином залежить від геометрії та розмірів системи.
4. Запропоновано метод для розрахунку густини неоднорідної рідини в околі критичної точки шляхом послідовного врахування кореляційних доданків.
5. Показано, що наявність неідеальних стінок призводить в околі критичної точки до зміни густини рідини в об'ємі, що визначається радіусом кореляції відповідної однорідної системи, а не радіусом дії приповерхневого потенціалу.
6. Встановлено, що в макросистемах, обмежених ідеальними стінками, кореляційний внесок призводить до зменшення гравітаційного ефекту як на критичній ізохорі, так і на критичній ізотермі.
7. Показано, що наявність стінок різної природи призводить до суттєвих відхилень густини від розрахованого в локальному наближенні, що впливає на критичні параметри речовини, розраховані за результатами дослідів.

ПЕРЕЛІК РОБІТ, В ЯКИХ ОПУБЛІКОВАНІ ОСНОВНІ НАУКОВІ
РЕЗУЛЬТАТИ, ЩО ВИКЛАДЕНІ В ДИСЕРТАЦІЇ

1. Булавин Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сысоев В.М. Расчет профиля плотности жидкости в плоских несмачиваемых порах // Журнал физической химии. - 1996. - Т. 70, №3. - С. 559-561.
2. Булавин Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сысоев В.М. Расчет профиля плотности жидкости в сферическом слое при экспоненциальном пристеночном потенциале // Журнал физической химии. - 1996. - Т. 70, №8. - С. 1525-1526.
3. Булавин Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сысоев В.М. Расчет профиля плотности жидкости в ограниченной системе вблизи критической изохоры в гравитационном поле // Журнал физической химии. - 1996. - Т. 70, № 11. - С. 2102-2103.
4. Булавин Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сысоев В.М. Химический потенциал системы во внешнем поле // Доповіди Академії наук України. - 1997. - №2. - С. 79-83.
5. Булавин Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сысоев В.М. Плотность неоднородной жидкости во внешнем поле // Доповіди Академії наук України. - 1997. - №7. - С.
6. Булавин Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сысоев В.М. Розрахунок профілю густини рідини у обмеженому об'ємі // Вісник Київського університету. Серія Фізико-математичні науки. - 1994. - С. 285-292.
7. Булавин Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сысоев В.М. Густина рідини у обмеженому об'ємі на критичній ізохорі // Вісник Київського університету. Серія фізико-математичні науки. - 1995. - С. 247-250.

8. Булавін Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сисоєв В.М. Профіль густини рідини у напівнескінченному об'ємі на критичній ізохорі // Вісник Київського університету. Серія фізико-математичні науки. - 1996, Випуск 1. - С. 256-259.
9. Bulavin L.A., Gavrushenko D.A., Sysoev V.M. Contribution of correlations into the density distribution of non-uniform fluids. K.:1997. -18 pp. (Preprint/Academy of Sciences of the Ukraine, Institute for theoretical physics; ITP-97-6E). o
10. Булавін Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сисоєв В.М. Розподіл густини в обмеженій системі поблизу критичної точки // Тези доповідей І Української конференції "Структура і фізичні властивості неупорядкованих систем". - Ч. I. - Львів. - 1993. - С. 48.
11. Bulavin L.A., Gavrushenko D.A., Sysoev V.M. Calculation of density profile of liquid in limited system // Proc. The 5th Asian Thermophysical Properties Conference. - Tokyo. - 1995. - P. 847-849.
12. Bulavin L.A., Gavrushenko D.A., Sysoev V.M. Density profile of liquid in limited system in the vicinity of critical point // Proc. The 15th General conference of the Condensed matter division of EPS. - Baveno-Strezo, Italy. - 1996. Europhysics conference abstracts. - 1996. Vol. 20A. - P. 77, Po1.109D.
13. Bulavin L.A., Gavrushenko D.A., Sysoev V.M. Density profile of liquid in finite-size system // Conference Book of 14th European Conference on Thermophysical Properties. - Lyon. - 1996. P. 390 (P4-30).
14. Булавін Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сисоєв В.М. Термодинамічні властивості рідин у зовнішньому полі // Тези доповідей Наукового семінару з статистичної теорії конденсованих систем. - Львів. - 1997. - С. 15.

Гаврюшенко Д.А. Влияние корреляционных эффектов на распределение плотности неоднородной жидкости. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14 - теплофизика и молекулярная физика. - Киевский университет им. Тараса Шевченко, Киев, 1997.

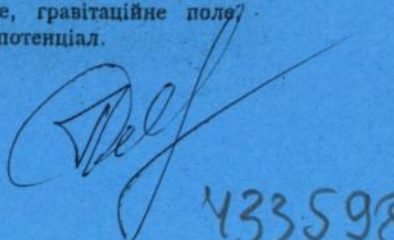
Защищается 14 научных работ, в которых проведены систематические исследования распределения плотности флюида в граничных неоднородных системах. Показано, что расчет плотности неоднородной жидкости на основе локальных выражений можно выполнять только вдали от критической точки. Методами статистической механики получены выражения для расчета профилей жидкостей во внешних полях в широком интервале изменения термодинамических параметров. На основе полученных нелокальных выражений рассчитаны профили плотности систем разной геометрии в различных полях при использовании разных уравнений состояния. Показано, что учет корреляционных слагаемых приводит к значительным отклонениям плотности от значений, рассчитанных в локальном приближении. Полученные теоретические результаты находятся в хорошем согласии с результатами других авторов.

Gavrushenko D.A. The influence of correlation effects on density distribution of a non-uniform liquid. - Manuscript.

Thesis for the scientific degree of Candidate of Science (Physics and Mathematics) is presented as manuscript specialized in molecular and heat physics - 01.04.14. - Taras Shevchenko Kiev university. - Kiev, 1997.

The thesis is based on 14 publications dealing with systematic investigation of fluid density distribution of non-uniform systems. Calculation of non-uniform liquid density in the frame of a local approach was shown to be valid far from a critical point only. Expressions to calculate density profiles of liquids under external fields within a wide range of thermodynamic parameters variation were derived. Density profiles of liquid within different geometry systems were obtained on the basis of local expressions. It was shown that correlation terms lead to essential deviation of a density values from local ones. The obtained results are in good agreement with the other authors' investigation of density distribution.

Ключові слова: неоднорідний флюїд, кореляційні функції, радіус кореляції, густина флюїду, зовнішнє поле, гравітаційне поле, обмежена система, критична точка, хімічний потенціал.



433598

АВ 38.395

Год изд. 1984. Формат бум. 16. Печ. оф. № 2. Объемный п. 1.
Ум. тираж 100 экз. Ф-т № 10. Тираж Под.прим. 100 экз. 9720.

ДВНШ Мин.вузов Украины, 252077, Киев, вул. Гоголя, 150.