

**КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

На правах рукопису  
УДК 532

**Фахретдінов Ідріс Акрамович**

**МОЛЕКУЛЯРНА ТЕОРІЯ РІВНОВАЖНИХ  
ВЛАСТИВОСТЕЙ СУМІШЕЙ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ З  
ВРАХУВАННЯМ КОРЕЛЯЦІЙНИХ ЕФЕКТИВ**

Спеціальність 01.04.14 - теплофізика і молекулярна фізика

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття вченого ступеня доктора фізико-математичних наук

Київ-1997



00751654 (S)

AB 38.881

Дисертація є рукописом

Роботу виконано на кафедрі молекулярної фізики фізичного факультету  
Київського університету імені Тараса Шевченка

Наукові консультанти: член-кореспондент НАН України доктор фізико-математичних наук, професор Булавін Л.А., Київський університет імені Тараса Шевченка, зав. кафедрою.

Доктор фізико-математичних наук, професор  
Чалий О.В., Національний медичний університет  
України, зав. кафедрою.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор  
Головко М.Ф., Інститут фізики конденсованих систем  
НАН України, м.Львів, зав. відділом.

доктор фізико-математичних наук, професор  
Маломуж Н.П., Одеський держуніверситет, професор.

доктор фізико-математичних наук, професор  
Погорелов В.С., Київський університет імені Тараса  
Шевченка, професор.

Провідна установа: Інститут теоретичної фізики НАН України.

Захист відбудеться "23" травня 1997 р. о 14<sup>30</sup> год. на засіданні спеціалізованої ради Д.26.001.08 по захисту дисертації на здобуття наукового ступеню доктора фізико-математичних наук при Київському університеті імені Тараса Шевченка ( 252022, МСП, проспект акад. Глушкова, 6, Фізичний факультет, ауд. 500).

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Київського університету імені Тараса Шевченка (м. Київ, вул. Володимирська, 62).

Авторсфрат розіслано "20" листопада 1997 р.

Вчений секретар спеціалізованої ради  
доктор фізико-математичних наук

Л.В.Попереченко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Дослідження рівноважних і кореляційних властивостей сумішей в широкій області зміни термодинамічних параметрів викликає значний науковий і практичний інтерес. Це пов'язано з тією обставиною, що сучасні методи статистичної теорії рідкого стану в основному застосовуються до дослідження властивостей однокомпонентних систем, а дослідженням багатокомпонентних систем приділяється набагато менше уваги. Це ж саме відноситься до вивчення властивостей сумішей поблизу границі стійкості фаз та в околі критичної точки.

Одним з важливих методів статистичної теорії рідкого стану є метод інтегральних рівнянь для радіальних функцій розподілу (РФР). На основі відомих систем інтегральних рівнянь Перкуса-Йсвіка (ПІ) та гіперланцюгового наближення (ГПЛ) досліджуються теплофізичні властивості сумішей в широкій області зміни термодинамічних параметрів, включаючи околі критичної точки. Із аналізу результатів цих досліджень витікає, що метод інтегральних рівнянь в статистичній теорії сумішей потребує подальшого розвитку. Це пов'язано з тим, що відомі системи інтегральних рівнянь мають обмежені границі застосування, а результати розрахунків, проведених на їх основі в критичній області не відповідають висновкам сучасної теорії критичних явищ (теорії масштабної інваріантності та ренормалізаційної групи). Відповідні розрахунки в області високих тисків не відповідають даним сучасного експерименту.

Друге коло важливих проблем статистичної теорії багатокомпонентних систем пов'язано з рівнянням стану сумішей. При дослідженні теплофізичних властивостей сумішей майже завжди використовуються емпіричні рівняння стану, які містять два і більше підгоночних параметрів. Останнім часом у зв'язку з розвитком комп'ютерних методів застосовуються багатопараметричні рівняння стану, в яких кількість параметрів наближається до числа експериментальних точок. Ці багатопараметричні рівняння стану не базуються на фундаментальних фізичних принципах, що залишає відкритим питання про залежність цих параметрів від характеристик міжмолекулярних потенціалів та мікроструктури сумішей. В зв'язку з цим підхід до проблеми рівняння стану густих сумішей газів і рідин, оснований на досягненнях сучасної статистичної термодинаміки, є актуальним.

Важливою проблемою теорії багатокомпонентних систем є дослідження властивостей сумішей в області фазових перетворень в обмежених об'ємах. Ці задачі викликають в останній час підвищений інтерес у зв'язку з різноманітними практичними застосуваннями, прикладами яких можуть бути фазові перетворення в пористих середовищах, поверхневих шарах та інтерфазах.

### Мета і задачі дослідження:

1. Одержання систем інтегральних рівнянь для РФР, які адекватно описують рівноважні властивості багатокомпонентних систем в широкій області зміни термодинамічних параметрів, включаючи околі критичної точки.

2. Застосування одержаних систем інтегральних рівнянь до проблеми рівняння стану в різних областях зміни термодинамічних змінних.

3. Встановлення критеріїв глибини вторгнення в метастабільну область рідких сумішей.

4. Аналіз особливостей кореляційних і термодинамічних властивостей сумішей, які знаходяться в критичному стані в обмежених перехідних шарах у зовнішньому гравітаційному полі.

### Наукова новизна одержаних результатів.

Одержано нові системи інтегральних рівнянь для РФР з метою опису кореляційних і теплофізичних властивостей сумішей як в критичній області, так і віддалік від неї. Діаграмний аналіз одержаних інтегральних рівнянь, а також розрахунок на їх основі рівняння стану системи твердих сфер, свідчать про їх перевагу порівняно із системою рівнянь ПЙ і ГПЛ. Асимптотики кореляційних функцій, які є розв'язками одержаних інтегральних рівнянь, узгоджуються з висновками сучасної теорії критичних явищ. Показано, що в околі критичної точки закон Вант-Гоффа для осмотичного тиску порушується. На основі однієї із систем запропонованих інтегральних рівнянь одержано рівняння стану рідких сумішей, яке має функціональний вигляд відомого емпіричного рівняння стану Тейта. Встановлено критерій застосування рівняння Тейта для сумішей.

На основі теорії збурень в ізобарично-ізотермічному ансамблі одержано вираз для концентраційної залежності питомих об'ємів подвійних і потрійних сумішей. Запропоновано критерій вторгнення в метастабільну область при перегріванні та при пересіченні сумішей. Одержано важливу теоретичну інформацію про специфіку поведінки сумішей в обмежених об'ємах на основі розрахунків парної кореляційної функції флуктуацій параметра порядку. Досліджено гравітаційний ефект в перехідних шарах.

**Практичне значення одержаних результатів** визначається фундаментальністю досліджуваних питань. Результати, одержані в дисертації, мають велике значення для розв'язку задач молекулярної фізики, теплофізики, фізичної хімії та біофізики. Їх можна використати при розв'язуванні технологічних задач у різних галузях нафтохімічної промисловості та при розв'язуванні проблем екології.

**Особистий внесок здобувача** полягає у виборі напрямку досліджень, у формуванні задач у побудові та безпосередньому практичному застосуванні нових методів їх

розв'язування, в обговоренні результатів досліджень, у написанні наукових статей по результатах досліджень.

Основні положення, що виносяться на захист:

1. При розгляді кореляційних властивостей бінарних сумішей поблизу критичного стану слід виділити два випадки:

а) ізоморфний ( $T=T_c$ ,  $\mu=\mu_1-\mu_2=\text{const}$ , де  $T_c$  - критична температура,  $\mu$  - хімічний потенціал і - компоненти суміші);

б) осмотичний ( $T=T_c$ ,  $\rho_i=\text{const}$ , де  $\rho_i$  - густина і - компоненти суміші).

В ізоморфному випадку асимптотики прямих (ПКФ) та парних кореляційних функцій (КФ) співпадають з асимптотиками ПКФ і КФ однокомпонентної системи. В осмотичному випадку ПКФ стають більш дальнодіючими, а КФ менш дальнодіючими ніж відповідні ПКФ і КФ однокомпонентних систем.

2. З наближенням до критичного стану бінарної суміші з газової області в рівнянні стану суміші поряд з віральними членами з'являються неаналітичні доданки, причому в ізоморфному випадку їх внесок починається з шостого, а в осмотичному випадку з другого вірального коефіцієнту.

3. Рівняння Вант-Гоффа для осмотичного тиску в околі критичного стану стає неадекватним для температур, які задовольняють умові  $(T-T_c)/T_c < 10^{-2}$ .

4. Використовуючи метод інтегральних рівнянь статистичної теорії рідкого стану виявлено, що відоме емпіричне рівняння стану Тейта для сумішей, молекули яких взаємодіють за допомогою потенціалу "м'яких сфер" не змінює свого функціонального вигляду тільки при умові рівності параметрів крутизни сил відштовхування  $m_{ij}$  для різних компонентів. У протилежному випадку при невеликій різниці між  $m_{ij}$  для різних компонентів суміші до рівняння стану Тейта треба додати два поправочних члени, один з яких пов'язаний з необхідністю врахування різниці між параметрами крутизни  $m_{ij}$ , а другий - з тиском ідеального газу.

5. Глибина можливого вторгнення в область метастабільних станів перегрітих і пересичених бінарних сумішей в нефлуктуаційному випадку визначається як параметрами термодинамічного стану системи, так і індивідуальними молекулярними властивостями суміші (ця залежність виражається через так зване число Гинзбурга  $G_1$ ). На відміну від переходу рідина-пар однокомпонентної системи в бінарній суміші  $G_1$  залежить нелінійно від концентрації, що є причиною нелінійної залежності температур досяжного перегріву та пересичення сумішей від концентрації.

6. Кореляційна функція флуктуацій повної густини суміші, що знаходиться в критичному стані пароутворення в плоско-паралельному шарі у зовнішньому гравіта-

ційному полі, є осцилюючою, причому ізоотропність середовища, що викликана дією зовнішнього поля, призводить до затухаючого характеру осциляцій. Продольна складова радіусу кореляції має сингулярність при новій критичній температурі, яка відмінна від критичної температури нескінченної системи і залежить від товщини поверхневого шару. Обмеженість системи і дія зовнішнього поля веде до зміни критичних параметрів та до зменшення ефективних критичних індексів.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати одержані в дисертації доповідалися на 2-ій Міжнародній нараді по теорії і структурі рідкої фази (Росток, НДР, 1976 р.), Всесоюзному симпозиумі по критичним явищам (Новосибірськ, 1977 р.), II-ій Всесоюзній конференції по поверхневим явищам в рідинах (Ленінград, 1978 р.), 5-му Всесоюзному симпозиумі "Гідродинаміка і теплофізика магнітних рідин" (Юрмала, 1980 р.), 6-ій Республіканській конференції по будові і властивостям шлакових розплавів (Свердловськ, 1986 р.), 8-му робочому семінарі по міжмолекулярним взаємодіям і конформаціям молекул (Пушино, 1987 р.), 15-й Всесоюзній конференції "Актуальні питання фізики аеродисперсних систем" (Одеса, 1989 р.), 8-му Всесоюзному симпозиумі по міжмолекулярним взаємодіям і конформаціям молекул (Новосибірськ, 1990 р.), на науково-технічній конференції "Удосконалення існуючих теплових схем і теплотехнологічних процесів" (Челябінськ, 1994 р.), 2-ій Міжнародній теплофізичній школі (Тамбов, 1995 р.), наукових конференціях "Університети Росії" (Уфа, 1995 р., 1996 р.), на Міжнародних конференціях: 15<sup>th</sup> General conference of the Condensed Matter Division (Baveno-Stresa, Italy, 1996), 14<sup>th</sup> European Conference on Thermophysical Properties (Lyon, France, 1996), 13<sup>th</sup> Symposium on Thermophysical Properties (Boulder, CO USA, 1997).

**Публікації.** Результати дисертації опубліковані у 26 статтях у наукових журналах, 8 статтях у збірниках наукових праць та у 4 матеріалах і тезах конференцій.

**Структура та обсяг дисертаційної роботи.** Дисертаційна робота викладена на 268 друкованих сторінках, містить 14 малюнків та 16 таблиці. Бібліографія містить 301 найменувань. Дисертація складається із вступу, 7 розділів, висновку та списку цитованої літератури.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі дано обґрунтування актуальності розглянутих в дисертації проблем, сформульовано мету роботи, відображено наукову новизну, наводяться основні положення, що виносяться на захист.

В першій главі з метою ефективного урахування далекодії прямих кореляційних функцій (ПКФ)  $C_{ij}(r)$  за допомогою метода функціонального розкладу твірного функціонала

$$\Phi_a = \left\{ F_i^i(\bar{r}) \exp[\beta \{ \psi_i(\bar{r}) - \phi_{ij}(\bar{r}, \bar{r}_0) \}] \right\}^a \quad (1)$$

одержано систему параметричних інтегральних рівнянь для РФР  $g_{ij}(r)$  у вигляді

$$\left\{ g_{ij}(\bar{r}_1 - \bar{r}_0) \exp[\beta \phi_{ij}(\bar{r}_1 - \bar{r}_0)] \right\}^a = 1 + a \sum_{k=1}^{\rho_k} C_a^{ik}(\bar{r}_1 - \bar{r}_2) \left[ g_{kj}(\bar{r}_2 - r_0) - 1 \right] d\bar{r}_2 \quad (2)$$

з ПКФ

$$C_a^{ij}(\bar{r}_1 - \bar{r}_2) = \left[ g_{ij}(\bar{r}_1 - \bar{r}_2) - 1 \right] - \frac{1}{a} \left\{ \left[ g_{ij}(\bar{r}_1 - \bar{r}_2) \right]^a \exp[a\beta \phi_{ij}(\bar{r}_1 - \bar{r}_2)] - 1 \right\}. \quad (3)$$

де  $\beta = \frac{1}{K_B T}$ ,  $K_B$  - стала Больцмана,  $\rho_k$ -густина  $k$ -компоненти,  $\phi_{ij}(\bar{r}_1 - \bar{r}_2)$  - потенціали

міжмолекулярної взаємодії молекул сортів  $i$  і  $j$ ,  $F_i^i(\bar{r}|\psi_i)$  - унарна функція розподілу густини  $i$ -ого компонента у зовнішньому полі  $\psi_i(r)$ . Якщо  $a \rightarrow 1$ , то система (2) перетворюється в систему інтегральних рівнянь ПЙ, а якщо  $a \rightarrow 0$ , то система (2) стає системою рівнянь ГПЛ. Таким чином при  $0 \leq a \leq 1$  в ПКФ (3) повинна бути ефективно врахована дальнодія і внаслідок цього компенсовані недоліки ПКФ наближень ПЙ і ГПЛ. Діаграмний аналіз ПКФ (3), виконаний в роботі показує, що вона містить тільки частину діаграм наближення ГПЛ, які мають нескорочені дальнодіючі внески. З метою перевірки можливостей одержаної системи параметричних інтегральних рівнянь (2) проведено розрахунки вірйальних коефіцієнтів для моделі твердих сфер. Результати розрахунків наведено у таблиці 1.

Як видно із таблиці, вірйальні коефіцієнти, які одержано з параметричного інтегрального рівняння, більш близькі до точних значень ніж вірйальні коефіцієнти наближень ПЙ, ГПЛ та ББ'КІ. Параметричне інтегральне рівняння (2) було також розв'язано чисельними методами для однокомпонентної системи твердих сфер у випадку розрахунків проведених густини  $\rho \sigma^3/2$  ( $\sigma$  - діаметр твердої сфери) 0,25 і 0,4. Результати розв'язань свідчать про те, що наближення параметричного інтегрального рівняння

Таблиця 1

Результати розрахунків віральних коефіцієнтів для моделі твердих сфер

Рівняння		$V_1/b_0^3$	$V_2/b_0^4$
Точне значення		0.2869	0.1103
ГЛН	P	0.4453	0.1447
	c	0.2092	0.0493
ПЙ	P	0.2500	0.0859
	c	0.2969	0.1211
БББГКІ	P	0.2252	0.0475
	c	0.3424	0.1335
Параметричне		0.2842	0.1046

вносить суттєву поправку в РФР, яка є аналітичним розв'язком рівняння ПЙ, а ПКФ  $C(r)$  в цьому наближенні має дальнодіючий "хвіст", який простягається до відстані  $1.5\sigma$ .

Слід визначити, що метод функціонального розкладу твірного функціоналу, який застосовується для одержання системи параметричних інтегральних рівнянь, зустрічається з двома суттєвими труднощами. По-перше, не має фізичного принципу, згідно якому можна задавати конкретний вигляд твірного функціоналу. По-друге, вибравши якийсь твірний функціонал, заздалегідь неможливо визначити критерії застосування одержаних інтегральних рівнянь для РФР, тому що  $F_1^1(\vec{r}|\psi_i)$  складним чином залежить від  $\psi_i$  і часткових функцій розподілу. У зв'язку з цим для вирішення проблеми вибору твірного функціоналу виникає необхідність пошуку достатньо простих наближених співвідношень між потенціалом зовнішнього поля  $\psi_i$  та густиною  $\rho_i = \frac{N_i}{V}$ , де  $N_i$  - число частинок  $i$ -го компонента, а  $V$  - об'єм суміші. Для знаходження цього співвідношення використовується масштабне перетворення просторових координат фазового простору, відповідних одному з компонентів суміші. Показано, що

масштабне перетворення з масштабним фактором  $q_i(\vec{r}) = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/3} = \left(\frac{\rho_0}{\rho_i}\right)^{1/3}$  ( $\rho_0$  - густина в базисному стані) відповідає віртуальній зміні густини  $i$ -го компонента в точці  $\vec{r}$ .

Припущення, що твірний функціонал є аналітичною функцією змінних  $u = \beta\psi_\alpha(\vec{r})$  та  $v = F_i^n(\vec{r}|\psi_\alpha) - F_i^n(\vec{r}|0)$ , тобто

$$\Phi[u, v] = \sum_{i,j} a_{ij} u^i v^j, \quad (4)$$

а також використання методу Куммера для поліпшення збіжності ряду (4) приводить до вибору твірного функціоналу у вигляді

$$\Phi[F_i(\vec{r}|\psi_i), \psi_i] = \sum_n \beta a_n \left[ (\psi_i(q_i, \vec{r}))^n - (\psi_i(\vec{r}))^n \right] F_i^n(\vec{r}|\psi_i). \quad (5)$$

За допомогою твірного функціоналу (5) одержано систему інтегральних рівнянь для РФР, яка має вигляд системи інтегральних рівнянь Орнштейна-Церніке з ПКФ, що задовольняє співвідношенню

$$\hat{M}_{\vec{r}}(q_i) C_{\vec{r}}(q_i) = -g_{\vec{r}}(q_i) \hat{M}_{\vec{r}}(q_i) \beta \Phi_{\vec{r}}(q_i), \quad (6)$$

де оператор  $\hat{M}_{\vec{r}}$  визначається виразом

$$\hat{M}_{\vec{r}}(q_i) = \exp\left\{ (q_i - 1) \vec{r} \vec{\nabla}_{\vec{r}} \right\} - 1 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\vec{r} \vec{\nabla}_{\vec{r}})^n}{n!} (-1)^n.$$

З розвинутої теорії витікає ще два можливих варіанта вибору твірного функціонала. За аналогією з функціоналами, які приводять до систем інтегральних рівнянь ПЙ і ГПЛ, можна побудувати твірні функціонали

$$\Phi_1[F_i(\vec{r}|\psi_i), \psi_i] = F_i(\vec{r}|\psi_i) \exp\left\{ -\beta[(\psi_i(q_i, \vec{r})) - \psi_i(\vec{r})] \right\},$$

$$\Phi_2 = \ln \left\{ \Phi_1[F_i(\vec{r}|\psi_i), \psi_i] \right\},$$

які у випадку  $q_i \rightarrow \infty$  переходять відповідно в твірні функціонали наближень ПЙ і ГПЛ.

У другій главі на основі аналізу асимптотик ПКФ, одержаних в першій главі, робиться висновок, що за допомогою системи параметричних інтегральних рівнянь

неможливо описати поведінку сумішей поблизу границі стійкості та в околі критичного стану. З метою адекватного опису властивостей сумішей в критичній області твірний функціонал подається у вигляді суми Дарбу

$$\Phi(y_a) = \Phi_{\text{per}}(y_a) + \Phi_{\text{cint}}(y_a), \quad (7)$$

де функціонал  $\Phi_{\text{per}}$  породжує систему рівнянь для РФР, яка відповідає звичайній "гладкій" області зміни термодинамічних змінних, а  $\Phi_{\text{cint}}$  забезпечує коректний опис критичної поведінки. Регулярні та сингулярні частини твірних функціоналів було вибрано у вигляді

$$\Phi_{\text{per}}(y_a) = y_a, \quad (8)$$

$$\Phi_{\text{cint}}(y_a) = A(y_a - 1)^n,$$

де  $y_a = F_1(r) \exp(\beta[\psi_1(r) - \varphi_0(r, r_0)])$  є функціонал наближення ПЙ,  $n$  - показник, значення якого буде визначено нижче, а  $A \approx 1$ . Функціонал вигляду (7) з урахуванням (8) приводить до системи інтегральних рівнянь для РФР  $g_{ij}(r)$

$$\hat{\Pi} \{g_{ij}(r)\} = \hat{\Pi}_{\text{ПЙ}} \{g_{ij}(r)\} + A \{g_{ij}(r) \exp(\beta \varphi_{ij}(r)) - 1\}^n + \quad (9)$$

$$\sum_{k=1}^2 \rho_k \int [g_{ik}(\bar{r} - \bar{r}') \exp(\beta \varphi_{ik}(\bar{r} - \bar{r}') - 1)]^n [g_{kj}(r') - 1] d\bar{r}' = 0,$$

де  $\hat{\Pi}_n \{g_{ij}(r)\}$  - інтегральний оператор рівнянь наближення ПЙ. Системі рівнянь (9) відповідає матриця  $C_{ij}(r)$  вигляду

$$C_{ij}(r) = C_{\text{ПЙ}}^{ij}(r) - C_{\text{cint}}^{ij}(r), \quad (10)$$

де

$$C_{\text{cint}}^{ij}(r) = A [g_{ij}(r) \exp(\beta \varphi_{ij}(r)) - 1]^n. \quad (11)$$

Поблизу критичного стану дальнюдіюча поведінка  $C_{ij}(r)$  з (10) визначається другим доданком, асимптотична поведінка якого, а отже і усієї ПКФ при короткодіючому міжмолекулярному потенціалі має вигляд

$$C_{ij}(r) \sim [g_{ij}(r) - 1]^n \quad (r \rightarrow \infty). \quad (12)$$

Величина показника  $n$  залежить від напрямку підходу до критичного стану. В дисертації розглянуто напрямки:

1) напрямком, ізоморфний критичній ізотермі чистої речовини, тобто

$$T = T_c, \quad \mu_1 - \mu_2 = \mu = \text{const},$$

де  $T_c$  - критична температура, а  $\mu_i$  - хімічний потенціал компонента "і";

2) так званий неізоморфний напрямок, коли

$$T = T_c, \quad \rho_i = \text{const}$$

Випадок, коли  $\mu = \text{const}$  відповідає бінарній системі, яка є відкритою по відношенню до обох компонентів суміші, а випадок,  $\rho_i = \text{const}$  відповідає системі, як є закритою по відношенню до одного з компонентів. Таким чином, неізоморфний напрямок відповідає осмотичній рівновазі.

Оскільки масштабні розмірності кореляційних функцій  $h_{ij} = g_{ij} - 1$ ,  $\Delta_h$  та ПКФ  $\Delta_c$  пов'язані співвідношенням

$$\Delta_h + \Delta_c = 2d, \quad (13)$$

де  $d$  - розмірність простору, а в критичному стані  $h_{ij}(r \rightarrow \infty) \sim 1/r^{1+\eta}$ , то ПКФ у трьохвимірному просторі в ізоморфному випадку буде мати асимптотику

$$C_{ij}^{\eta}(r) \sim \frac{1}{r^{5-\eta}} \sim \frac{1}{r^{\delta(1+\eta)}}, \quad (14)$$

де  $\eta$  і  $\delta$  - відомі критичні індекси. Порівняння асимптотичної поведінки  $C_{\text{sing}}^{\eta}(r)$  із (11) у випадку короткодіючих міжмолекулярних потенціалів з виразом (14) веде до висновку, що  $\eta = \delta$ .

Для визначення  $\nu$  в неізоморфному напрямку було використано теорему оберненої стисливості у вигляді

$$\left( \frac{\partial P}{\partial \rho_i} \right)_{T, \rho_k} \sim \int C_{T, \rho_k}^{\eta}(r) dr \sim \tau^{\alpha}, \quad (15)$$

де  $P$  - тиск,  $\tau = |T - T_c|/T_c$ , критичний індекс ізохорної теплоємності  $\alpha \approx 0,11$ . Із виразу (15) витікає співвідношення для масштабної розмірності ПКФ у тривимірному просторі

$$\Delta_c = 3 + \alpha/\nu = 2/\nu,$$

де критичний індекс радіуса кореляції  $\nu \approx 0,6$ . Згідно з (13)  $\Delta_h = 3 - \alpha/\nu = 2(1 - \alpha)/\nu$ . Оскільки

$\int C_{T, \rho_k}^{\eta}(r) dr \sim R_c^{3 - \alpha/\nu}$  ( $R_c \sim \tau^{-\nu}$  - радіус кореляції), то в цьому випадку одержуємо  $\nu = (3 + \alpha/\nu)/(3 - \alpha/\nu) = 1/(1 - \alpha) \approx 0,11$ . Таким чином, кореляційна функція та ПКФ мають асимптотики, що узгоджені з висновками теорії масштабної інваріантності, а саме:

При  $\mu = \text{const}$

$$h_{T, \mu}^{\eta}(r) \sim 1/r^{1+\eta}, \quad C_{T, \mu}^{\eta}(r) \sim 1/r^{5-\eta} \quad (\eta \leq 0,05),$$

при  $\rho_i = \text{const}$

$$h_{T, \rho_k}^{\eta}(r) \sim 1/r^{3-\alpha/\nu}, \quad C_{T, \rho_k}^{\eta}(r) \sim 1/r^{3+\alpha/\nu}.$$

Цікаво відмітити, що у випадку  $\mu = \text{const}$  критична поведінка  $h_{T,\mu}^{\eta}(r)$  і  $C_{T,\mu}^{\eta}(r)$  повністю ізоморфна критичній поведінці кореляційної функції  $h(r)$  і ПКФ  $C(r)$  однокомпонентної рідини, а у випадку  $\rho_i = \text{const}$   $h_{T,\rho_i}^{\eta}(r)$  і  $C_{T,\rho_i}^{\eta}(r)$  виявляє зовсім інші критичні особливості, а саме  $h_{T,\rho_i}^{\eta}(r)$  стає більш короткодійною ніж  $h_{T,\mu}^{\eta}(r)$  ( $3-\alpha/\nu=2.8$ ,  $1+\eta=1.05$ ), в той час як  $C_{T,\rho_i}^{\eta}(r)$  стає більш дальнодієючою ніж  $C_{T,\mu}^{\eta}(r)$  ( $3+\alpha/\nu=3.2$ , а  $5-\eta \approx 4.95$ ).

На основі системи інтегральних рівнянь (9) розглянуто рівняння стану бінарної суміші в критичній, газовій, рідкій і проміжних областях. Дійсно, оцінки інтегралів для оберненої ізотермічної стисливості приводять до виразів

$$\int [C_{c \ln}^{\eta}(r)]_{\mu} \sim R_C^{-2+\eta}, \quad \int [C_{pc}^{\eta}(r)]_{\mu} d\vec{r} \sim R_C^{3-m_{ij}}, \quad (16)$$

$$\int [C_{c \ln}^{\eta}(r)]_{\rho_i} d\vec{r} \sim R_C^{-\alpha/\nu}, \quad (17)$$

де  $m_{ij}$  - показник ступеню міжмолекулярного потенціалу сил притягання. Із виразу (16) витікає, що відношення критичного (сингулярного) і регулярного внесків ПКФ в рівняння стану пропорційно  $R_C^{m_{ij}-5+\eta}$ . Таким чином, при реалістичному потенціалі ( $m_{ij} \geq 6$ ) з наближенням до критичного стану сингулярний внесок стає домінуючим. Оскільки кореляційні функції  $h_{T,\mu}^{\eta}(r)$ , а також відповідні ПКФ  $[C_{\text{sing}}^{\eta}]_{\mu}$  мають коректні асимптотики, що узгоджені з вимогами теорії масштабної інваріантності, то рівняння стану бінарних сумішей в критичній області при  $\mu = \text{const}$  має відомий вигляд, співпадаючий з рівнянням стану однокомпонентних систем. Для ізотермічного випадку з фіксованим складом одного із компонентів суміші, як витікає із виразів (16) і (17), відношення критичного та регулярного вкладів і рівняння стану пропорційно  $R_C^{m_{ij}-3-\alpha/\nu}$ . Таким чином, як і у випадку  $\mu = \text{const}$  поблизу критичного стану вирішальним внеском в рівняння стану бінарної суміші є внесок від сингулярної частини ПКФ. Однак слід відзначити, що у неізоморфному випадку внесок сингулярної частини ПКФ в рівняння стану є переважним в більш широкому околі критичної точки ніж у ізоморфному випадку.

В газовій області віддалік від критичної точки  $C_{pc}^{\eta}(r)$  і  $g_{ij}(r)\exp\{\beta\varphi_{ij}(r)\}$  можна розкласти в ряд по степеням повної густини суміші, що приводить до рівняння стану у вигляді

$$\frac{P}{K_B T} = \sum_N \rho^N \left[ A_N(T, x_1, x_2) + \rho^n B_N(T, x_1, x_2) \right], \quad (18)$$

де  $A_N(T, x_1, x_2)$  - віріальні коефіцієнти, обчислені за допомогою  $C_{pe}^{\#}(r)$ ,  $B_N(T, x_1, x_2)$  функції температури і концентрацій. В ізоморфному випадку  $n = \delta$  ( $\delta \leq 5$ ). Таким чином рівняння стану (18) для малих густин є віріальним рівнянням стану. Додаткові доданки з коефіцієнтами  $B_N(T, x_1, x_2)$ , зв'язані із сингулярною частиною ПКФ, дають внесок в рівняння стану тільки при великих густинах, не змінюючи при цьому значень перших шести віріальних коефіцієнтів. У випадку  $\rho_c = \text{const}$   $n = 1/(1-\alpha) \approx 1,1$ . Тоді сингулярні доданки дають внесок в тиск починаючи з другого віріального коефіцієнту. Цей цікавий результат пов'язан з тією обставиною, що з наближенням до критичного стану вже другий віріальний коефіцієнт для осмотичного тиску є сингулярним.

У перехідній області від критичної до газової враховано асиметричні і неасиметричні поправки шляхом відповідного вибору твiрного функціонала.

У зв'язку з тим, що кореляційні і термодинамічні властивості суміші визначаються умовами наближення до критичної точки і при цьому особливо виділяється осмотична умова ( $\rho_c = \text{const}$ ), має інтерес дослідження осмотичних явищ поблизу критичної точки "рідина-пар" розчинів. Показано, що в тій області зміни термодинамічних параметрів, коли

$$2\nu\Pi \left( \frac{\partial \nu}{\partial P} \right)_T \ll 1,$$

де  $\nu(T, P)$  - об'єм, який приходить на одну молекулу розчинника,  $\Pi$  - осмотичний тиск, закон Вант-Гоффа не виконується і це має місце при  $\tau \leq 10^{-2}$ .

Одержано ще одну систему інтерполяційних інтегральних рівнянь для кореляційних функцій сумішей на основі точного співвідношення Де Бура-Ван Левена-Гренвельда

$$\sum_{k=1}^p \frac{1}{k!} \left[ \ln g_q(r) + \beta \varphi_q(r) \right]^k = \sum_{q=1}^2 \rho_q \int \left\{ g_{q_1}(|\vec{r} - \vec{r}'|) - 1 - \sum_{k=1}^{p+1} \frac{1}{k!} \left[ \ln g_{q_1}(|\vec{r} - \vec{r}'|) + \beta \varphi_{q_1}(|\vec{r} - \vec{r}'|) \right]^k \right\} \times \left[ g_{q_2}(r') - 1 \right] d\vec{r}' \quad (19)$$

$$C_p^{\eta}(r) = g_{\eta}(r) - 1 - \sum_{k=1}^{p+1} \frac{1}{k!} \left[ \ln g_{\eta}(r) + \frac{\varphi_{\eta}(r)}{k_B T} \right]^k \quad (20)$$

Очевидно, що при  $p=0$  (19) переходить в систему рівнянь ГПЛ, а при  $p \rightarrow \infty$  - в систему рівнянь ПЙ. Аналіз асимптотик ПКФ (20) в критичній області показує, що при зміні  $p$  від 0 до  $\infty$  критичний індекс  $\eta$  змінюється від  $\eta=1$  до  $\eta=-1$ .

Випадки  $k=2$  ( $\eta=0,2$ ,  $\delta=4$ ) і  $k=3$  ( $\eta=0$ ,  $\delta=5$ ) дають опис критичної поведінки, найбільш наближеної до реальної. Це дозволяє запропонувати нову інтерполяційну формулу для ПКФ, яка є лінійною комбінацією  $C_2^{\eta}(r)$  і  $C_3^{\eta}(r)$ , яка приводить до критичного індексу  $\eta=0,2$ . Цей результат ще раз підтверджує, що коректна поведінка кореляційних функцій і ПКФ, що узгоджена з теорією масштабної інваріантності, може бути описана тільки в рамках неаналітичного зв'язку ПКФ і кореляційних функцій.

В третій главі система інтегральних рівнянь с ПКФ (5) при  $q_i \rightarrow 0$  (що відповідає великим густинам), використовується для одержання рівняння стану рідких сумішей при великих тисках. Необхідно відзначити, що запропонований підхід не потребує розв'язування системи інтегральних рівнянь. Необхідні результати можна отримати на основі виразу (6) для ПКФ. Дійсно, при  $N=1$   $\hat{M}_i = -\bar{r} \cdot \bar{\nabla}_i$  і вираз для ПКФ задовольняє співвідношенню

$$\bar{r} \cdot \bar{\nabla}_i C_{\text{оп}}(r) = -g_{\text{оп}}(\bar{r} \cdot \bar{\nabla}_i) - \frac{1}{k_B T} \varphi_{\text{оп}}(r) \quad (21)$$

Інтегруючи (21) по всьому об'єму і нехтуючи поверхневими членами за допомогою теореми віріала та інтеграла стисливості можна одержати рівняння стану у вигляді

$$p \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T = \frac{p - K_B T \rho / 2}{1/2} \quad (22)$$

Вираз (22) має функціональний вигляд відомого емпіричного рівняння стану Муриагана

$$p \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T = \frac{p + B_{\text{см}}}{A_{\text{см}}} \quad (22.a)$$

з параметрами  $B_{\text{см}} = -p K_B T / 2$ ,  $A_{\text{см}} = 1/2$ . Звідси витікає, що параметр  $A_{\text{см}}$  рівняння Муриагана є сталою величиною, а параметр  $B_{\text{см}}$  залежить, як від температури, так і від концентрації. Ці висновки підтверджуються експериментальними дослідженнями.

При довільному значенні  $N$ , коли молекули суміші взаємодіють між собою згідно з потенціалом типу

$$\varphi_{ij}(r) = \varepsilon_{ij}(r/\sigma_{ij})^{-m_{ij}}, \quad (23)$$

де  $\sigma_{ij}$  - характерний радіус міжмолекулярних сил, а  $\varepsilon_{ij}$  - константа взаємодії у випадку, коли  $m_{ij}=m$ , можна отримати знову рівняння стану Мурнагана (22.а) з параметрами

$$A_{cm}^{-1} = 12 \left[ \sum_{i=1}^N \frac{(m+i-1)!}{i!m!} \right] / \left[ \sum_{i=1}^N \frac{(i+2)!}{i!} \right],$$

$$B_{cm} = (A_{cm}-1)\rho K \varepsilon T.$$

У випадку, коли  $m_{ij}$  мають різні значення, вираз для тиску при  $N=2$  має вигляд

$$P = \rho k_B T - \sum_i \rho_i \frac{3k_B T}{(3+m_{ii})} + \sum_{i,j} \rho_i \rho_j \frac{3}{(3+m_{ij})} \left( \frac{\partial \mu_j}{\partial \rho_i} \right)_T. \quad (24)$$

При  $m_{ij}=m=\text{const}$  (24) переходить в рівняння стану (22.а). Таким чином, для багатоконпонентних систем тільки в цьому випадку рівняння Мурнагана не змінює свого функціонального вигляду. Необхідно відмітити, що рівняння Мурнагана і Тейта не "відчувають" різниці міжмолекулярних сил на рівні величин  $\sigma_{ij}$  і  $\varepsilon_{ij}$ . Якщо мають місце нерівності

$$|m_{ij} - m_{kl}|/m_{ij} \ll 1 \quad (25)$$

то із (21) випікає рівняння стану у вигляді

$$\rho \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T = \frac{P + B_{cm} + \sum_{i,j=1}^M M_{ij}}{A_{cm}}, \quad (26)$$

де

$$M_{ij} = \frac{3}{(3+m)^2} \rho \left[ K_{ij} T x_i (m_{ij} - m) \delta_{ij} + \rho x_i x_j (m_{ij} - m) \left( \frac{\partial \mu_j}{\partial \rho_i} \right)_T \right].$$

а  $m$  - параметр крутизи базисної системи. Інтегрування співвідношення (26) дає рівняння стану у вигляді

$$P - P_0 = \left[ \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{1/A, w} - 1 \right] \left[ P_0 + \frac{B_0 \rho_0}{1 - A_{cm}} + \frac{\sum_{i,j} \tilde{M}_{ij} \rho_0^2}{1 - 2A_{cm}} \right] - \frac{B_0 \rho_0}{1 - A_{cm}} \left( \frac{\rho}{\rho_0} - 1 \right) - \frac{\sum_{i,j} \tilde{M}_{ij} \rho_0^2}{1 - 2A_{cm}} \left[ \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^2 - 1 \right], \quad (27)$$

де  $P_0$  і  $\rho_0$  - реперні значення тиску і густини,  $B_0 = B_{cm}/\rho$ ,  $\tilde{M}_{ij} = M_{ij}/\rho^2$ . Вираз (27) без двох останніх доданків є рівнянням стану Мурнагана. Один з поправочних членів пов'язан з необхідністю врахування різниці між параметрами крутизни сил відштовхування між молекулами різних сортів суміші, а другий - тиск ідеального газу.

В четвертій главі з метою одержання виразів для хімічних потенціалів компонентів суміші методами статистичної фізики побудована теорія збурень в ізобарично-ізотермічному ансамблі. Статистичну суму бінарної суміші в рамках ізобарично-ізотермічного ансамблю подано у вигляді

$$Y = AZ_1 Z_2 \int_0^{\infty} e^{-PV} Q_0(N, V, T) \left[ \prod_{i=1}^2 \prod_{1 \leq i < j \leq N_i} (1 + \xi_{ii} \tilde{f}(r_{ij})) \right] \prod_{1 \leq i \leq N_1, 1 \leq j \leq N_2} (1 + \xi_{12} f(r_{ij}))_0 dV, \quad (28)$$

де  $A = h^{3N} N_1! N_2!$ ,  $Z_i = (2\pi m_i K_B T)^{3N_i/2}$ ,  $\langle \dots \rangle$  - середнє з функцією розподілу канонічного ансамблю системи з  $(N_1 + N_2)$  частинок, які взаємодіють через парний потенціал  $\phi_{00}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$  (потенціал базисної системи),  $Q_0(V, T, N)$  - конфігураційна частина статистичної суми цього ансамблю,  $\tilde{f}_{ij}(r_{ij}) = \exp(-\beta[\phi_{ii}(r_{ij}) - \phi_{00}(r_{ij})])$ . Параметри  $\xi_{\alpha\beta}$  введено з метою, щоб при обчисленні термодинамічного потенціалу  $G(P, T, N_i) = -K_B T \ln Y(P, T, N_i)$  за допомогою розкладу (28) в ряд Тейлора по  $\xi_{\alpha\beta}$  застосувати метод узгаляених кумулянтних розкладів. Тоді вираз для термодинамічного потенціалу з урахуванням членів нульового та першого порядків по  $\xi$  має вигляд

$$G = G^{id} + G_0 + G_0^{nl} + \frac{K_B T}{2N} (N_1^2 \Phi_{11} + N_2^2 \Phi_{22} + 2N_1 N_2 \Phi_{12}), \quad (29)$$

де  $G^{id}$  - термодинамічний потенціал досліджуваної системи без урахування взаємодії між молекулами,  $G_0^{id}$  термодинамічний потенціал базисної системи також без урахування міжмолекулярної взаємодії,  $G_0$  - термодинамічний потенціал базисної системи, а

$$\Phi_{\alpha} = \int_{(V(P,T,N))_0} d\vec{r}_i g_0(\vec{r}_i, T, (V(P,T,N)))_0 \tilde{f}_{\alpha}(\vec{r}_i) v_0^{-1}(P, T),$$

$g_0(\vec{r}_i, T, (V(P,T,N)))_0$  - РФР базисної системи,  $v_0$  - питомих об'єм базисної системи.

Якщо ввести концентрацію  $x_i = N_i/N$  розчину, то вираз (29) для одного моля суміші можна подати у вигляді

$$G^M = RTx_1 \ln x_1 + RTx_2 \ln x_2 + G_1^M x_1 + G_2^M x_2 + \left[ \frac{RT}{2} x_1^2 x_2 + \frac{RT}{2} x_2^2 x_1 \right] (2\Phi_{12} - \Phi_{11} - \Phi_{22}), \quad (30)$$

де  $G_i^M$  - термодинамічний потенціал одного моля молекул  $i$ -го сорту. Із виразу (30) витікає, що для коефіцієнтів активності компонентів можна записати такі співвідношення:

$$\ln \gamma_1 = \frac{x_2^2}{2} (2\Phi_{12} - \Phi_{11} - \Phi_{22}), \quad \ln \gamma_2 = \frac{x_1^2}{2} (2\Phi_{12} - \Phi_{11} - \Phi_{22}).$$

При урахуванні в (25) доданків другого порядку по  $\xi$  для термодинамічного потенціалу одержуємо вираз:

$$G = G^{id} + G_0 - G^{id} + \frac{K_B T}{2N} (N_1^2 \Phi_{11} + N_2^2 \Phi_{22} + 2N_1 N_2 \Phi_{12}) + \frac{K_B T}{N^2} (N_1^3 \Phi_{111} + N_2^3 \Phi_{222} + N_1^2 N_2 \Phi_{112} + N_2^2 N_1 \Phi_{122}),$$

де величини  $\Phi_{ijk}$  визначаються складним чином через інтеграли від часткових функцій розподілу та функцій  $\tilde{f}_{\alpha}$ . Наприклад,

$$\Phi_{111} = \frac{1}{2} \int_{(V(P,T,N))_0} f_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \tilde{f}_{11}(\vec{r}_{12}) \tilde{f}_{11}(\vec{r}_{13}) d\vec{r}_{12} d\vec{r}_{13},$$

де  $f_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = [g_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, T, (V(P,T,N)))_0 - g_0(\vec{r}_{12}, T, (V(P,T,N)))_0 g_0(\vec{r}_{13}, T, (V(P,T,N)))_0] v_0^{-2}$ ,

$g_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$  - потрібна функція розподілу в ізобарично-ізотермічному ансамблі.

Відповідні вирази для логарифмів коефіцієнтів активності мають вигляд

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= x_2^2 \left[ \Phi_{12} - \frac{1}{2}(\Phi_{11} + \Phi_{22}) - 3\Phi_{111} + 2\Phi_{112} - \Phi_{122} \right] + 2x_2^3 (\Phi_{111} - \Phi_{222} - \Phi_{112} + \Phi_{122}), \\ \ln \gamma_2 &= x_1^2 \left[ \Phi_{12} - \frac{1}{2}(\Phi_{11} + \Phi_{22}) - 3\Phi_{222} + 2\Phi_{122} - \Phi_{112} \right] + 2x_1^3 (\Phi_{222} + \Phi_{112} - \Phi_{111} - \Phi_{122}). \end{aligned} \quad (31)$$

Рівняння (31) мають функціональний вигляд відомих емпіричних рівнянь Маргулеса

$$\ln \gamma_1 = \frac{\alpha_2}{2} x_2^2 + \frac{\alpha_3}{3} x_2^3, \quad \ln \gamma_2 = \frac{\alpha_2 + \alpha_3}{2} x_1^2 - \frac{\alpha_3}{3} x_1^3,$$

причому емпіричні константи цих рівнянь можна записати у вигляді

$$\alpha_2 = 2\Phi_{12} - \Phi_{11} - 6\Phi_{111} + 4\Phi_{112} - 2\Phi_{122}, \quad \alpha_3 = 6(\Phi_{111} + \Phi_{122} - \Phi_{112} - \Phi_{222}).$$

Послідовний облік доданків більш високих порядків по  $\xi_n$  у виразі (28) приводить не тільки до появи в залежності  $\ln \gamma_i$  від концентрації більш високих ступенів  $x_i^n$ , а і до уточнення коефіцієнтів при  $x_i^n$  з  $n < k$ . Аналогічним чином в дисертації одержано вирази для термодинамічного потенціалу і хімічних потенціалів потрійної суміші.

Для визначення залежності питомого об'єму бінарних сумішей від концентрації необхідно продиференціювати (29) по тиску, що веде до виразу

$$V = V_0 + (x_1^2 \Lambda_{11} + x_2^2 \Lambda_{22} + 2x_1 x_2 \Lambda_{12}), \quad (32)$$

де  $V_0$  - об'єм базисної системи. У зв'язку із труднощами розрахунку величин  $\Lambda_{ij}$ , використаємо метод, згідно якому (32) можна записати для фіксованих концентрацій:

$$1) x_1 = 1 \quad x_2 = 0; \quad 2) x_1 = 0 \quad x_2 = 1; \quad 3) x_1 = y_1 \quad x_2 = y_2$$

В результаті вираз для питомого об'єму суміші має вигляд

$$V(P, T, N) = V_0(P, T, N) + \sum_{i=1}^2 x_i^2 (V_i(P, T, N) - V_0(P, T, N)) + \frac{x_1 x_2}{y_1 y_2} x \quad (33)$$

$$\{V_y(P, T, y_1, y_2) - V_0(P, T)(1 - y_1^2 - y_2^2) - V_1(P, T, N)y_1^2 - V_2(P, T, N)y_2^2\},$$

де  $V_y$  - питомий об'єм суміші при фіксованих значеннях концентрацій  $x_1 = y_1$ ,  $x_2 = y_2$ . За допомогою формули (33) були обчислені питомі об'єми бінарних сумішей: гексан-

додекан, бензол-ізооктан при різних тисках і температурах. Відхилення теоретичних значень об'єму від експериментальних дорівнює 0,1-0,5%.

В цій главі також запропоновано узагальнення методу дотичних (метод Розебома) для визначення графічним методом значень похідних від хімічних потенціалів по концентраціям або по густинам для бінарних розчинів.

У п'ятій главі розглянуто властивості розчинів в метастабільній області. У зв'язку з проблемою гомогенного зародкоутворення і питаннями, пов'язаними з рівняннями стану сумішей в метастабільній області стає актуальним питання про глибину вторгнення в метастабільну область. Для визначення можливого перегріву бінарних розчинів досліджено питання про критерії стійкості перегрітої бінарної суміші. В деякій точці метастабільної області перегріта бінарна суміш буде зберігати термодинамічну стійкість якщо виконується нерівність

$$\langle \Delta \rho^2 \rangle \ll \left( \bar{\rho} - \rho_p \right)^2, \quad (34)$$

де  $\langle \Delta \rho^2 \rangle$  - середньоквадратична флуктуація повної густини суміші в об'ємі  $V_c$  критичного зародку, що визначена в точці метастабільного стану з густиною  $\bar{\rho}$  ( $\rho_p$  - густина рідкої фази на кривій співіснування). Використовуючи флуктуаційну теорему для розчинів, вираз (31) можна подати у вигляді

$$Z \frac{V_c}{V_k} \frac{\chi^* + tR^2}{\Pi(\Delta\rho)^2(1-\varepsilon)^2} \ll 1, \quad (35)$$

де  $Z = \frac{K_B T}{P_c V_c}$  - фактор стисливості суміші,  $t = \frac{T}{T_c}$ ,  $\Delta\rho = \frac{\rho_p - \rho_n}{\rho_c}$ ,  $R = \frac{\bar{\rho}}{\rho_c}$ ,  $\Pi = \frac{P}{P_c}$ ,  $\chi^* = \frac{P}{\rho^2} \left( \frac{\partial \rho}{\partial \mu_1} \right)_{T, P^*}$ ,  $\varepsilon = \frac{\rho_p - \bar{\rho}}{\rho_p - \rho_n}$  - параметр, що визначає глибину вторгнення в метастабільну область,  $\mu^* = \mu_l - \mu_g$ ,  $\rho_n$  - густина пару на кривій співіснування, індекс "с" позначає величини в критичній точці.

Якщо принудити, що критичний зародок нової фази має сферичну форму з критичним радіусом

$$r_k = \frac{2\sigma_p}{(P_B - P)(\rho_p - \rho_n)},$$

де  $P_6$  - тиск на бінодалі,  $\bar{P} = P(\bar{\rho}, T)$ ,  $\sigma$  - коефіцієнт поверхневого натягу між рідкою і газовою фазами з плоскою межею поділу, критерій стійкості перегрітої бінарної суміші (35) можна подати у вигляді

$$\frac{Z\sqrt{G_i}(\Delta P)^3 \Delta\rho\chi^* t}{10^2 R^7} \ll 1 + O(\varepsilon), \quad (36)$$

де  $\Delta P = (P_6 - \bar{P}) / P_c$ ,

$$\begin{aligned} \sqrt{G_i} = & \left[ r_{011}^3 \bar{x}_1^2 + \frac{\bar{x}_1 \bar{x}_2}{4} \left( r_{011}^3 + 3r_{011} r_{022}^2 \right) + r_{022}^3 \bar{x}_2^2 \right] \times \\ & \times \left[ \sum_{i,j=1}^2 \frac{(\rho_{ip} - \rho_{in}) (\rho_{jp} - \rho_{jn})}{(\rho_{ip}^0 - \rho_{in}^0) (\rho_{jp}^0 - \rho_{jn}^0)} \frac{\bar{x}_i \bar{x}_j}{P_c} \left( \frac{P_{ci} P_{cj} R_{0ii} R_{0jj}}{\rho_{ci} \rho_{cj}} \right)^{1/2} \rho_c^2 \right]^3, \end{aligned} \quad (37)$$

$P_{ci}$ ,  $\rho_{ci}$  - відповідно критичні значення тиску і густини чистої  $i$ -го компонента,  $\rho_{ip} - \rho_{in}$ ,  $\rho_{ip}^0 - \rho_{in}^0$  - різниці між парціальними густинами  $j$ -го компоненту для співіснуючих фаз суміші і чистого  $j$ -го компонента при тій же температурі,  $r_{0ii}$  - "радіус" молекули,  $R_{0ii}$  - радіус дії сил притягання між молекулами  $i$ -го сорту,  $\bar{x}_i$  - концентрація суміші в стані з густиною  $\bar{\rho}$ . Із виразу (36) витікає, що глибина вторгнення в метастабільну область залежить як від параметрів термодинамічного стану системи (визначається виразом  $\Delta P^3 \Delta\rho\chi^* t / (R^7 \Pi)$ ), так і від індивідуальних молекулярних властивостей суміші. Вказана залежність від молекулярних властивостей визначається виразом (37) для  $G_i$ . При переході до чистої рідини ( $\bar{x}_2 \rightarrow 0$ ) із (37) витікає  $G_i = (r_{011}/R_{011})^6$ . Це свідчить про те, що  $G_i - \varepsilon$  число Гінзбурга, відоме в флуктуаційній теорії фазових перетворень. Якщо хоч би один з компонентів описується моделлю Ван-дер-Ваальса ( $R_{0ii} \rightarrow \infty$ ), то  $G_i = 0$  і нерівність (36) буде виконуватись аж до спінодалі. Треба відзначити, що число  $G_i$  має нелінійну залежність від концентрації, що веде до нелінійної концентраційної залежності температури досяжного перегріву бінарної суміші. Цей висновок підтверджується експериментальними фактами.

Аналогічним чином в дисертації одержано критерій вторгнення в метастабільну область для пересиченої бінарної суміші, який має вигляд

$$\frac{Z\sqrt{G_i} t \chi^* \Delta\mu^3 (x_\beta - x_\alpha)^2}{R^3 \Pi (1 - \varepsilon)^2} \ll 1, \quad (38)$$

де  $\Delta\mu^* = (\mu_B^* - \mu^*) / \mu_C^*$ , а  $\mu_B^*$ ,  $\mu^*$ ,  $\mu_C^*$  - відповідно хімічні потенціали на бінодалі, в метастабільній області при концентрації  $\bar{x}$ , в критичній точці розшарування,  $\varepsilon = \frac{\bar{x} - x_\alpha}{x_\beta - x_\alpha}$ ,

$$\sqrt{G_i} = \left[ \bar{x} r_{011}^3 + \frac{\bar{x}(1-\bar{x})}{4} (r_{022}^2 + 3r_{011} r_{022}^2) + (1-\bar{x})^2 r_{022}^3 \right] \frac{\mu_C^* \varepsilon^3}{\rho_C} \times$$

$$\times \left[ \frac{P_{c1}}{\rho_{c1}^2} \bar{x}^2 R_{011} - \frac{P_{c2}}{\rho_{c2}^2} (1-\bar{x})^2 R_{022} \right]^{-3}$$

Таким чином, метастабільна суміш поблизу бінодалі, де виконуються умови (36) і (38) може бути описана системою інтегральних рівнянь для РФР, одержаних в главі I, тому що по обидві сторони від кривої співіснування у цьому випадку, система має однаковий (нефлуктуаційний) тип симетрії.

З метою одержання систем інтегральних рівнянь для РФР поблизу границі стійкості (спінодалі) твірний функціонал було обрано таким же чином, як і поблизу критичного стану. Таким чином

$$\Phi_{\text{сінг}}(y_a) = A(y_a - 1)^{\delta^*},$$

де, на відміну від критичного стану,  $\delta^*$  - псевдокритичний індекс ізотерми. У випадку теорії самоузгодженого поля  $\delta^* = 2$ . Тоді в ізоморфному напрямку

$$C_{\text{pec}}^{\eta} \sim \varphi_{\eta}(r) / K_B T, \quad C_{\text{сінг}}^{\eta} \sim (g_{\eta}(r) - 1)^{\delta^*}$$

тобто сингулярна частина ПКФ є більш дальнодіючою ніж регулярна. Цікаво відмітити, що в околі критичного стану, коли  $\delta \approx 5$ , різниця в дальнодіючій поведінці  $C_{\text{pec}}^{\eta}(r)$  і  $C_{\text{сінг}}^{\eta}(r)$  стає менш істотною. Оскільки асимптотика типу  $C_{\eta}(r) \sim \varphi_{\eta}(r) / K_B T$  описує фазове перетворення в наближенні середнього поля, то ясно, що це наближення значно гірше описує спінодаль віддалік від критичного стану. Певно з цим пов'язаний той факт, що граничною розмірністю простору, коли біля спінодалі виконується теорія самоузгодженого поля, є  $d_s = 6$ , тоді як відповідне значення для критичного стану є  $d_c = 4$ .

В шостій главі досліджено критичні явища в бінарних сумішах, що знаходяться в обмежених об'ємах з геометрією плоскопаралельного шару у зовнішньому гравітаційному полі.

Основною проблемою, яка вирішується, є знаходження парної кореляційної функції та обчислення радіуса кореляції відповідного параметра порядку такої системи. В реальних умовах через аномальний зріст сприйнятливості бінарної суміші поблизу критичного стану пароутворення система під дією гравітаційного поля стає неоднорідною з висотою. У цьому випадку з інтегрального рівняння Орнштейна-Церніке витікає наступне диференціальне рівняння для кореляційної функції  $G(R, r)$

$$(\nabla_R^2 + \bar{a}_1(r)\bar{V}_R - \chi^2)G(R, r) = -\delta(r), \quad (39)$$

де  $\chi^2 = a/A_2 = R_c^{-1}$  - параметр, пов'язаний з радіусом кореляції  $R_c$  нескінченної системи,

$$a(\bar{r}') = \frac{\bar{p}}{F_1(\bar{r}')} - A_0(\bar{r}') = [K_B T F_1(\bar{r}') \beta_T(\bar{r}')]^{-1}, \quad A_0, A_1, A_2 - \text{відповідно нульовий, перший і}$$

другий моменти ПКФ,  $\bar{a}_1 = \bar{A}_1 / A_2$ ,  $\beta_T$  - коефіцієнт ізотермічної стисливості. Рівняння

(39) одержано в наближенні плавної неоднорідності з урахуванням перших трьох моментів ПКФ. Треба відзначити, що у випадку ізотропного середовища  $a_1=0$ .

Розв'язок рівняння (36) для плоскопаралельного шару геометрією типу  $-\infty < X, Y < \infty$ ,  $-L_0 \leq Z \leq L_0$  з нульовими граничними умовами для поверхонь  $Z = \pm L_0$  дає наступний вираз для кореляційної функції  $G(R, r)$

$$G(l, Z, z) = \frac{1}{4\pi L_0} \sum_{n=0}^{\infty} [1 - (-1)^n] \exp\left(-\frac{a_1(z)Z}{2}\right) K_0 \left[ \left( \chi^2 + \frac{a_1^2(z)}{4} + \left(\frac{n\pi}{2L_0}\right)^2 \right)^{1/2} \right] \cos\left(\frac{n\pi}{2L_0} Z\right), \quad (40)$$

де  $l = \sqrt{X^2 + Y^2}$ . Головний внесок для кореляційної функції (40) дає доданок з  $n=1$ , тому можна записати

$$G(l, Z, z) = \frac{1}{2\pi L_0} K_0 \left[ \left( \chi^2 + \frac{a_1^2(z)}{4} + \left(\frac{\pi}{2L_0}\right)^2 \right)^{1/2} \right] \exp\left(-\frac{a_1(z)Z}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi}{2L_0} Z\right). \quad (41)$$

Як витікає з виразів (40) і (41), кореляційна функція  $G(l, Z, z)$  флуктуацій параметра порядку в плоско-паралельному шарі має осцилюючу поведінку у напрямку осі  $Z$ , причому у випадку неізотропної системи осциляція є затухаючою.

Оскільки кореляційна функція (41) не має експоненціального вигляду, то радіус кореляції треба визначати за формулою

$$R_c = \left\{ \int R^2 G(R, z) d\bar{R} / \int G(R, z) d\bar{R} \right\}^{1/2}. \quad (42)$$

В дисертації одержано вираз для  $R_c$  обмеженої бінарної суміші з геометрією плоскопаралельного шару при подстанці (41) в (42)

$$R_c = R_{c0} \left\{ \frac{4}{R_{c0} (\chi^2 + \frac{a_1^2(z)}{4} + \frac{\pi^2}{K^2})} + \frac{1}{4} \left[ 1 - \frac{8}{\pi^2} \left[ \frac{1 - 3 \frac{a_1^2}{4} R_{c0}^2 \frac{K^2}{\pi^2}}{1 + \frac{a_1^2}{4} R_{c0}^2 \frac{K^2}{\pi^2}} \right] \right] K^2 \right\}^{1/2}, \quad (43)$$

де  $K = \frac{2l_0}{R_{c0}}$ ,  $R_{c0}$  - амплітуда кореляційної довжини ( $R_{c0} \approx 0,1$  нм). Як випливає із (43) радіус кореляції в обмеженій системі визначається як поперечним розміром плоскопаралельного шару так і близькістю термодинамічних параметрів системи до їх критичних значень, оскільки величина  $\chi$  згідно теорії масштабної інваріантності визначається співвідношенням

$$\chi = R_c^{-1} = \tau^\nu f(\Delta\rho/\tau^\beta),$$

де  $f(\Delta\rho/\tau^\beta)$  - масштабна функція.

Наближені обчислення ведуть до результату  $a_1 = \frac{2}{3} \frac{l_0}{L_0}$ . Якщо радіус кореляції

(43) подати у вигляді

$$R_c = \left[ (R_c)_x^2 + (R_c)_z^2 \right]^{1/2},$$

де  $(R_c)_z$  є сталою величиною, яка дорівнює  $0,598L_0$ , а  $(R_c)_x$  залежить від температури, причому при критичній температурі об'ємної фази  $T_c$   $(R_c)_x$  залишається скінченною величиною  $(R_c)_x = 1,245 L_0$ . Але  $(R_c)_x$  прямує до нескінченності при деякій новій критичній температурі, яка буде визначена далі.

Прямим наслідком обмеженості об'єму бінарної суміші в критичному стані є зміна критичних параметрів (критичних температури  $T_c$ , густини  $\rho_c$ , концентрації  $x_c$ ), а також значень критичних індексів, що характеризують рівноважні і кінетичні власти-

вості речовини в околі критичного стану. На основі формули (43) одержано вираз, який визначає залежність критичної температури бінарної суміші  $T^*(K)$ , що знаходиться в обмеженому середовищі з геометрією плоскопаралельного шару, від товщини шару  $K$

$$T_C^*(K) = T_C \left[ 1 + \left( \frac{4}{9K^2} + \frac{\pi^2}{K^2} \right)^{1/2\nu} \right]^{-1}$$

Для випадку ізоморфної критичної ізотерми однокомпонентної системи ( $\tau \ll \Delta\rho l/\beta$ ) можна одержати наступні вирази для критичної густини  $\rho_C^*(K)$  бінарної суміші у плоскопаралельному шарі

$$\rho_C^*(K) = \rho_C \left[ 1 + \left( \frac{4}{9K^2} + \frac{\pi^2}{K^2} \right)^{1/\delta-1} \right]^{-1}$$

В роботі також обчислено ефективні критичні індекси  $\gamma_{\text{ef}}$ ,  $\delta_{\text{ef}}$ , що характеризують залежність ізотермічної стисливості від температури та густини. В результаті для них одержано наступні вирази.

$$\gamma_{\text{ef}} = \gamma - \ln \left( 1 + \frac{1}{\tau} \left( \frac{\pi^2}{K^2} + \frac{4}{9K^2} \right) \right) / |\ln \tau|,$$

$$\delta_{\text{ef}} = \delta - \ln \delta_{\text{ef}} = \delta^{-1} \ln \left( 1 + \frac{1}{\Delta\rho^{\delta-1}} \left( \frac{\pi^2}{K^2} + \frac{4}{9K^2} \right) \right) / |\ln \tau|.$$

Таким чином, просторова обмеженість системи і дія зовнішнього гравітаційного поля поблизу критичного стану веде до зменшення ефективних значень критичних індексів майже до їх значень, відповідних теорії самоузгодженого поля. В дисертації також проведено перевірку відповідності одержаних результатів для кореляційної функції та радіуса кореляції бінарних розчинів, що знаходяться у плоско-паралельному шарі, гіпотезі скейлінга обмежених систем, яка була висунута М. Фішером. На основі одержаних результатів було одержано вираз для інтегральної інтенсивності однократно розсіяного світла, який має вигляд

$$I \sim G(K_{XY}, K_Z) \sim \left[ \left( \chi^2 + \frac{\pi^2}{4L_0^2} + \frac{a_1^2}{4} \right) + K_{XY} \right]^{-1} \left[ \frac{\pi^2}{4L_0^2} + \left( K_Z + \frac{a_1}{2} \right)^2 \right]^{-1} \frac{\pi}{L_0} \cos \left( K_Z + \frac{a_1}{2} \right) L_0,$$

де  $K_{XY} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta_{XY}}{2}$ ,  $K_Z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta_Z}{2}$  - складові зміни хвильового вектора в процесі розсіювання,  $\theta_{XY}$ - кут між одиничними векторами  $\vec{p}_0$  і  $\vec{p}_1$  на площині XY, які відповідно характеризують напрямок поширення падаючого і розсіюваного світла,  $\theta_Z$ - кут між  $\vec{p}_0$  і проєкцією  $\vec{p}_1$  на площину, яка містить  $\vec{p}_0$  і весь OZ. Для нульових кутів розсіювання ( $\theta_{XY}, \theta_Z \rightarrow 0$ ) при критичній температурі об'ємної фази ( $T=T_c, \chi \rightarrow 0$ ) інтенсивність розсіювання не є сингулярною.

В сьомій главі досліджується гравітаційний ефект в перехідному шарі рідина-газ (інтерфазі) бінарної суміші (так званий мікростатичний ефект). З цієї метою використано ефективний гамільтоніан Ландау-Гінзбурга

$$H_{\epsilon\phi}(\Delta\rho) = \int d\vec{r} \left\{ D[\nabla\Delta\rho(\vec{r})]^2 + R(\tau, x)[\Delta\rho(\vec{r})]^2 + U(\tau, x)[\Delta\rho(\vec{r})]^4 - Z^* \Delta\rho(\vec{r}) \right\}, \quad (44)$$

де параметри  $R(\tau, x)$  і  $U(\tau, x)$  згідно наближеному методу ренормалізаційної групи Вільсона визначаються виразами

$$R(\tau, x) \sim \tau(x)^{\frac{\epsilon}{3(2-\epsilon/3)}}, \quad U(\tau, x) \approx \tau(x) U(\tau, x) - \tau(x)^{\frac{\epsilon}{3}(1-\frac{\epsilon}{6})^{-1}}, \quad \epsilon = 4-d,$$

$d$  - розмірність простору,  $Z^* = \rho_c g Z / P_c$  - польова змінна,  $Z$ - висота, що відраховується від критичного рівня. Якщо в (44) знехтувати градієнтним членом, з яким пов'язані ефекти нелокальності флуктуацій, суттєві в невеликій області з розмірами порядку радіуса кореляції, то можна одержати рівняння звичайного макрогідростатичного ефекту, якому відповідає рівняння у вигляді

$$D \frac{d^2(\Delta\rho_m - \Delta\rho_0)}{dZ^2} - R(\Delta\rho_m - \Delta\rho_0) - U(\Delta\rho_m - \Delta\rho_0)^3 = -Z^*, \quad (45)$$

де  $\Delta\rho_m$  - профіль густини за межами інтерфазі. В околі критичної ізохори розв'язок рівняння (45) з урахуванням відповідних граничних умов має вигляд

$$\Delta\rho_m = \frac{Z^*}{R} - (1 - R^2) \text{sh} \sqrt{R/DZ^*} / R \sqrt{R/D}.$$

Умова зшивки розв'язків всередині і зовні інтерфазі веде до наступного виразу для товщини інтерфазі

$$Z_0 = \frac{D}{R} \text{arch}(1/(1 - R^2)).$$

У випадку критичної ізотерми товщина інтерфаси визначається формулою

$$Z_0 = \left( 2 \frac{D}{3U^{1/3}} \right)^{3/8}.$$

Із наведених виразів для  $Z_0$  витікає, що у випадку  $\tau/\Delta\rho l^{\beta} \gg 1$  при  $\tau \rightarrow 0$   $Z_0$  необмежено зростає, а в області  $\tau/\Delta\rho l^{\beta} \ll 1$  швидкість зростання  $Z_0$  зменшується і в критичній точці  $Z_0$  приймає скінченне значення порядку  $10^{-(1+2)}$  см.

Звичайно при побудові теорії гравітаційного ефекту використовують відомий вираз для хімічного потенціалу  $\mu_i(r)$   $i$ -го компонента суміші

$$\mu_{0\alpha} - \mu_{\alpha}(r) = U_{\alpha}(r), \quad (46)$$

де  $\mu_{0\alpha}$  - хімічний потенціал  $\alpha$ -го компонента суміші у відсутності зовнішнього поля,  $U_{\alpha} = M_{\alpha} g Z$ ,  $M_{\alpha}$  - молекулярна маса  $i$ -го компонента суміші,  $g$  - прискорення вільного падіння. Але в околі критичного стану у зв'язку з неоднорідністю середовища, що є наслідком різкого зростання кореляційних ефектів,  $\mu_{\alpha}(r)$  стає функціоналом густин компонентів  $\rho_{\alpha}(r)$  і формула (46) таким чином стає неадекватною для розрахунку гравітаційного ефекту.

На основі строгого статистико-механічного підходу в дисертації розраховано хімічні потенціали компонентів неоднорідної бінарної суміші у присутності зовнішнього поля. В частинних випадках одержані вирази переходять у вирази (43) і формулу Лебовіця-Перкуса, одержання якої у випадку бінарної суміші проведено в роботі. Також зроблено оцінки коректності цих формул.

Для реалізації цих розрахунків необхідно розкласти потенціал зовнішнього поля  $U_{\alpha}(z)$  в функціональний ряд Тейлора по відхиленням  $\Delta\rho_{\gamma_1}(\vec{r})$  чисельної густини компонентів  $\rho_{\gamma_1}(\vec{r})$  від  $\bar{\rho}_{\gamma_1}$  значення для однорідної суміші з густиною  $\rho_{\gamma_1}$ , що дає

$$U_{\alpha}(r) = \mu_{0\alpha} - \mu_{\alpha}(r) + \Delta\mu_{\alpha \text{ cor}}, \quad (47)$$

де

$$\beta \Delta\mu_{\alpha \text{ cor}} = \sum_{\gamma_1} a_{\alpha\gamma_1} V^2 \rho_{\gamma_1}(r) + \sum_{\gamma_1, \gamma_2} b_{\alpha\gamma_1\gamma_2} V \rho_{\gamma_1}(r) V \rho_{\gamma_2}(r) + \sum_{\gamma_1} c_{\alpha\gamma_1} V \rho_{\gamma_1}(r), \quad (48)$$

$$a_{\alpha\gamma_1} = \frac{1}{2} \int C_{\alpha\gamma_1}(\vec{r}_1 - \vec{r})(\vec{r}_1 - \vec{r})^2 d\vec{r}_1,$$

$$b_{\alpha\gamma_1\gamma_2} = \frac{1}{2} \iint C_3^{\alpha\gamma_1\gamma_2}(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_3)(\bar{r}_1 - \bar{r})(\bar{r}_2 - \bar{r})^2 d\bar{r}_1 d\bar{r}_2,$$

$$I_{\alpha\gamma_1} = \int C_{\alpha\gamma_1}(\bar{r}_1 - \bar{r})(\bar{r}_1 - \bar{r})^2 d\bar{r}_1 + \sum_{\gamma_2} \Delta\rho_{\gamma_2}(\bar{r}) \int C_3^{\alpha\gamma_1\gamma_2}(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_3)(\bar{r}_2 - \bar{r})^2 d\bar{r}_1 d\bar{r}_2,$$

де  $C_{\alpha\gamma_1}$ ,  $C_3^{\alpha\gamma_1\gamma_2}$  - відповідно двох- та трьохчастинкові ПКФ. Вираз (47) з першим доданком із (48) визначає хімічний потенціал неоднорідної системи в наближенні Лебовіця-Перкуса. Доданки з коефіцієнтами  $I_{\alpha\gamma_1}$  відмінні від нуля тільки для обмежених систем.

Вираз (47) з  $\Delta\mu_{\text{cor}}$  (48) одержано для випадку, коли урахуються два перших члена розкладу  $U_\alpha(z)$  в функціональний ряд Тейлора. Урахування наступних членів розкладу повинно привести до подальшого уточнення виразу (47).

В роботі також розглянуто питання про профіль густини компонентів неоднорідної суміші у присутності зовнішнього поля і одержано наступний вираз для густини.

$$\rho_\alpha(r) - \rho_{0\alpha} = \Delta\rho_{\text{loc}}^\alpha(r) + \Delta\rho_{\text{cor}}^\alpha(r), \quad (49)$$

де  $\Delta\rho_{\text{loc}}^\alpha(r)$  - розподіл густини в локальному наближенні, доданок  $\Delta\rho_{\text{cor}}$ , пов'язаний з нелокальними властивостями, які визначаються кореляційними ефектами. В першому наближенні із (46) одержано

$$\Delta\rho_{\text{cor}}^\alpha = - \sum_{\gamma_1=1}^2 \rho_\alpha \rho_{\gamma_1} \int h_{\alpha\gamma_1}(\bar{r}, \bar{r}_1) \left[ \beta \left( U_{\gamma_1}(\bar{r}_1) - U_{\gamma_1}(\bar{r}) \right) \right] d\bar{r}_1,$$

де  $h_{\alpha\gamma_1}(r)$  - кореляційні функції, які досліджено у попередніх главах.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

І. На основі аналізу недоліків систем інтегральних рівнянь ПЙ та ГПЛ з метою більш ефективного врахування дальності ПКФ запропоновано твірний функціонал та методом функціонального розкладу отримана система параметричних інтегральних рівнянь для РФР багатокомпонентних систем. Проведений діаграмний аналіз ПКФ та чисельний розв'язок отриманої системи параметричних інтегральних рівнянь показують, що ПКФ в цьому наближенні стає більш дальнодіючою ніж в наближенні ПЙ. Віріальні коефіцієнти системи жорстких сфер, розраховані на основі запропонованих

нами параметричних інтегральних рівнянь, більш близькі до точних значень, ніж отримані іншими інтегральними методами.

2. Запропоновано методику побудови різних варіантів твірного функціоналу на основі масштабного перетворення координатної частини фазового простору. З використанням одного з одержаних твірних функціоналів одержано систему інтегральних рівнянь статистичної теорії рідких сумішей, що є справедливими в області малих значень ізотермічної стисливості, а із використанням двох інших твірних функціоналів одержано системи інтегральних рівнянь для РФР, з яких при граничному переході до малих густин витікають системи рівнянь ПЙ та ГПЛ.

3. За допомогою відповідного вибору твірного функціоналу одержано системи інтегральних рівнянь для РФР поблизу критичного стану в ізоморфному та неізоморфному випадках, які узгоджені з вимогами теорії масштабної інваріантності. Ці рівняння дають коректні асимптотики кореляційних функцій і ПКФ в критичній області. Аналіз цих асимптотик показує, що в неізоморфному напрямку кореляційна функція стає більш короткодіючою, а ПКФ - більш далекодіючою, ніж в ізоморфному випадку.

4. Одержано рішення стану сумішей, яке коректно відтворює підхід до критичного стану пароутворення із газової та рідкої областей. Наявність сингулярностей, пов'язаних з колом границі стійкості, виявляється в тому, що після шостого віріального коефіцієнту (в ізоморфному випадку) і після другого віріального коефіцієнту (в неізоморфному випадку) в рівнянні стану сумішей в поблизу критичного стану з урахуванням асиметричних і неасимптотичних поправок. Одержано ряд нерівностей, які показують, коли ці поправки мають універсальний характер.

5. Досліджено поведінку осмотичного тиску в околі критичного стану і показано, що при температурах  $\tau \ll 0.01$  закон Вант-Гоффа для осмотичного тиску порушається. Встановлено, що з наближенням до критичного стану другий віріальний коефіцієнт осмотичного тиску стає сингулярним.

6. На основі твірного функціоналу, що витікає із масштабного перетворення координатної частини фазового простору у випадку міжмолекулярних потенціалів типу "м'яких сфер", одержано рівняння стану густих сумішей. Визначено умови для показників сил відштовхування між молекулами, коли одержане рівняння переходить в відоме емпіричне рівняння стану Тейта і коли воно переходить в його модифікації.

7. Одержано вираз для термодинамічного потенціалу Гіббса на основі теорії збурень в ізобарично-ізотермічному ансамблі для двох- та трьохкомпонентних сумішей, що дозволило теоретично обґрунтувати активність компонентів розчину. Порівняння концентраційних залежностей питомих об'ємів бінарних та потрійних

сумішей, отриманих методами теорії збурень, з експериментом показує, що різниця цих значень не перебільшує 0.5%.

8. Одержано критерії стійкості перегрітих та пересичених бінарних сумішей, які дозволяють оцінити глибини вторгнення в метастабільну область, які залежать як від параметрів термодинамічного стану системи, так і від індивідуальних молекулярних властивостей розчинів. На основі одержаних виразів пояснюється нелінійна концентрація залежність граничного перегріву сумішей, що спостерігається експериментально.

9. При дослідженні кореляційних властивостей бінарної суміші, що знаходиться в критичному стані пароутворення в поверхневому шарі в гравітаційному полі, знайдено парні кореляційні функції флуктуацій повної густини, радіус кореляції, а також вирази для зсуву критичних параметрів та ефективних критичних індексів. Показано, що продольна складова радіусу кореляції має сингулярність при новій критичній температурі, яка відмінна від критичної температури нескінченної системи і залежить від товщини поверхневого шару. Встановлено, що обмеженість системи веде до зменшення значень ефективних критичних індексів.

10. Запропоновано загальний метод знаходження хімічного потенціалу бінарної суміші, який застосовано як для необмежених, так і для обмежених систем. Вирази для хімічного потенціалу в локальному наближенні і в наближенні Лебовіца-Перкуса витікають з цього методу як частинні випадки. Розглянуто гравітаційний ефект в перехідному шарі бінарної суміші з використанням ефективного гамільтоніану Ландау-Гінзбурга, одержано вирази для профілю густини і товщини перехідного шару.

#### Основні результати дисертації опубліковані в роботах:

1. Сысов В.М., Фахретдинов И.А., Чалый А.В. Интегральные уравнения для радиальных функций распределения в бинарных смесях. I. Параметрические уравнения // Журн. физ. химии. -1981. -т.55, №4. -С. 859-864.
2. Сысов В.М., Фахретдинов И.А., Чалый А.В. Интегральные уравнения для радиальных функций распределения в бинарных смесях. II. Критическая область // Журн. физ. химии. -1983. -т.57, №1. -С.50-53.
3. Сысов В.М., Фахретдинов И.А., Чалый А.В. Интегральные уравнения для радиальных функций распределения в бинарных смесях. III. Сжимаемость смесей. // Журн. физ. химии. -1984. -т.58, №2. -С.340-343.
4. Сысов В.М., Фахретдинов И.А., Чалый А.В. Интегральные уравнения для радиальных функций распределения в бинарных смесях. Уравнение состояния бинарной смеси // Известия вузов. Физика. -1986, - №1, -С.92-96.

5. Сысоев В.М., Фахретдинов И.А., Чалый А.В. Осмотическое давление вблизи критической точки парообразования бинарной системы // Журн. физ. химии. -1986, -т.60, №11. -С.2871-2873.
6. Сысоев В.М., Фахретдинов И.А., Чалый А.В. Интегральные уравнения для радиальных функций распределения в бинарных смесях. Уравнение состояния бинарных смесей в газовой области // Укр. физ. журн. -1987. - т.32, №9. -С.1356-1359.
7. Бойко В.Г., Сысоев В.М., Фахретдинов И.А., Чалый А.В. Об устойчивости метастабильных состояний бинарных расслаивающихся систем // Журн. физ. химии, -1990. - т.64, №8. -С. 2216-2221.
8. Фахретдинов И.А., Саяхов Ф.Л. Пондеромоторные силы в диспергирующих жидких диэлектриках. Область нормальной дисперсии // Изв. вузов. Физика. -1981. - №3. - С.60-64.
9. Фахретдинов И.А., Чалый А.В. Гидростатический эффект в бинарных смесях вблизи критического состояния парообразования // Инж. физ. журн. -1978. -т.35, №4.-С.606-611.
10. Бойко В.Г., Сысоев В.М., Фахретдинов И.А., Чалый А.В. Устойчивость перегретой бинарной смеси // Тепл. высок. темп. -1990. -т.28, №5. С.886-890.
11. Фахретдинов И.А., Чалый А.В., Черненко Л.М. Фазовые переходы в синапсах // Физика живого. -1996. -т.4, №1. -С. 32-39.
12. Фахретдинов И.А. Уравнение состояния бинарных смесей // Журн. физ. химии, -1997. -т.71, №2. -С.226-229.
13. Сысоев В.М., Фахретдинов И.А., Чалый А.В. Уравнение состояния многокомпонентных смесей // Тепл. высок. темп. -1997. -т.35, №6.-С.880-885.
14. Сысоев В.М., Фахретдинов И.А. Уравнение состояния смесей на основе теории возмущения в изобарически-изотермическом ансамбле. Уравнение Маргулиса. // Тепл. высок. темп. -1997. -т.35, №4. - С.673-676.
15. Адамсико И.И., Самойленко Л.П., Сысоев В.М., Фахретдинов И.А. Уравнение состояния смесей неэлектролитов на основе теории возмущения в изобарически-изотермическом ансамбле. Объемы смесей // Тепл.высок. темп. -1997. -т.35, №5. - С. 837-838.
16. Булавиц Л.А., Сысоев В.М., Фахретдинов И.А. Интегральные уравнения для радиальных функций распределения многокомпонентных смесей на основе масштабного преобразования фазового пространства // Теор. и мат. физика. -1997. -т.111, №3. - С.473-482.

17. Фахретдинов И.А. Применение метода масштабного преобразования фазового пространства в статистической теории многокомпонентных систем // Укр. физ. журнал, -1997. -т.42, №5. -С.615-620.
18. Фахретдинов И.А. Химический потенциал неоднородной бинарной смеси во внешнем поле // Укр. физ. журнал. -1997. -т.42, №5. -С.540-543.
19. Фахретдинов И.А., Чалый А.В., Черненко Л.М. Критические явления в поверхностных слоях в гравитационном поле // Поверхность. -1998. - №1. -С.60-66.
20. Adamenko I.I., Chaly A.V., Fakhretdinov I.A., Sysoev V.M. Equation of state of multicomponent mixtures in the frame of perturbation theory in the isotherm-isobarical ensemble // J. High Temperature and High Pressure. -1997. -v. 29, N3. -P. 359-364.
21. Сысоев В.М., Фахретдинов И.А., Шпырко С.Г. Теория возмущений изобарически-изотермического ансамбля и термодинамический потенциал тернарных растворов. // Журн. физ. химии. -1997. -т.71, №12. -С.2142-2146.
22. Фахретдинов И.А. Определение производных от парциальных мольных величин бинарных растворов // Вісник Київського університету. Серія фізико-математичні науки. -1997. - вип. 2, -С. 394-397.
23. Фахретдинов И.А. Уравнение состояния бинарных смесей в метастабильных состояниях на основе интегральных уравнений // Вісник Київського університету. Серія фізико-математичні науки. -1997. -вип. 1. -С. 336-344.
24. Бардик В.Ю., Фахретдинов И.А. Рівняння стану густих сумішей // Вісник Київського університету. Серія фізико-математичні науки. -1997, - вип.1. - С. 347-349.
25. Фахретдинов И.А. Исследование метастабильных состояний бинарных смесей методом интегральных уравнений // Вестник Башкирского университета. -1996, -№2(1). - С.22-26.
26. Фахретдинов И.А., Саяхов Ф.Л., Хакимов В.С. Поведение капли в высокочастотном электромагнитном поле // Физика жидкого состояния. -Киев:Вища школа. -1980. -вып.8, - С. 105-111.
27. Фахретдинов И.А., Назаров А.А. Уравнение состояния системы твердых сфер // Физика жидкого состояния. -Киев: Вища школа. -1983, - вып.11, -С. 52-58.
28. Фахретдинов И.А., Саяхов Ф.Л. К гидродинамике полярной диэлектрической жидкости в высокочастотном электромагнитном поле // Физика жидкого состояния. -Киев: Вища школа. -1981. - вып.9, -С.145-148.
29. Фахретдинов И.А. Прямая корреляционная функция неоднородной бинарной смеси. // Вопросы физики жидкого состояния. - Уфа: БНЦ АН СССР. -1986. - С. 87-92.

30. Сысоев В.М., Фахретдинов И.А., Чалый А.В. Новые интегральные уравнения для РФР бинарных смесей // Физика жидкого состояния. - Киев: Вища школа. -1989. - вып.17. -С. 10-16.
31. Бойко В.Г., Сысоев В.М., Фахретдинов И.А., Чалый А.В. Метастабильные состояния в бинарных смесях. - К.: 1989. - 17с. (Препринт/ АН Украины. Ин-т теоретической физики; ИТФ-89-64Р).
32. Исследование критического состояния жидкость-пар методом интегральных уравнений / Фахретдинов И.А., Биктимиров А.Я., Назмутдинов Ф.Ф.; Башгосуниверситет. - Уфа, 1989. - 12с. - Рус. - Деп. в ВИНТИ 6.03. 89, №1486 В-89.
33. Химические потенциалы неоднородных бинарных смесей / Фахретдинов И.А., Биктимиров А.Я.; Башгосуниверситет. - Уфа, 1987. - 8с. - Рус. - Деп. в ВИНТИ 1.10. 87, №7060-В87.
34. Фахретдинов И.А., Биктимиров А.Я. Использование метода интегральных уравнений для получения уравнения состояния бинарных смесей // Материалы научной конференции по программе "Университеты России", - Уфа: Башгосуниверситет. - 1995. -С.146-149.
35. Adamenko I.I., Chaly A.V., Fakhretdinov I.A., Sysoev V.M. Equation of State of Multicomponent Mixtures within Perturbation Theory in the Isotermical-Isobarical Ensemble // Conferrence Book 14<sup>th</sup> European Conference on Thermophysical Properties. - Lyon (France). - 1995. -P.266.
36. Chaly A.V., Fakhretdinov I.A., Sysoev V.M. Equation of State with non local relationship between pair and direct correlation functions // Abstracts 15<sup>th</sup> General Conference of Condensed Matter Division of EPS. - Baveno-Stresa (Italy). -1996. -P. 112.
37. Adamenco I.I., Chaly A.V., Fakhretdinov I.A., Sysoev V.M. The Equation of State for Dense Liquid Mixtures obtained by Integral Metod. // Absracts 13<sup>th</sup> Symposium on Thermophysical Properties. -Boulder (CO USA). - 1997. - P. 435.
38. Bardic V.J., Fakhredinov I.A., Sysoev V.M. Researching Parameters of intermolecular interaction Potential for Dense Gases and Gas Mixtures by using the Equation of State //Abstracts 13<sup>th</sup> Symposium on Thermophysical Properties. - Boulder (CO USA). -1997. - P. 436.

Фахретдінов І.А. Молекулярна теорія рівноважних властивостей сумішей неелектролітів с врахуванням кореляційних ефектів.- Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.14 - теплофізика та молекулярна фізика. - Київський університет імені Тараса Шевченка, Київ, 1997.

В дисертації наведені результати теоретичних досліджень властивостей сумішей в широких межах зміни термодинамічних параметрів: кореляційні властивості та рівняння стану сумішей в околі критичного стану та вдалині від нього на основі систем інтегральних рівнянь для радіальних функцій розподілу, статистичне обґрунтування відомих емпіричних рівнянь стану сумішей, застосування теорії збурень в ізобарно-ізотермічному ансамблі до проблеми рівняння стану сумішей, питання критерію стійкості та рівняння стану сумішей в області метастабільного стану, а також фізичні властивості просторово-обмежених сумішей в околкритичному стані у зовнішньому гравітаційному полі..

Ключові слова: рівняння стану, концентрація, критичні явища, кореляційна функція, радіус кореляції, хімічний потенціал, теорія збурень.

Фахретдинов И.А. "Молекулярная теория равновесных свойств смесей неэлектролитов с учетом корреляционных эффектов. - Рукопис.

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

В диссертации представлены результаты теоретических исследований свойств смесей в широкой области изменения термодинамических параметров: корреляционные свойства и уравнения состояния смесей в окрестности критического состояния и вдали от него на основе систем интегральных уравнений для радиальных функций распределения, статистическое обоснование известных эмпирических уравнений состояния смесей, применение теории возмущения в изобарически-изотермическом ансамбле к проблеме уравнения состояния смесей, вопросы критерия устойчивости и уравнения состояния смесей в области метастабильного состояния, а также физические свойства пространственно-ограниченных смесей в околкритическом состоянии во внешнем гравитационном поле.

Ключевые слова: уравнение состояния, концентрация, критические явления, корреляционная функция, радиус корреляции, химический потенциал, теория возмущения.

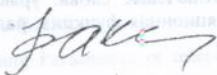
434264

Fakhretdinov I.A. Molecular theory of the equilibrium properties of nonelectrolyte mixtures with correlation effects. -Manuscript.

Thesis for a doctor's degree by speciality 01.04.14 - molecular and heat physics. - Taras Shevchenko Kiev university. -Kiev. 1997.

The dissertation is devoted to systematic theoretical investigations of the properties of mixtures in a wide range of variation of the thermodynamical parameters. A set of new integral equations for the radial distribution functions was used as a base of a study of correlation properties and the equation of state of mixtures in the close vicinity and far from the critical state. Statistical verification of the well-known empiric equations of state is given. Application of perturbation theory in the isothermal- isobarical ensemble to the problem of the equation of state of mixtures, questions of the criterion of stability and the equation of state of a mixtures in the region of a metastable state, the physical properties of the finite-size mixtures in a critical region in the presence of an external gravitation field are presented.

Key words: equation of state, concentration, critical phenomena, correlation function, correlation radius, chemical potential, perturbation theory.



Фахретдинов Идрис Акрамович

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ РАВНОВЕСНЫХ СВОЙСТВ  
СМЕСЕЙ С УЧЕТОМ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ

автореферат диссертации на соискание  
ученой степени доктора физико-математических  
наук

Лицензия №0225 от 10.06.97 г.

Подписано в печать 10.11.1997 г. Формат 60x84/16.  
Печать офсетная. Бумага типографская № 2. Уч.-изд.л.2,28.  
Усл.печ.л. 1,86. Заказ 518. Тираж 100 экз.

Редакционно-издательский центр Башкирского государ-  
ственного университета. 450074, г.Уфа, ул.Фрунзе,32.

Множительный участок Башкирского государственного  
университета. 450074, г.Уфа, ул.Фрунзе, 32.

434261

AB 38.881

**AB 38.881**