БАРОДИФУЗІЙНІ ЯВИЩА В РІДИННИХ СИСТЕМАХ ПОБЛИЗУ КРИТИЧНОЇ ТОЧКИ

О.В. ЧАЛИЙ,[1] Г.В. ХРАПІЙЧУК[2]

[1]**Національний медичний університет ім. О.О. Богомольця, кафедра медичної та біологічної фізики**
(Бульвар Шевченка, 13, Київ 01160)

[2]**Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, кафедра молекулярної фізики**
(Просп. Академіка Глушкова, 2, Київ 03127; e-mail: shlihta@ukr.net)

УДК 533.9

Представлено результати теоретичних досліджень бародифузійних явищ в однокомпонентних рідинах для різних областей наближення до критичної точки, а саме: 1) для динамічної флуктуаційної області, де сингулярні внески в кінетичні коефіцієнти Онзагера переважають їх регулярні внески ($a_s \gg a_r$ і $b_s \gg b_r$); 2) для динамічної кросоверної (перехідної) області, де $a_s \approx a_r$ і $b_s \approx b_r$; 3) для динамічної регулярної області, де $a_s \ll a_r$ і $b_s \ll b_r$. Додатково до температури динамічного кросовера τ_D введено тиск $\triangle p_D$ і густину $\triangle \rho_D$ динамічного кросовера, для яких наведено чисельні оцінки. Досліджено особливості критичної поведінки коефіцієнта самодифузії D та бародифузійного відношення k_p.

1. Вступ

Надійним теоретичним підґрунтям для дослідження особливостей критичної поведінки рівноважних і нерівноважних рідинних систем є використання універсальних методів фізики фазових переходів і критичних явищ, заснованих на ідеях масштабної інваріантності (скейлінгу) і ренормалізаційної групи, які були сформульовані О.З. Паташинським, В.Л. Покровським, М. Фішером, К. Вільсоном, Л. Кадановим та іншими дослідниками (див., наприклад, [1–5]).

У даній роботі головну увагу буде приділено вивченню бародифузійних явищ для рідинних систем у критичній області, тобто дифузійних процесів, які відбуваються не тільки під впливом градієнта хімічного потенціалу, але й градієнта тиску.

З цією метою використаємо загальні положення термодинаміки нерівноважних процесів та нерівноважної статистичної механіки [6–10], вивчаючи надалі бародифузійні процеси в однокомпонентних двофазних рідинних систем, зокрема поведінку коефіцієнта самодифузії і бародифузійного співвідношення.

2. Бародифузійні явища в однокомпонентній двофазній системі

Як приклад першого об'єкта нашого дослідження розглянемо дифузійний рух частинок певного сорту крізь мембрану, яка відокремлює внутрішнє (перша фаза) та зовнішнє (друга фаза) середовища. Як відомо (див., наприклад, [6, 9]), умовою термодинамічної рівноваги в такій системі є рівність температур, тисків і хімічних потенціалів у двох фазах. Припустимо, що виконується лише перша з цих умов, тобто

$$T_1 = T_2, \quad p_1 \neq p_2, \quad \mu_1 \neq \mu_2.$$

Тоді у відсутності градієнтів швидкості та хімічних реакцій дифузійний потік частинок $\mathbf{I}_n$ можна записати так:

$$\mathbf{I}_n = -a\boldsymbol{\nabla}\mu - b\boldsymbol{\nabla}p, \tag{1}$$

де a і b – кінетичні коефіцієнти (коефіцієнти Онзагера, подані у вигляді суми сингулярних і регулярних внесків: $a = a_s + a_r$ і $b = b_s + b_r$); $\boldsymbol{\nabla}\mu$ – градієнт хімічного потенціалу; $\boldsymbol{\nabla}p$ – градієнт тиску.

Коефіцієнт самодифузії D у такій ізотермічній однокомпонентній системі з'являється у лінійному законі між потоками фізичних величин та термодинамічними силами як коефіцієнт пропорційності між дифузійним потоком частинок $\mathbf{I}_n$ і градієнтом густини числа частинок $\boldsymbol{\nabla}\rho$, тоді як бародифузійне відношення k_p міститься в коефіцієнті пропорційності перехресного доданка лінійного закону для $\mathbf{I}_n$ перед градієнтом тиску $\boldsymbol{\nabla}p$. Щоб отримати вирази для цих коефіцієнтів перейдемо від незалежних змінних μ, p до нових незалежних змінних ρ, p. З цією метою запишемо градієнт хімічного потенціалу через змінні ρ, p:

$$\boldsymbol{\nabla}\mu = (\partial\mu/\partial p)_\rho \boldsymbol{\nabla}p + (\partial\mu/\partial\rho)_p \boldsymbol{\nabla}\rho. \tag{2}$$

Тепер підставимо градієнт хімічного потенціалу (2) у формулу (1), тоді лінійний закон для дифузійного потоку частинок набуває вигляду

$$\mathbf{I}_n = -a(\partial\mu/\partial\rho)_p \boldsymbol{\nabla}\rho - [b + a(\partial\mu/\partial p)_\rho]\boldsymbol{\nabla}p. \tag{3}$$

Порівняємо формулу (3) із лінійним співвідношенням для потоку $\mathbf{I}_n$ за наявності двох термодинамічних сил, зумовлених градієнтом густини числа частинок $\boldsymbol{\nabla}\rho$ і градієнтом тиску $\boldsymbol{\nabla}p$, яке в ізотермічних умовах записується таким чином [8, 9]:

$$\mathbf{I}_n = -D(\boldsymbol{\nabla}\mu + k_p \boldsymbol{\nabla}\ln p). \tag{4}$$

Звідси маємо для коефіцієнта самодифузії D, коефіцієнта бародифузії $D_p = Dk_p$ та бародифузійного відношення k_p однокомпонентної двофазної рідини такі формули:

$$D = a(\partial\mu/\partial\rho)_p, \tag{5a}$$

$$D_p = p[b + a(\partial\mu/\partial p)_\rho], \tag{5b}$$

$$k_p = p[b + a(\partial\mu/\partial p)_\rho]/a(\partial\mu/\partial\rho)_p. \tag{5c}$$

Проаналізуємо *критичну поведінку величин* D і k_p, які характеризують бародифузійні явища в однокомпонентній двофазній системі для різних наближень до критичних точок або точок фазових переходів вздовж близьких околів критичних ізохори та ізобари. Що стосується температури, то, як зазначалося вище, вона є зафіксованою, тобто рідинна система є ізотермічною. Більш того, для визначеності будемо вважати цю температуру критичною: $T_1 = T_2 = T_c = \text{const}$.

3. Коефіцієнт самодифузії

Розглянемо спочатку поведінку коефіцієнта самодифузії D , який визначається формулою (5a), у трьох різних областях наближення рідинної системи до точки фазового переходу 2-го роду, не враховуючи ефекти просторової дисперсії.

3.1. Флуктуаційна область

У цій області, яка відповідає асимптотичному наближенню до точок фазових переходів та аномальному зростанню флуктуаційних ефектів, сингулярні внески в кінетичні коефіцієнти Онзагера a_s і b_s з формул (1), (3), (5a), (5b), (5c) перевищують їх регулярні частини a_r і b_r. Причина, за якою має місце нерівність $a_s \gg a_r$ і $b_s \gg b_r$ полягає в тому, що згідно з висновками теорії динамічного скейлінгу [11] величини a_s і b_s мають розбіжності у флуктуаційній області, які визначаються критичною поведінкою радіуса кореляції ξ, тобто a_s і b_s поводять себе з наближенням до критичної точки і точок фазових переходів 2-го роду відповідно до таких формул:

$$a_s = b_s = \Delta\rho^{-\nu/\beta} f_1^{(a,b)}(\Delta p/\Delta\rho^\delta) =$$

$$= \Delta p^{-\nu/\beta\delta} f_2^{(a,b)}(\Delta\rho/\Delta p^{1/\delta}), \tag{6}$$

де $\Delta\rho = (\rho - \rho_c)/\rho_c$ – параметр порядку однокомпонентної рідини, яким є відхилення густини від критичного значення ρ_c; $\Delta p = (p - p_c)/p_c$ – відхилення тиску p від критичного значення p_c; β, δ і ν – критичні індекси, які в об'ємній рідинній фазі набувають значень $\beta \approx 1/3$, $\delta \approx 5$ і $\nu \approx 0,63$, а масштабні функції $f_1(x)$ та $f_2(y)$ мають такі асимптотики: $f_1(x \to 0) = \text{const}$, $f_2(y \to \infty) \sim y^{-\nu/\beta}$) в близькому околі критичної ізобари; $f_1(x \to \infty) \sim x^{-\nu/\beta\delta}$, $f_2(y \to 0) = \text{const}$ близькому околі критичної ізохори.

Сингулярні внески в коефіцієнт самодифузії D у флуктуаційній області згідно з формулою (5a) визначаються двома множниками, а саме: 1) кінетичним коефіцієнтом Онзагера $a \approx a_s$; 2) оберненим значенням ізобаричної стисливості однокомпонентної рідини:

$$(\partial\mu/\partial\rho)_p = \Delta\rho^{\gamma/\beta} f_3(\Delta p/\Delta\rho^\delta) = \Delta p^{\gamma/\beta\delta} f_4(\Delta\rho/\Delta p^{1/\delta}), \tag{7}$$

де критичний індекс $\gamma \approx 1,24$. Відповідно до флуктуаційної теорії фазових переходів [1, 12] аномальне зменшення величини $(\partial\mu/\partial\rho)_p$ з наближенням до

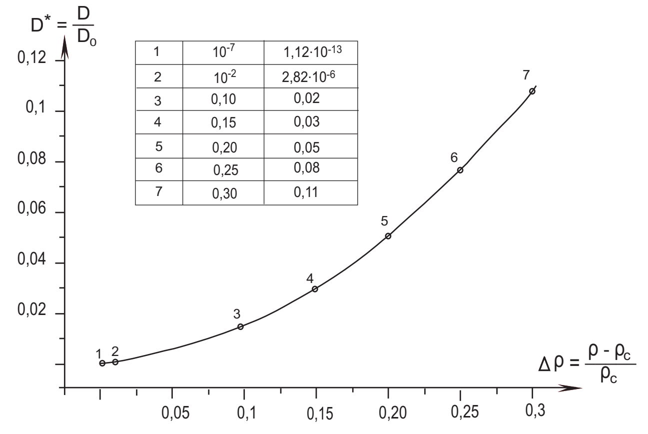

Рис. 1. Залежність відносного коефіцієнта самодифузії D^* від параметра порядку $\Delta\rho$ в околі критичної ізобари

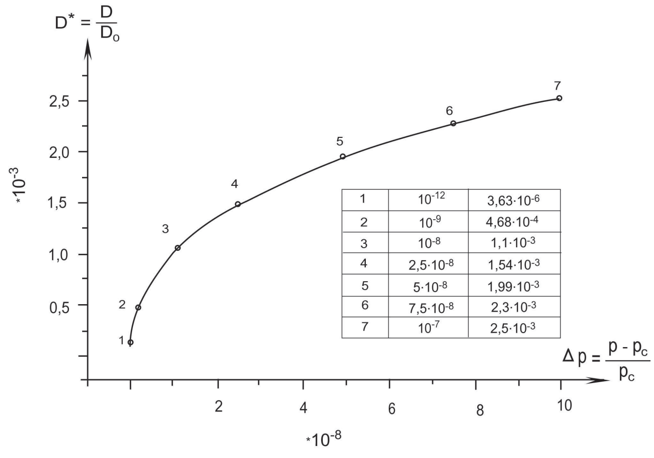

Рис. 2. Залежність відносного коефіцієнта самодифузії D^* від параметра порядку Δp в околі критичної ізохори

критичної точки безпосередньо пов'язане із "сильною" розбіжністю ізобаричної стисливості, яка збігається з відомою розбіжністю ізотермічної стисливості $(\partial\mu/\partial\rho)_T$, оскільки одна і та ж термодинамічна похідна береться при сталих польових змінних – тиску p або температурі T. Зазначимо також, що асимптотики масштабних функцій $f_3(x)$ та $f_4(y)$ з точністю до неуніверсальних сталих коефіцієнтів збігаються з асимптотиками масштабних функцій $f_1(x)$ та $f_2(y)$, які входять до формул (6).

Таким чином, коефіцієнт самодифузії в асимптотично близькій до критичної точки флуктуаційній області описується такою скейлінговою залежністю від параметра порядку $\Delta\rho$ та тиску Δp:

$$D = \Delta\rho^{(\gamma-\nu)/\beta} f_5(\Delta p/\Delta\rho^{\delta}) = \Delta p^{(\gamma-\nu)/\beta\delta} f_6(\Delta\rho/\Delta p^{1/\delta}), \quad (8)$$

де масштабні функції $f_5(x) = f_1(x)f_3(x)$, $f_6(y) = f_2(y)f_4(y)$.

З використанням чисельних значень критичних індексів формули (8) дозволяють зробити такі висновки щодо критичної поведінки коефіцієнта самодифузії:

а) в околі критичної ізобари

$$D \approx D_0\Delta\rho^{1,85}(1 + A_1\Delta p/\Delta\rho^5); \quad (9)$$

б) в околі критичної ізохори

$$D \approx D_0\Delta p^{0,37}(1 + B_1\Delta\rho/\Delta p^{0,2}). \quad (10)$$

Амплітудне значення D_0 коефіцієнта самодифузії визначає його значення в області $\Delta\rho \approx 1$ та $\Delta p \approx 1$, де флуктуаційні ефекти перестають відігравати вирішальну роль. На рис. 1 та 2 в подвійному масштабі наведено залежності відносного коефіцієнта самодифузії $D^* = D/D_0$, відповідно, від параметра порядку $\Delta\rho$ в околі критичної ізобари ($\Delta p/\Delta\rho^{\delta} \ll 1$) та від тиску Δp в околі критичної ізохори ($\Delta p/\Delta\rho^{\delta} \gg 1$).

Слід підкреслити, що обертання коефіцієнта самодифузії на нуль у самій критичній точці, як зазначено в роботі [13], не повинне спостерігатися в експерименті. Зрозуміло, що для отримання у критичних точках та в точках фазових переходів 2-го роду мінімального (проте ненульового) значення D слід обов'язково врахувати внески від просторової та часової дисперсії, які враховують ефекти нелокальності і пам'яті фізичних властивостей (коефіцієнтів Онзагера, ізобаричної стисливості тощо) у критичній області. У наближенні Орнштейна–Церніке, яке відповідає відносно слабкій просторовій дисперсії в сенсі нерівності $\xi k < 1$ (ξ – радіус кореляції; k – хвильовий вектор), до виразів (8)–(10) слід додати малі доданки порядку $\xi^2 k^2$ [14]. В області сильної просторової дисперсії $\xi k \geq 1$ у вирази для коефіцієнта самодифузії слід ввести додатковий множник, що містить функцію Кавасакі (див., наприклад, [15, 16]).

3.2. Кросоверна область

Для критичних явищ і фазових переходів, які залежать лише від температурної змінної $\tau = (T - T_c)/T_c$, в роботі [17] було введено температуру так званого динамічного кросовера τ_D, при якій регулярні та сингулярні внески в кінетичні коефіцієнти Онзагера мають однаковий порядок.

За аналогією до τ_D в тому випадку, коли критичні явища і фазові переходи відбуваються лише під дією тиску, слід ввести змінну Δp_D, що визначає той тиск, за якого має місце динамічний кросовер, тобто $a_s \approx a_r$ та $b_s \approx b_r$. Очевидно, подібна ситуація має місце, коли наближення до критичних точок (точок фазових переходів 2-го роду) відбувається вздовж тривимірної фазової поверхні перпендикулярно до площини $T - \rho$. Якщо сингулярні частини кінетичних коефіцієнтів Онзагера задати відповідно до формул $a_s = a_s^0|\Delta p|^{-\nu/\beta\delta}$, $b_s = b_s^0|\Delta\rho|^{-\nu/\beta\delta}$, то тиск динамічного кросовера Δp_D характеризується за допомогою такого співвідношення: $|\Delta p_D| \approx (a_r/a_s^0)^{-\beta\delta/\nu}$ і $|\Delta p_D| \approx (b_r/b_s^0)^{-\beta\delta/\nu}$. Якщо температура динамічного кросовера має порядок $|\Delta\tau_D| \approx (a_r/a_s^0)^{-1/\nu} \approx 10^{-4} - 10^{-5}$,то слід очікувати, що $|\Delta p_D| \approx |\tau_D|^{\beta\delta} \approx 10^{-6,5} - 10^{-8}$.

Так само для критичних явищ і фазових переходів, які залежать лише від густини, слід задати змінну $|\Delta\rho_D| \approx (a_r/a_s^o)^{-\beta/\nu}$ і $|\Delta\rho_D| \approx (b_r/b_s^o)^{-\beta/\nu}$, що визначає густину, при якій відбувається динамічний кросовер. Чисельна оцінка густини динамічного кросовера дає таке значення: $|\Delta\rho_D| \approx |\Delta p_D|^{1/\delta} \approx |\tau_D|^{\beta} \approx 10^{-1,3} - 10^{-1,65} \approx 0,5 - 0,3$.

Враховуючи те, що у кросоверній області спостерігається наближена рівність $a_s \approx a_r$ для кінетичного коефіцієнта Онзагера, маємо $a = a_r + a_s \approx 2a_s$. Цей результат означає, що амплітуда коефіцієнта самодифузії в динамічній кросоверній області приблизно вдвічі більша за його амплітуду у динамічній флуктуаційній області, тобто:

а) в околі критичної ізобари

$$D \approx 2D_0\Delta\rho^{1,85}(1 + A_1\Delta p/\Delta\rho^5); \tag{11}$$

б) в околі критичної ізохори

$$D \approx 2D_0\Delta p^{0,37}(1 + B_1\Delta\rho/\Delta p^{0,2}). \tag{12}$$

3.3. Регулярна область

У цій області, як зазначалося, флуктуаційними ефектами можна знехтувати, якщо число Гінзбурга–Леванюка $Gi = \langle\Delta\varphi^2\rangle/\varphi_0^2$, яке задає відношення середньоквадратичної флуктуації параметра порядку $\langle\Delta\varphi^2\rangle$ до квадрата рівноважного значення параметра порядку φ_0^2, є достатньо малим ($Gi < 1$). Тоді для температурно-залежних критичних явищ і фазових переходів в області, де $Gi < \tau \leq 1$, кінетичний коефіцієнт Онзагера $a \approx a_r$ не залежить від температурної змінної τ. У такому випадку всі особливості критичної поведінки коефіцієнта самодифузії D цілком визначаються значенням оберненої стисливості: $D = D_0\tau^{\gamma}$.

Якщо ж критичні явища і фазові переходи залежать в основному лише від густини, то вираз для коефіцієнта дифузії в регулярній області для близького околу критичної ізобари ($\Delta p/\Delta\rho^{\delta} \ll 1$) набуває такого вигляду:

$$D = D_0\Delta\rho^{\gamma/\beta}(1 + A_1\Delta p/\Delta\rho^{\delta}), \tag{13}$$

або з урахуванням числових значень критичних індексів маємо

$$D = D_0\Delta\rho^{3,76}(1 + A_1\Delta p/\Delta\rho^5).$$

Нарешті, для критичних явищ і фазових переходів, які визначаються зміною тиску, як у випадку бародифузійних явищ, коефіцієнт дифузії в регулярній області для близького околу критичної ізохори ($\Delta\rho/\Delta p^{1/\delta} \gg 1$) описується такими формулами:

$$D = D_0\Delta p^{\gamma/\beta\delta}(1 + \Delta\rho/\Delta p^{1/\delta}), \tag{14}$$

що дає після підстановки числових значень критичних індексів

$$D = D_0\Delta p^{0,75}(1 + \Delta\rho/\Delta p^{0,2}).$$

У табл. 1 наведено залежність зведеного коефіцієнта самодифузії $D^* = D/D_0$ від відхилень тиску в інтервалі $\Delta p = 10^{-12} - 1$ на критичній ізохорі (ліворуч); відхилень густини в інтервалі $\Delta\rho = 10^{-7} - 1$ на критичній ізобарі (праворуч).

Звідси випливає важливий висновок: якщо відомо чисельне значення амплітуди коефіцієнта самодифузії D_0, яке визначається регулярною частиною амплітуди кінетичного коефіцієнта Онзагера a_r та амплітудою оберненої ізобаричної стисливості $(\partial\mu/\partial\rho)_p^0$ відповідно до формули $D_0 = a_r(\partial\mu/\partial\rho)_p^0$, то це дає можливість обчислити абсолютне значення коефіцієнта самодифузії довільної однокомпонентної рідини. Так, наприклад, використовуючи відоме значення $D_0 = 2,3 \cdot 10^{-9}$ м^2/с для води [13, 18], отримуємо

Т а б л и ц я 1

Δp	$D^* = D/D_0$	$\Delta\rho$	$D^* = D/D_0$
10^{-12}	$3,63 \cdot 10^{-5}$	10^{-7}	$1,12 \cdot 10^{-13}$
10^{-10}	$1,99 \cdot 10^{-4}$	10^{-5}	$5,26 \cdot 10^{-10}$
10^{-8}	$1,11 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	$2,82 \cdot 10^{-6}$
10^{-6}	$6,03 \cdot 10^{-3}$	$0,1$	$1,41 \cdot 10^{-2}$
10^{-4}	$0,001$	$0,5$	$7,38 \cdot 10^{-2}$
10^{-2}	$0,18$	$0,75$	$0,34$
1	1	1	1

чисельні значення коефіцієнта самодифузії D в широкому інтервалі тиску та густини (див. табл. 2).

4. Бародифузійне відношення

Перейдемо до аналізу критичної поведінки бародифузійного відношення k_p для однокомпонентної рідини, яке відповідно до формули (5c) можна переписати в такий спосіб:

$$k_p = p[(b/a) + (\partial\mu/\partial p)_\rho]/(\partial\mu/\partial\rho)_p. \tag{15}$$

Згідно з виразом (15) значення k_p залежить не лише від кінетичного коефіцієнта Онзагера a та оберненої ізобарної стисливості $(\partial\mu/\partial\rho)_p$, які разом визначають коефіцієнт самодифузії D, але ще й від кінетичного коефіцієнта Онзагера b в перехресному доданку, який відповідає внеску в дифузійний потік $\mathbf{I}_n$ від градієнта тиску $\boldsymbol{\nabla} p$, а також від термодинамічної похідної $(\partial\mu/\partial p)_\rho$.

Що стосується останньої, то ця похідна не має ніяких особливостей у критичній точці, оскільки похідні від одної польової змінної (в даному випадку – хімічного потенціалу μ) по іншій польовій змінній (в даному випадку – тиску p) при будь-якій фіксованій польовій (T, p, μ тощо) або густинній величині (ентропії S, об'ємі V, густині ρ, концентрації x тощо) залишається сталою у критичній точці [12].

Кінетичний коефіцієнт Онзагера b має ті ж самі особливості у критичній точці, як і вже розглянутий вище кінетичний коефіцієнт a, тобто його сингулярна поведінка у випадку однокомпонентної рідини цілком визначається розбіжністю радіуса кореляції ξ флуктуацій густини згідно з формулою (6).

4.1. Флуктуаційна область

Враховуючи умови $a_s \gg a_r$ і $b_s \gg b_r$ та скорочуючи однакові розбіжності сингулярних внесків у кінетичні коефіцієнти у формулі (15), отримуємо такий вираз

Т а б л и ц я 2

Δp	D	$\Delta\rho$	D
10^{-12}	$8,35 \cdot 10^{-14}$	10^{-7}	$2,58 \cdot 10^{-22}$
10^{-10}	$4,58 \cdot 10^{-13}$	10^{-5}	$1,21 \cdot 10^{-18}$
10^{-8}	$2,30 \cdot 10^{-12}$	10^{-3}	$6,49 \cdot 10^{-15}$
10^{-6}	$2,55 \cdot 10^{-12}$	$0,1$	$3,24 \cdot 10^{-11}$
10^{-4}	$1,39 \cdot 10^{-11}$	$0,5$	$1,70 \cdot 10^{-10}$
10^{-2}	$4,14 \cdot 10^{-10}$	$0,75$	$7,82 \cdot 10^{-10}$
1	$2,30 \cdot 10^{-9}$	1	$2,30 \cdot 10^{-9}$

для бародифузійного відношення k_p:

$$k_p = \Delta\rho^{-\gamma/\beta}\varphi_1\left(\Delta p/\Delta\rho^\delta\right) = \Delta p^{-\gamma/\beta\delta}\varphi_2\left(\Delta\rho/\Delta p^{1/\delta}\right), \tag{16}$$

де масштабні функції $\varphi_1(x)$ та $\varphi_2(y)$, які залежать від аргументів $x = \Delta p/\Delta\rho^\delta$ та $y = x^{-1/\delta} = \Delta\rho/\Delta p^{1/\delta}$, можуть бути записані в такий спосіб:

$$\varphi_1(x) = p_c\left[\frac{f_1^{(b)}(x)}{f_1^{(a)}(x)} + \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_\rho^0\right] / \left(\frac{\partial\mu}{\partial\rho}\right)_p^0,$$

$$\varphi_2(y) = p_c\left[\frac{f_2^{(b)}(y)}{f_2^{(a)}(y)} + \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_\rho^0\right] / \left(\frac{\partial\mu}{\partial\rho}\right)_p^0. \tag{17}$$

Зауважимо, що для отримання формули (16) використано співвідношення $a_s = a_s^0\Delta\rho^{-\nu/\beta} = a_s^0\Delta p^{-\nu/\beta\delta}$ і $b_s = b_s^0\Delta\rho^{-\nu/\beta} = b_s^0\Delta p^{-\nu/\beta\delta}$, де a_s^0 і b_s^0 – амплітуди сингулярних частин кінетичних коефіцієнтів. Звідси у припущенні, що відношення масштабних функцій у співвідношеннях (16) в околі критичних ізобари ($x \to 0$) та ізохори ($y \to 0$) дорівнюють відношенню амплітуд сингулярних частин кінетичних коефіцієнтів Онзагера a_s і b_s, тобто

$$\frac{f_1^{(b)}(x)}{f_1^{(a)}(x)} \approx \frac{f_2^{(b)}(y)}{f_2^{(a)}(y)} \approx \frac{b_s^0}{a_s^0},$$

отримуємо формулу для амплітуди бародифузійного відношення

$$k_p^0 = p_c[b_s^0/a_s^0 + (\partial\mu/\partial p)_\rho^0]/(\partial\mu/\partial\rho)_p^0 = \text{const}. \tag{18}$$

Таким чином, відповідно до виразів (16)–(18) бародифузійне відношення k_p у флуктуаційній області без урахування ефектів просторової дисперсії має "сильну" розбіжність, подібну до ізотермічної або ізобаричної стисливості однокомпонентної рідини. Використовуючи чисельні значення критичних індексів, отримуємо для k_p такі формули:
а) в околі критичної ізобари

$$k_p \approx k_p^0\Delta\rho^{-1,85}(1 + C_1\Delta p/\Delta\rho^5), \tag{19}$$

б) в околі критичної ізохори

$$k_p \approx k_p^0\Delta p^{-0,37}(1 + D_1\Delta\rho/\Delta p^{0,2}). \tag{20}$$

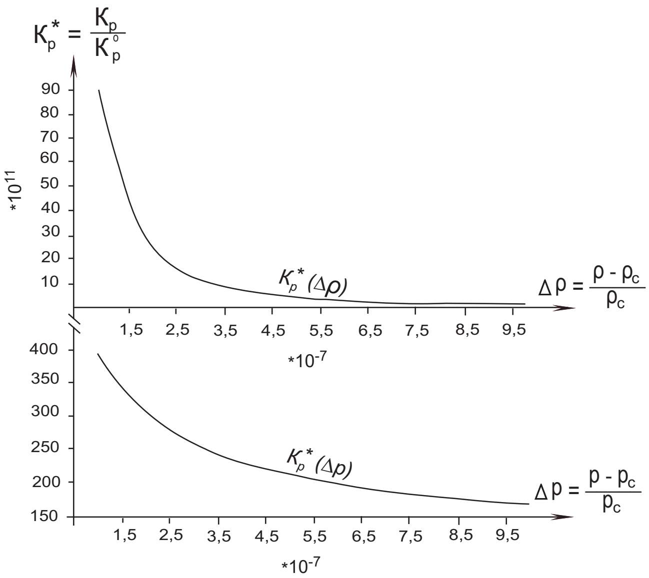

Рис. 3. Залежності бародифузійного відношення від параметрів порядку $\Delta\rho$ в околі критичної ізобари та Δp в околі критичної ізохори

4.2. Кросоверна область

У цій області, де $a_s \approx a_r$ і $b_s \approx b_r$, відношення кінетичних коефіцієнтів Онзагера залишається таким, як у флуктуаційній області, оскільки $b/a = (b_s + b_r)/(a_s + a_r) \approx 2b_s/2a_s \approx 2b_r/2a_r = b_s^0/a_s^0$. Таким чином, формули (19) і (20) залишаються незмінними, а бародифузійне відношення k_p відповідно до них зменшується за величиною з віддаленням від критичної точки, яке супроводжується збільшенням відхилень густини $\Delta\rho$ і тиску Δp.

4.3. Регулярна область

Зазначене вище відносно кросоверної області повністю стосується й регулярної області, де $b/a = b_r/a_r = b_s^0/a_s^0$. Єдина величина, яка залишається залежною від $\Delta\rho$ і Δp, є похідна $(\partial\mu/\partial\rho)_p$ у знаменнику (15), котра забезпечує виконання формул (19) і (20). На рис. 3 зображено наведені в (19) і (20) залежності бародифузійного відношення від густини і тиску в широкому інтервалі їх зміни.

Разом з тим, оскільки регулярна область межує з областю, де величини відхилень термодинамічних параметрів від критичних значень $\tau \geq 1$, $\Delta\rho \geq 1$, $\Delta p \geq 1$, то ця обставина вимагає врахування додаткових регулярних внесків, які дають "зшивку" виразів для бародифузійного відношення k_p в областях $\tau \leq 1$, $\Delta\rho \leq 1$, $\Delta p \leq 1$ та $\tau \geq 1$, $\Delta\rho \geq 1$, $\Delta p \geq 1$. Іншими словами, необхідно забезпечити перехід (кросовер) від формул (19) і (20), в яких використано ступеневі співвідношення $(\partial\mu/\partial\rho)_p \sim \tau^\gamma \sim \Delta\rho^{\gamma/\beta} \sim \Delta p^{\gamma/\beta\delta}$ до відповідних формул, в яких обернена ізобарна стисливість (ізобарний модуль) задається, наприклад, рівнянням Тейта або іншим регулярним (нескейлінговим) рівнянням стану. Те ж саме, до речі, стосується і коефіцієнта самодифузії в регулярній області.

На закінчення зазначимо, що результати проведеного дослідження дають підстави для подальшого вивчення особливостей впливу градієнта тиску на дифузійні процеси, що має не тільки теоретичний, але й практичний інтерес. Зокрема, бародифузійні процеси повинні відігравати важливу роль у прецизійних медичних методиках ультразвукових діагностик та терапії [19].

1. А.З. Паташинський, В.Л. Покровський, *Флуктуационная теория фазовых переходов* (Наука, Москва, 1982).
2. L.P. Kadanoff, Physics **2**, 263 (1966).
3. М. Фишер, *Природа критического состояния* (Мир, Москва, 1968), 222 с.
4. K.G. Wilson, Phys. Rev. **4**, 3184 (1971).
5. C. Domb, *The Critical Point. A Historical Introduction to the Modern Theory of Critical Phenomena* (Taylor and Francis, London, 1996).
6. К.Б. Толпыго, *Термодинамика и статистическая физика* (Изд-во КГУ, Киев, 1963).
7. С. Де Гроот, П. Мазур, *Неравновесная термодинамика* (Мир, Москва, 1964).
8. Д.Н. Зубарев, *Неравновесная статистическая термодинамика* (Наука, Москва, 1971).
9. А.В. Чалый, *Неравновесные процессы в физике и биологии* (Наукова думка, Киев, 1997).
10. Л.А. Булавин, Д.А. Гаврюшенко, В.М. Сисоев, *Молекулярная физика* (Знання, Киев, 2006).
11. P.C. Hohenberg, B.I. Halperin, Rev. Mod. Phys. **49**, 435 (1970).
12. R.B. Griffiths, J.C. Wheeller, Phys.Rev. A. **2** 1047 (1970).
13. Л.А. Булавін, К.О. Чалий, Вісник Київського університету. Сер. фіз.-мат. науки, №1, 328 (2006).
14. О.В. Чалий, О.В. Зайцева, Вісник Київського університету. Сер. фіз.-мат. науки, №1, 287 (2009).
15. О.В. Чалий, Л.А. Булавін, К.О. Чалий, ЖФД **9**, 66 (2005).
16. Е.Л. Лакоза, А.В. Чалый, УФН **140**, 393 (1983).
17. A. Onuki, J. Chem. Phys. **85**, 1122 (1986).

18. Л.А. Булавін, *Властивості рідин у критичній області* (Київський університет, Київ, 2002).
19. O.V. Rudenko, Russ. J. Nondestruct. Test. **29**, 583 (1993).

Одержано 26.10.09

БАРОДИФФУЗИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ЖИДКОСТНЫХ СИСТЕМАХ ВОЗЛЕ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

А.В. Чалый, Г.В. Храпийчук

Р е з ю м е

Представлены результаты теоретических исследований бародиффузионных явлений в однокомпонентных жидкостях для разных областей приближения к критической точке, а именно: 1) для динамической флуктуационной области, где сингулярные вклады в кинетические коэффициенты Онзагера преобладают над их регулярными вкладами ($a_s \gg a_r$ and $b_s \gg b_r$); 2) для динамической кроссоверной (переходной) области, где $a_s \approx a_r$ и $b_s \approx b_r$; 3) для динамической регулярной области, где $a_s \ll a_r$ и $b_s \ll b_r$. Дополнительно к температуре динамического кроссовера τ_D введено давление $\triangle p_D$ и плотность $\triangle \rho_D$ динамического кроссовера, для которых приведены численные оценки. Исследованы особенности критического поведения коэффициента самодиффузии D и бародиффузионного соотношения k_p.

BARODIFFUSION PHENOMENA IN LIQUID SYSTEMS NEAR THEIR CRITICAL POINT

O.V. Chalyi[1], *G.V. Khrapiichuk*[2]

[1]O.O. Bogomolets National Medical University,
Faculty of Medical and Biological Physics
(*13, Shevchenko Blvd., Kyiv 01160, Ukraine*),
[2]Taras Shevchenko National University of Kyiv,
Faculty of Physics
(*2, Academician Glushkov Ave., Kyiv 03127, Ukraine;*
e-mail: shlihta@ukr.net)

S u m m a r y

Results of theoretical researches of barodiffusion phenomena in one-component liquids are presented for various regions of approach to the critical point, namely, 1) for the dynamic fluctuation region, where the singular contributions to Onsager kinetic coefficients prevail over the corresponding regular ones ($a_s \gg a_r$ and $b_s \gg b_r$); 2) for the dynamic crossover (transition) region, where $a_s \approx a_r$ and $b_s \approx b_r$; and 3) for the dynamic regular region, where $a_s \ll a_r$ and $b_s \ll b_r$. In addition to the dynamic crossover temperature τ_D, the dynamic crossover pressure $\triangle p_D$ and density $\triangle \rho_D$ have been introduced, and the corresponding numerical estimations have been made. The peculiarities of critical behaviors of the self-diffusion coefficient D and the barodiffusion ratio k_p have been analyzed.