КОЕФІЦІЄНТ ДИФУЗІЇ ТА БАРОДИФУЗІЙНЕ ВІДНОШЕННЯ МЕЗОМАСШТАБНИХ РІДИН В КРИТИЧНІЙ ОБЛАСТІ

Г.В. ХРАПІЙЧУК,[1] О.В. ЧАЛИЙ,[2] Л.М. ЧЕРНЕНКО[3]

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

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

[3]Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України
(Вул. Генерала Наумова, 17, Київ)

УДК 532.536

Наведено результати розрахунків коефіцієнта дифузії та бародифузійного відношення в залежності від тиску та густини в околі критичної точки рідинних систем з просторово обмеженою геометрією. Проаналізовано критичну поведінку цих кінетичних властивостей рідин у малих об'ємах у флуктуаційній, динамічній кросоверній та регулярній областях. Враховано ефекти просторової дисперсії з метою уникнення нульового значення коефіцієнта дифузії та нескінченного значення бародифузійного відношення з наближенням до критичного стану. Отримано числові оцінки з використанням наявних експериментальних даних та побудовано графіки, які ілюструють проведені теоретичні розрахунки.

1. Вступ

Дану роботу присвячено вивченню особливостей бародифузійних явищ у мезомасштабних (тобто в нано- та мікророзмірних) рідинних системах, які за своїми термодинамічними параметрами знаходяться в критичній області. Розв'язання такої проблеми представляє не тільки теоретичний інтерес, але й має суттєве практичне значення у зв'язку з такими факторами:

1. Характер перебігу фазових переходів та критичних явищ в системах різної природи різко змінюється при зменшенні їх лінійних розмірів L до величини $\xi_{\max}$ максимального значення радіуса кореляції характерного параметра порядку. Тонкі плівки, приповерхневі шари, рідини в порах малого розміру, біологічні мембрани, синаптичні щілини є типовими мезомасштабними об'єктами, де особливості поведінки фізичних параметрів не мають аналогів у звичайних об'ємних фазах. Для просторово обмежених систем в роботах [1–3] було сформульовано модифіковану гіпотезу масштабної інваріантності, основним результатом використання якої для індивідуальних рідин (див., наприклад, [4]) є той факт, що флуктуаційна частина термодинамічного потенціалу виявляється залежною не лише від температурної змінної $\tau = (T - T_c)/T_c$ (T_c – критична температура), параметра порядку $\Delta\rho = (\rho - \rho_c)/\rho_c$ (ρ_c – критична густина) та введеного в [5] спряженого зовнішнього поля $h = \Delta p + (\partial p/\partial T)_\rho \tau$ (величина $\Delta p = (p - p_c)/p_c$ – відхилення тиску p від критичного значення p_c), як це має місце у просторово необмежених системах, але й від розмірів системи L у напрямку просторової обмеженості та від форми обмежуючих поверхонь.

2. Особливості фізичних властивостей конденсованих середовищ не є локалізованими в асимптотично вузьких областях навколо точок (ліній) фазових переходів і критичних явищ, а проявляються в досить широких інтервалах термодинамічних параметрів. Так, для рідин з відносно великим числом Гінзбурга $Gi \leq 1$ крива співіснування фаз (бінодаль) описується законом Гугенгейма з критичним індексом $\beta \approx 1/3$ в дуже широкому (до 100 К і більше) околі критичної точки [6, 7].

3. Оскільки одним з факторів стимуляції бародифузії є ультразвукова хвиля, спектр використання якої в сучасній медицині до кінця не вивчено, то дослідження бародифузійних процесів є досить цікавим і корисним для розробки нових діагностичних та лікувальних методик [8, 9].

На відміну від роботи [10], в якій бародифузійні явища вивчали у достатньо великих рідинних об'ємах ($L \gg \xi_{\max}$), у даному дослідженні головну увагу буде зосереджено на таких характеристиках бародифузійних явищ в просторово обмежених рідинах з наноі мікромасштабними лінійними розмірами $L \leq \xi_{\max}$, як коефіцієнт дифузії та бародифузійне відношення.

2. Бародифузійні процеси у двофазній рідинній системі з обмеженою геометрією

Розглянемо бародифузійні явища, які відбуваються у двофазній однокомпонентній рідинній системі за умови рівності в обох фазах лише температури, тоді як тиск і хімічний потенціал є різними: $T_1 = T_2$, $p_1 \neq p_2$, $\mu_1 \neq \mu_2$. Прикладом подібної системи може слугувати внутрішньоклітинне (перша фаза) та зовнішньоклітинне (друга фаза) середовища, які відокремлені одне від одного плазматичною мембраною. Крім того, будемо вважати, що просторово обмежена рідинна система знаходиться при сталій температурі, яка є досить близькою до критичної температури в сенсі нерівності $\Delta p \gg (\partial p/\partial T)_\rho \tau$. За таких умов зовнішнє поле визначається в основному різницею тиску $h \approx \Delta p = (p - p_c)/p_c$. Тоді дифузійний потік $\mathbf{J}_n$ слід записати у такому вигляді у лінійному наближенні по градієнтах хімічного потенціалу $\nabla\mu$ і тиску ∇p та у відсутності інших термодинамічних сил, які можуть давати внесок до $\mathbf{J}_n$ у відповідності з принципом Кюрі (див., наприклад, [11–13]):

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

де a і b – кінетичні коефіцієнти Онзагера.

Переходячи від змінних μ і p до нових незалежних змінних – густини ρ і p, маємо

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

що дає для дифузійного потоку

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

Порівняємо формулу (3) із лінійним співвідношенням для потоку $\mathbf{J}_n$ за наявності двох термодинамічних сил, зумовлених градієнтом густини $\nabla\rho$ і градієнтом тиску ∇p, яке в ізотермічних умовах записується так:

$$\mathbf{J}_n = -D(\nabla\rho + k_p \nabla \ln p). \tag{4}$$

Звідси на підставі (3) і (4) отримуємо формули для коефіцієнта дифузії:

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

та бародифузійного відношення

$$k_p = p[b + a(\partial\mu/\partial p)_\rho]/a(\partial\mu/\partial\rho)_p. \tag{6}$$

У зв'язку з отриманими формулами (5),(6) слід зазначити таке:

По-перше, у загальному випадку в околі критичних точок і точок фазових переходів 2-го роду потоки і термодинамічні сили зв'язані між собою за допомогою інтегральних співвідношень, які є нелокальними у просторі і часі. Саме такі співвідношення, в яких кінетичні коефіцієнти типу коефіцієнта дифузії D та бародифузійного відношення k_p не є локальними параметрами, а ядрами переносу, котрі визначаються просторово-часовими кореляційними функціями відповідних потоків, дозволяють послідовно врахувати ефекти просторової і часової дисперсії [12, 14]. У даній роботі ми ще торкнемося питання щодо впливу просторової дисперсії на сингулярну поведінку D і k_p в безпосередньому околі критичних точок рідин у великих об'ємах та певних аналогах критичних точок у просторово обмежених рідинних системах.

По-друге, коефіцієнти Онзагера a і b містять сингулярні a_S, b_S та регулярні a_R, b_R внески: $a = a_S + a_R$, $b = b_S + b_R$. Коли система перебуває у близькому околі критичних точок або точок фазових переходів 2-го роду, то через аномальне зростання флуктуаційних ефектів сингулярні внески в кінетичні коефіцієнти виявляються пропорційними радіусу кореляції ξ флуктуацій параметра порядку (a_S, $b_S \sim \xi$) [6, 7, 15]. За аналогією до виразу для температурної залежності радіуса кореляції ξ, отриманим в [4] для просторово обмежених систем, відповідні формули для залежності ξ від тиску Δp і густини $\Delta\rho$ мають такий вигляд:

$$\xi = \xi_0[\Delta p + (\chi/S_G)^{\beta\delta/\nu}(1 + \Delta p)]^{-\nu/\beta\delta},$$

$$\xi = \xi_0[\Delta\rho + (\chi/S_G)^{\beta/\nu}(1 + \Delta\rho)]^{-\nu/\beta}. \tag{7}$$

У (7) використано такі позначення: ξ_0 – амплітуда радіуса кореляції, яка має порядок радіуса міжмолекулярної взаємодії; χ – константа, що визначається геометрією системи; $S_G = L/\xi_0$ – фактор, який для короткодійних міжмолекулярних потенціалів характеризує кількість мономолекулярних шарів вздовж напрямку просторової обмеженості; L – величина, яка залежить від форми системи (див. значення χ і S_G в табл. 1, де $\mu_1^* \approx 2{,}4048$ – перший нуль функції Бесселя); $\beta \approx 1/3$, $\delta \approx 5$ і $\nu \approx 0,63$ – критичні індекси.

Надалі на підставі формул (7) доцільно ввести позначення

$$\Omega_{\Delta p,G} = \Delta p + (\chi/S_G)^{\beta\delta/\nu}(1 + \Delta p),$$

$$\Omega_{\Delta\rho,G} = \Delta\rho + (\chi/S_G)^{\beta/\nu}(1 + \Delta\rho) \tag{8}$$

для функцій $\Omega_{\Delta p,G}$ і $\Omega_{\Delta\rho,G}$, які визначають залежність фізичних властивостей рідин з обмеженою геометрією відповідно від тиску та густини, а також від розміру та форми системи.

Нижче критична поведінка коефіцієнта дифузії D і бародифузійного відношення k_p буде детально проаналізована для різних наближень до критичної точки в "сильному" ($\Delta p \gg \Delta\rho^{\delta}$) та "слабкому" ($\Delta\rho \gg \Delta p^{1/\delta}$) зовнішніх полях.

3. Флуктуаційна область

У цій області сингулярні внески в кінетичні коефіцієнти Онзагера суттєво перевищують їх регулярні внески ($a_S \gg a_R$ і $b_S \gg b_R$). Для ізотермічної двофазної однокомпонентної просторово обмеженої системи коефіцієнт дифузії може бути представлений формулою

$$D = L^{1-\frac{\gamma}{\nu}} f_D(\Delta\rho L^{\frac{\beta}{\nu}}, \Delta p L^{\frac{\beta\delta}{\nu}}), \tag{9}$$

тоді як бародифузійне відношення визначається виразом

$$k_p = L^{\frac{\gamma}{\nu}} f_k(\Delta\rho L^{\frac{\beta}{\nu}}, \Delta p L^{\frac{\beta\delta}{\nu}}). \tag{10}$$

Аргументи $x = \Delta\rho L^{\frac{\beta}{\nu}}$ і $y = \Delta p L^{\frac{\beta\delta}{\nu}}$ масштабних функцій в (9) і (10) характеризують відношення лінійного розміру обмеженої рідинної системи до радіуса кореляції флуктуацій густини, який дорівнює $\xi = \xi_0 \Delta\rho^{-\frac{\nu}{\beta}}$ в околі критичної ізохори (або в "слабкому" зовнішньому полі $\Delta\rho \gg \Delta p^{1/\delta}$) та $\xi = \xi_0 h^{-\frac{\nu}{\beta\delta}} = xi_0 \Delta p^{-\frac{\nu}{\beta\delta}}$ в околі критичної ізобари (або в "сильному" зовнішньому полі ($\Delta p \gg \Delta\rho^{\delta}$)). Асимптотики масштабних функцій $f_D(x,y)$ і $f_k(x,y)$ мають такі представлення:

$$f_D(x, y \longrightarrow 0) \sim x^{\frac{\gamma-\nu}{\beta}}, \quad f_D(x \longrightarrow 0, y) \sim y^{\frac{\gamma-\nu}{\beta\delta}}, \tag{11}$$

$$f_k(x, y \longrightarrow 0) \sim x^{-\frac{\gamma}{\beta}}, \quad f_k(x \longrightarrow 0, y) \sim y^{-\frac{\gamma}{\beta\delta}}. \tag{12}$$

З формули (9) і (11) маємо такі результати для коефіцієнта дифузії в "слабкому" зовнішньому полі ($\Delta\rho \gg \Delta p^{1/\delta}$):

$$D = D_0 \Delta\rho^{\frac{\gamma-\nu}{\beta}} \tag{13}$$

та в "сильному" зовнішньому полі ($\Delta p \gg \Delta\rho^{\delta}$)

$$D = D_0 \Delta p^{\frac{\gamma-\nu}{\beta\delta}}, \tag{14}$$

де $D_0 = a_R(\partial\mu/\partial\rho)_p^0$ – амплітуда коефіцієнта дифузії.

За аналогією з формул (10) і (12) отримуємо відповідні вирази для бародифузійного відношення в "слабкому" зовнішньому полі ($\Delta\rho \gg \Delta p^{1/\delta}$):

$$k_p = k_p^0 \Delta\rho^{-\frac{\gamma}{\beta}} \tag{15}$$

та в "сильному" зовнішньому полі ($\Delta p \gg \Delta\rho^{\delta}$):

$$k_p = k_p^0 \Delta p^{-\frac{\gamma}{\beta\delta}}, \tag{16}$$

де амплітуда бародифузійного відношення $k_p^0 = p[(\partial\mu/\partial p)_\rho^0 + a_R/b_R]/(\partial\mu/\partial\rho)_p^0$.

Для врахування геометричної форми обмежуючих поверхонь використаємо вираз (8) і запишемо коефіцієнт дифузії рідинної системи у такому вигляді:

$$D = D_0 \Omega_{\Delta p,G}^{\frac{\gamma-\nu}{\beta\delta}}. \tag{17}$$

На підставі тотожності $\gamma = \nu(2-\eta)$, де η – критичний індекс аномальної розмірності кореляційної функції, формула (17) набуває вигляду

$$D = D_0 \Omega_{\Delta p,G}^{\frac{\nu(1-\eta)}{\beta\delta}}. \tag{18}$$

В наближенні Орнштейна–Церніке, в якому критичний індекс $\eta = 0$, маємо

$$D = D_0 \Omega_{\Delta p,G}^{\frac{\nu}{\beta\delta}}. \tag{19}$$

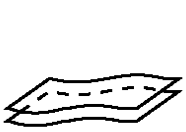
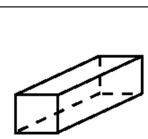
У формулах (17)–(19) амплітуда коефіцієнта дифузії D_0 задається співвідношенням Стокса–Ейнштейна $D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta_s\xi_0}$, де η_s – коефіцієнт зсувної в'язкості, який має слабку розбіжність у критичній точці відповідно до динамічної масштабної теорії [15]:

$$\eta_s = \eta_{s0}(\xi/\xi_0)^{z_\eta} = \eta_{s0} \Omega_{\Delta p,G}^{-\frac{z_\eta \nu}{\beta\delta}}, \tag{20}$$

оскільки динамічний критичний індекс $z_\eta \approx 0,06$. Тоді формулу (19) з урахуванням слабкої сингулярності η_s переписуємо так:

$$D = \tilde{D}_0 \Omega_{\Delta p,G}^{\frac{(1+z_\eta)\nu}{\beta\delta}}, \tag{21}$$

Т а б л и ц я 1. Значення геометричних параметрів системи χ і L

Параметр	Форма		
			
χ	π	μ_1^*	$2\sqrt{2\pi}$
L	товщина щілини	діаметр циліндра	сторона квадратного перерізу

де $(1+z_\eta)\nu \approx 0,67$, $\tilde{D}_0 = \frac{k_\mathrm{B}T}{6\pi\eta_{s0}\xi_0}$, η_{s0} – амплітуда коефіцієнта зсувної в'язкості при певному значенні тиску p далеко від критичного значення, тобто в регулярній області $|\frac{p-p_c}{p_c}| \approx 1$.

Отримані вище формули для коефіцієнта дифузії у флуктуаційній області мають принциповий недолік, а саме: вони приводять до нереальних експериментальних наслідків – прямування коефіцієнта дифузії до нуля в критичних точках та точках фазових переходів 2-го роду ($D \to 0$). Для уникнення подібних нефізичних особливостей коефіцієнта дифузії у критичній точці слід врахувати ефекти просторової дисперсії (нелокальності).

У наближенні Орнштейна–Церніке, яке описує слабку просторову дисперсію ($\xi q \gg 1$), коефіцієнт дифузії у критичній точці просторово обмеженої рідинної системи характеризується такою формулою:

$$D = \tilde{D}_0(\Omega_{\Delta p,G}^{\frac{(1+z_\eta)\nu}{\beta\delta}} + bq^2), \tag{22}$$

де q – хвильовий вектор, b – константа. Слід зазначити, що мікроскопічний зміст b полягає в тому, що $b \approx r_0^2$, де r_0 – радіус міжмолекулярної взаємодії. Крім того, мінімальне значення хвильового вектора обмежено лінійним розміром L, а саме: $q_{\min} = 2\pi/L$. З (22) випливає, що при $\Omega_{\Delta p,G} \to 0$ (ця умова відповідає наближенню до критичної точки по тиску для просторово обмеженої системи), коефіцієнт дифузії набуває ненульове значення, а саме: $D = \tilde{D}_0 bq^2$.

Вище скінченність коефіцієнта дифузії D при $\Omega_{\Delta p,G} \to 0$ була забезпечена в наближенні Орнштейна–Церніке. Більш послідовний підхід, який враховує ефекти довільної (а не лише слабкої) просторової дисперсії, був запропонований в [16] і спирається на використанні такої формули для коефіцієнта дифузії:

$$D = \frac{k_\mathrm{B}TK_0(q\xi)}{6\pi\eta_s q^2\xi^3}, \tag{23}$$

де функція Кавасакі $K_0(x) = \frac{3}{4}[1 + x^2 + (x^3 - x^{-1})\mathrm{arctg}x]$. Наступні асимптотики функції Кавасакі:

$$K_0(x \to 0) = x^2, \;\; K_0(x \to \infty) = \frac{3\pi x^3}{8} \tag{24}$$

забезпечують як відому формулу Стокса–Ейнштейна $D = \frac{k_\mathrm{B}T}{6\pi\eta_s\xi}$ при $x \to 0$, так і скінченне значення коефіцієнта дифузії при $D = \frac{k_\mathrm{B}Tq_{min}}{16\eta_s} = \frac{\pi k_\mathrm{B}T}{8L\eta_s}$ при $x \to \infty$, тобто результат, який практично не залежить від близькості до критичного стану.

Бародифузійне відношення для мезомасштабних рідинних систем має такий вигляд:

$$k_p = k_p^0 \Omega_{\Delta p,G}^{-\frac{\gamma}{\beta\delta}}. \tag{25}$$

Звідси випливає, що бародифузійне відношення прямує до нескінченності при $\Omega_{\Delta p,G} \to 0$, зростаючи як ізобарна стисливість рідинної системи. Зрозуміло, що з фізичної точки зору такий результат є нереальним. Врахування ефектів просторової дисперсії в похідній $(\partial\mu/\partial\rho)_p$, яка визначає обернену ізобарну стисливість (див. формулу (6)), приводить до такого виразу для бародифузійного відношення:

$$k_p = k_p^0(\Omega_{\Delta p,G}^{-\frac{\gamma}{\beta\delta}} + bq^2), \tag{26}$$

з якої випливає скінченність величини $k_p = k_p^0 bq^2$, при $\Omega_{\Delta p,G} \to 0$.

4. Динамічна кросоверна область

Розглянемо так звану динамічну (кінетичну) кросоверну область, для якої регулярний і сингулярний внески в кінетичні коефіцієнти Онзагера мають однаковий порядок ($a_R \approx a_S$, $b_R \approx b_S$). За аналогією з температурою динамічного кросовера $\tau_D = \frac{T_D - T_c}{T_c}$ [17], яка за оцінками рідин з досить малим числом Гінзбурга $Gi \leq 10^{-3}$ має порядок $|\tau_D| \approx 10^{-4}$–10^{-5}, введемо густину динамічного кросовера $\Delta\rho_D = \frac{\rho_D - \rho_c}{\rho_c}$ і тиск динамічного кросовера $\Delta p_D = \frac{p_D - p_c}{p_c}$. Теорія динамічного скейлінгу [15] дає такий результат для залежності сингулярних частин кінетичних коефіцієнтів Онзагера від густини і тиску: $a_S = a_S^0|\tau_D|^{-\nu}$, $a_S = a_S^0|\Delta\rho_D|^{-\frac{\nu}{\beta}}$ і $a_S = a_S^0|\Delta p_D|^{-\frac{\nu}{\beta\delta}}$, що дає можливість отримати такі оцінки для густини і тиску динамічного кросовера:

$$|\Delta\rho_D| \approx 10^{-1,3}\text{–}10^{-1,67}; \;\; |\Delta p_D| \approx 10^{-6,67}\text{–}10^{-8,3}. \tag{27}$$

Для рідин з відносно великим числом Гінзбурга (наприклад, для H_2O, де $Gi \approx 0,3$) температура динамічного кросовера стає $|\tau_D| \leq 10^{-1}$–10^{-2}, тоді як густина динамічного кросовера $|\Delta\rho_D| \approx 10^{-3}$–$10^{-6}$, а тиск динамічного кросовера $|\Delta p_D| \approx 10^{-1,67}$–$10^{-3,33}$. Тоді для води з урахуванням критичних значень густини ρ_c=307 кг/м^3 і тиску p_c=22 МПа динамічний кросовер повинен реалізуватися в області $|\rho_D - \rho_c| \approx 10^{-4,5}\rho_c \approx$0,01 кг/см^3 та $|p_D - p_c| \approx 10^{-2,5}p_c \approx 70$ кПа.

Оскільки в динамічній кросоверній області має місце наближена рівність $a_S \approx a_R$, то коефіцієнт дифузії визначається такими формулами:

а) в "слабкому" зовнішньому полі ($\Delta\rho \gg \Delta p^{\frac{1}{\delta}}$):

$$D = D_0'\Delta\rho^{\frac{\gamma}{\beta}} f_1(\Delta\rho L^{\frac{\beta}{\nu}}, \Delta p L^{\frac{\beta\delta}{\nu}}); \quad (28)$$

б) в "сильному" зовнішньому полі ($\Delta p \gg \Delta\rho^{\delta}$):

$$D = D_0'\Delta p^{\frac{\gamma}{\beta\delta}} f_2(\Delta\rho L^{\frac{\beta}{\nu}}, \Delta p L^{\frac{\beta\delta}{\nu}}), \quad (29)$$

де амплітуда коефіцієнта дифузії $D_0' \approx 2a_R(\partial\mu/\partial\rho)_p^0$ виявляється приблизно вдвічі більшою за її значення D_0 у флуктуаційній області.

Відповідно бародифузійне відношення у кросоверній області характеризується такими виразами:
а) у "слабкому" зовнішньому полі ($\Delta\rho \gg \Delta p^{\frac{1}{\delta}}$):

$$k_p = \tilde{k}_p^0\Delta\rho^{-\frac{\gamma}{\beta}} f_3(\Delta\rho L^{\frac{\beta}{\nu}}, \Delta p L^{\frac{\beta\delta}{\nu}}); \quad (30)$$

б) у "сильному" зовнішньому полі ($\Delta p \gg \Delta\rho^{\delta}$):

$$k_p = \tilde{k}_p^0\Delta p^{-\frac{\gamma}{\beta\delta}} f_4(\Delta\rho L^{\frac{\beta}{\nu}}, \Delta p L^{\frac{\beta\delta}{\nu}}), \quad (31)$$

де амплітуда бародифузійного відношення $\tilde{k}_p^0 \approx p[(\partial\mu/\partial p)_\rho^0 + a_R/b_R]/(\partial\mu/\partial\rho)_p^0$ практично не змінюється порівняно з амплітудою k_p^0 у флуктуаційній області.

5. Регулярна область

Ця область, яка є найбільш віддаленою від критичної точки, визначається такими співвідношеннями для тиску і густини: $Gi^{\beta\delta} < \Delta p \le 1$, $Gi^{\beta} < \Delta\rho \le 1$, а також сильними нерівностями для регулярних і сингулярних частин кінетичних коефіцієнтів Онзагера: $a_R \gg a_S$ і $b_R \gg b_S$.

Слід зазначити, що флуктуаційними ефектами можна знехтувати лише тоді, коли число Гінзбурга $Gi = \frac{\langle\Delta\varphi^2\rangle}{\varphi_0^2}$, яке визначається для рідинної системи відношенням середньоквадратичної флуктуації густини $\langle\Delta\varphi^2\rangle = \langle\Delta\rho^2\rangle$ до квадрата її рівноважного значення $\varphi_0^2 = \Delta\rho_0^2$, є достатньо малим ($Gi < 1$). У такому випадку на підставі формули (5) коефіцієнт самодифузії D цілком визначається оберненою ізобаричною стисливістю, причому відповідні критичні індекси характеризуються їх значеннями $\gamma = 1$, $\nu = \beta = 1/2$, $\delta = 3$ з теорії середнього поля Ландау [5]:

$$D = L^{-2} f_D'(x, y), \quad (32)$$

де масштабні аргументи дорівнюють $x = \Delta\rho L$ і $y = \Delta p L^3$, а масштабна функція $f_D(x, y)$ має такі асимптотики:

а) $f_D(x, 0) \sim x^2$ в "слабкому" зовнішньому полі ($\Delta\rho \gg \Delta p^{1/3}$);
б) $f_D(0, y) \sim y^{2/3}$ в "сильному" зовнішньому полі ($\Delta p \gg \Delta\rho^3$).

В околі критичної ізохори при "сильних" зовнішніх полях, зумовлених відхиленням тиску p від критичного значення p_c, маємо

$$D = D_0\Omega_{\Delta p,G}^{2/3}, \quad \Omega_{\Delta p,G} = \Delta p + (\frac{\chi}{S_G})^3(1 + \Delta p). \quad (33)$$

Відповідно при "слабких" зовнішніх полях в околі критичної ізобари маємо

$$D = D_0\Omega_{\Delta\rho,G}^2, \quad \Omega_{\Delta\rho,G} = \Delta\rho + \frac{\chi}{S_G}(1 + \Delta\rho). \quad (34)$$

Для систем, обмежуючі поверхні яких мають форму циліндра, плоско-паралельної щілини чи паралелепіпеда з квадратним перерізом, значення параметрів χ та S_G наведено в табл. 1.

Що стосується поведінки бародифузійного відношення в регулярній області, то його залежність від тиску і густини визначається такими формулами: $k_p = k_p^0\Omega_{\Delta p,G}^{-2/3}$ в "сильних" зовнішніх полях; $k_p = k_p^0\Omega_{\Delta\rho,G}^{-2}$ в "слабких" зовнішніх полях, де функції $\Omega_{\Delta p,G}$ і $\Omega_{\Delta\rho,G}$ наведено, відповідно, в (33) і (34).

За умови, що число Гінзбурга $Gi < 1$, повинна існувати область $Gi^{1,5<\Delta p\le 1}$ і $Gi^{0,5<\Delta\rho\le 1}$, а $|(p-p_c)|/p_c \approx 1$ і $|(\rho-\rho_c)|/\rho_c \approx 1$ в якій поведінка коефіцієнта дифузії та бародифузійного відношення визначається виразами

$$D = \text{const}, \quad k_p = \text{const}. \quad (35)$$

Іншими словами, ця область є некритичною в тому сенсі, що ці обидві характеристики бародифузійних процесів перестають залежати від близькості до критичної точки за тиском і густиною.

6. Обговорення результатів

Отримані вище результати дозволяють зробити такі висновки:

Коефіцієнт дифузії D зростає, а бародифузійне відношення k_p спадає в мезомасштабних рідинних системах з віддаленням тиску і густини від їх значень $p_c^*(L) = p_c[1 + (\chi/S_G)^{\beta\delta/\nu}]^{-1}$ і $\rho_c^*(L) = \rho_c[1 + (\chi/S_G)^{\beta/\nu}]^{-1}$, які відповідають мінімуму D і максимуму k_p. Параметри $p_c^*(L)$ і $\rho_c^*(L)$ для мезомасштабної рідинної системи з лінійним розміром L у напрямку

Т а б л и ц я 2. Залежність коефіцієнта дифузії від тиску Δp, густини $\Delta\rho$ та геометричних параметрів для необмежених і обмежених рідинних систем

Області для тиску, густини і кінетичних коефіцієнтів	Необмежена рідина	Обмежена рідина
Критична точка та її аналог в обмеженій рідині	$D_c^* = bq^2$ (наближення ОЦ) $D_c^* = \frac{k_\mathrm{B}Tq}{16\eta_s} = \mathrm{const}$ (наближення Кавасакі)	$D_c^* = \frac{4\pi^2 b}{L^2}$ (наближення ОЦ) $D^* = \frac{\pi k_\mathrm{B}T}{8L\eta_S} = \mathrm{const}$ (наближення Кавасакі)
Флуктуаційна область	$D^* = \Delta p^{\frac{\gamma-\nu}{\beta\delta}} = \Delta p^{0,390}$ $D^* = \Delta\rho^{\frac{\gamma-\nu}{\beta}} = \Delta\rho^{1,877}$	$D^* = \Omega_{\Delta p,G}^{\frac{\gamma-\nu}{\beta\delta}} = \Omega_{\Delta p,G}^{0,390}$ $D^* = \Omega_{\Delta\rho,G}^{\frac{\gamma-\nu}{\beta}} = \Omega_{\Delta\rho,G}^{1,877}$
Динамічна кросоверна область	$D^* = \Delta p^{\frac{\gamma}{\beta\delta}} = \Delta p^{0,792}$ $D^* = \Delta\rho^{\frac{\gamma}{\beta}} = \Delta\rho^{3,815}$	$D^* = \Omega_{\Delta p,G}^{\frac{\gamma}{\beta\delta}} = \Omega_{\Delta p,G}^{0,792}$ $D^* = \Omega_{\Delta\rho,G}^{\frac{\gamma}{\beta}} = \Omega_{\Delta\rho,G}^{3,815}$
Регулярна область	$D = D_0\Delta p^{2/3}$, $D = D_0\Delta\rho^2$ $D^* \to 1 (D \to D_0)$	$D = D_0\Omega_{\Delta p,G}^{2/3}$, $D = \Omega_{\Delta\rho,G}^2$ $D^* \to 1 (D \to D_0)$

Т а б л и ц я 3. Залежність бародифузійного відношення від тиску, густини та геометричних параметрів для необмежених і обмежених рідинних систем

Області для тиску, густини і кінетичних коефіцієнтів	Необмежена рідина	Обмежена рідина
Критична точка та її аналог в обмеженій рідині	$(k_p^*)_c = \frac{1}{bq^2} = \mathrm{const}$	$(k_p^*)_c = \frac{L^2}{4\pi^2 b} = \mathrm{const}$
Флуктуаційна область	$k_p^* = \Delta p^{-\frac{\gamma}{\beta\delta}} = \Delta p^{-0,792}$ $k_p^* = \Delta\rho^{-\frac{\gamma}{\beta}} = \Delta\rho^{-3,815}$	$k_p^* = \Omega_{\Delta p,G}^{-\frac{\gamma}{\beta\delta}} = \Omega_{\Delta p,G}^{-0,792}$ $k_p^* = \Omega_{\Delta\rho,G}^{-\frac{\gamma}{\beta}} = \Omega_{\Delta\rho,G}^{-3,815}$
Динамічна кросоверна область	$k_p^* = \Delta p^{-\frac{\gamma}{\beta\delta}} = \Delta p^{-0,792}$ $k_p^* = \Delta\rho^{-\frac{\gamma}{\beta}} = \Delta\rho^{-3,815}$	$k_p^* = \Omega_{\Delta p,G}^{-\frac{\gamma}{\beta\delta}} = \Omega_{\Delta p,G}^{-0,792}$ $k_p^* = \Omega_{\Delta\rho,G}^{-\frac{\gamma}{\beta}} = \Omega_{\Delta\rho,G}^{-3,815}$
Регулярна область	$k_p = k_p^0\Delta p^{-2/3}$, $k_p = k_p^0\Delta\rho^{-2}$ $(k_p^*)_R \to 1, (k_p^*)_R \to k_p^0$	$k_p = k_p^0\Omega_{\Delta p,G}^{-2/3}$, $k_p = k_p^0\Omega_{\Delta\rho,G}^{-2}$ $(k_p^*)_R \to 1, (k_p)_R \to k_p^0$

просторової обмеженості є певним аналогом критичних параметрів p_c і ρ_c рідини в об'ємній (необмеженій) фазі. Величини різниць тиску $p_c^*(L)-p_c$ та густини $\rho_c^*(L)-\rho_c$ є від'ємними і зростають за модулем зі зменшенням лінійного розміру $L=\xi_0 S_G$ відповідно до таких формул:

$$p_c^*(L)-p_c = -p_c[1+(\chi/S_G)^{\beta\delta/\nu}]^{-1},$$

$$\rho_c^*(L)-\rho_c = -\rho_c[1+(\chi/S_G)^{\beta/\nu}]^{-1}. \quad (36)$$

Залежність зведеного коефіцієнта дифузії $D^*=D/D_0$ від змінних $\Omega_{\Delta p,G}$ і $\Omega_{\Delta\rho,G}$, які враховують зміну тиску Δp і густини $\Delta\rho$, а також геометричні параметри χ і S_G об'єму мезомасштабної рідинної системи, наведена в табл. 2 для флуктуаційної, динамічної кросоверної та регулярної областей, а також в "сильних" і "слабких" зовнішніх полях. Подібна залежність для зведеного бародифузійного відношення $k_p^*=k_p/k_p^0$ міститься в табл. 3.

Формули для D^* і k_p^* в табл. 2 і 3 записано з урахуванням чисельних значень критичних індексів α, β, γ і ν. У флуктуаційній та динамічній кросоверній областях для класичних рідин з короткодійним міжмолекулярним потенціалом критичні індекси в тривимірному просторі набувають значень, характерних для ізингоподібних систем: $\beta=0,325$ $\delta=4,815$ $\gamma=1,240$ і $\nu=0,625$. Відповідно функції $\Omega_{\Delta p,G}$ і $\Omega_{\Delta\rho,G}$, які задаються формулами (8), дорівнюють $\Omega_{\Delta p,G}=\Delta p+(\chi/S_G)^{2,504}(1+\Delta p)$ та $\Omega_{\Delta\rho,G}=\Delta\rho+(\chi/S_G)^{0,520}(1+\Delta\rho)$.

У регулярній області, де можна знехтувати сингулярними внесками від взаємодії флуктуацій, відбувається кросовер від ізингоподібної критичної пове-

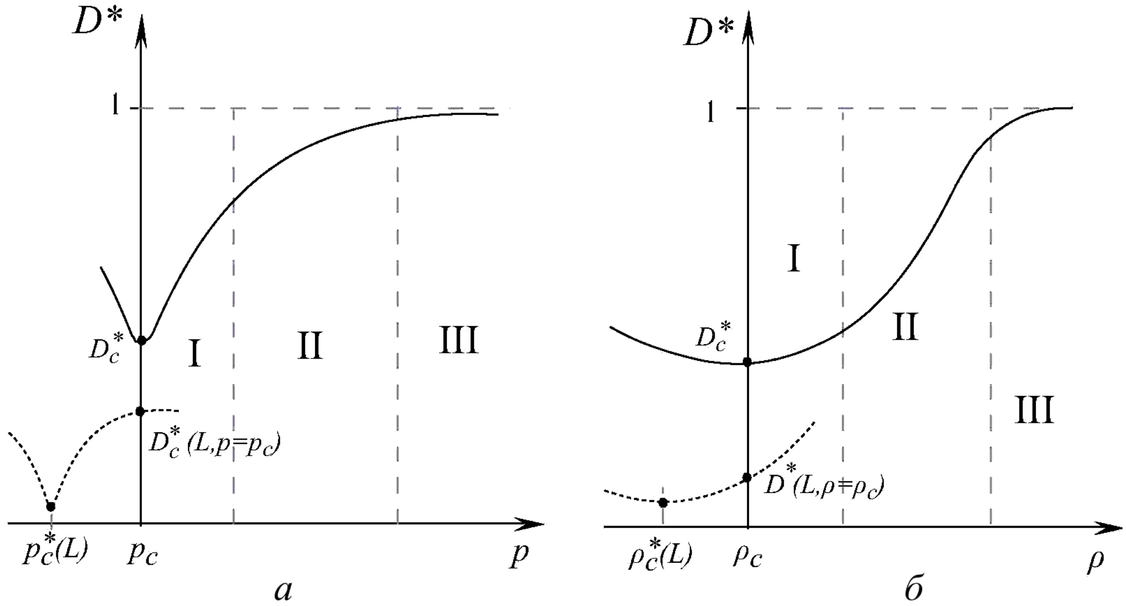


Рис. 1. Залежність зведеного коефіцієнта дифузії від тиску (*а*) і густини (*б*)

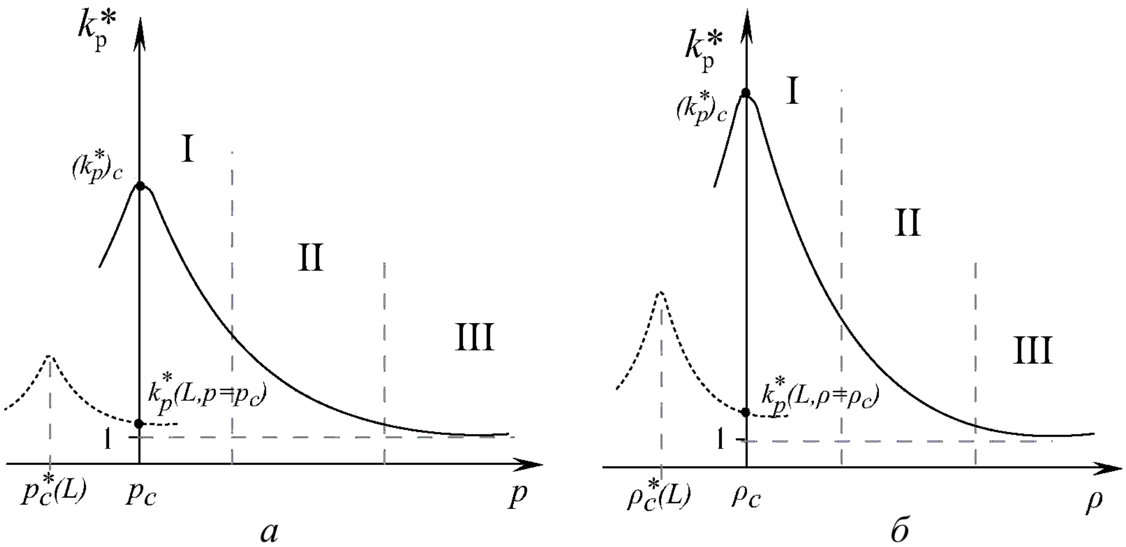


Рис. 2. Залежність зведеного бародифузійного відношення від тиску (*а*) і густини (*б*)

дінки до опису, який дається теорією середнього поля Ландау з критичними індексами $\beta = \nu = 0,5$, $\delta = 3$, $\gamma = 1$. У зв'язку з цією обставиною функції $\Omega_{\Delta p,G}$ і $\Omega_{\Delta \rho,G}$ в останніх рядках табл.2, 3 для регулярної області набувають такого вигляду: $\Omega_{\Delta p,G} = \Delta p + (\chi/S_G)^3(1+\Delta p)$ та $\Omega_{\Delta \rho,G} = \Delta \rho + (\chi/S_G)(1+\Delta \rho)$.

На рис. 1 наочно проілюстровано формули для наведеного коефіцієнта дифузії $D^* = D/D_0$, що містяться в табл. 2, у той час як на рис. 2 подано зведене бародифузійне відношення $k_p^* = k_p/k_p^0$ відповідно до табл. 3 в необмеженій (суцільні лінії) і обмеженій (пунктирні лінії) рідинах, причому криві *а* на цих рисунках відповідають залежності і від тиску D^* і k_p^*, а криві *б* – залежності D^* і k_p^* від густини; p_c і ρ_c – критичні тиск і густина, $p_c^*(L)$ і $\rho_c^*(L)$ – тиск і густина, для яких спостерігається мінімум D^* та максимум k_p^* в обмеженій рідині; I – флуктуаційна, II – динамічна кросоверна, III – регулярна області.

Зробимо деякі числові оцінки отриманих результатів на прикладі мезомасштабної водної системи циліндричної геометрії з радіусом $R = 3,2$ нм, що становить приблизно 10 діаметрів молекули води. У цьому випадку для різниці тисків $p_c^* - p_c$, яка визначає зсув тиску в мінімумі коефіцієнта дифузії в циліндричній порі по відношенню до критичного тиску в об'ємній фазі (див. рис. 1,*а*), на підставі формули (36) з урахуванням значень $\chi = \mu_1^* \approx 2,4$, $S_G = 10$, $\beta\delta/\nu \approx 2,5$ маємо $p_c^*(L) - p_c = -22[1 + (10/2,4)^{2,5}]^{-1} \approx -0,6$ МПа. Аналогічні оцінки для різниці густин $\rho_c^* - \rho_c$, яка визначає зсув густини в мінімумі коефіцієнта дифузії в циліндричній порі по відношенню до критичної густини в об'ємній фазі (див. рис. 1,*б*) дають $\rho_c^*(L) - \rho_c = -307[1 + (10/2,4)^{0,52}]^{-1} \approx -99$ кг/м^2.

Зрозуміло, що врахування ефектів просторової дисперсії приводить до ненульового значення коефіцієнта дифузії як в критичній точці об'ємної (необмеженої) рідини, так і для її аналога в обмеженій рідинній системі. У зв'язку з цим оцінимо коефіцієнт дифузії для води в розглянутій вище циліндричній геометрії при Δp, тобто при критичному тиску об'ємної фази. З використанням отриманої оцінки для величини зсуву тиску $|p_c^*(L) - p_c|/p_c \approx 0,027$ і формули (29) для коефіцієнта дифузії в динамічній кросоверній області маємо, що $D^*(L, \Delta p = 0) = (\chi/S_G)^{\gamma/\nu} \approx 0,06$.

Отримані результати дають теоретичне підґрунтя для більш глибокого вивчення унікальних властивостей просторово обмежених рідинних систем. Зростаючий інтерес до цього напрямку досліджень зумовлений впровадженням нанотехнологій в науку, техніку і практичну медицину. Зокрема, як було показано в [19], детальний аналіз динамічного стану молекул води в таких мезомасштабних об'єктах, як водні суспензії плазматичних мембран ракових клітин, є цікавим і корисним для розробки нових методик в діагностиці та лікуванні онкологічних захворювань.

1. М. Фишер, *Критические явления, устойчивость и фазовые переходы* (Мир, Москва, 1973), с. 245.
2. K. Binder, Annu. Rev. Phys. Chem. **43**, 33 (1992).
3. M.F. Barber, in *Phase Transitions and Critical Phenomena,* edited by C.Domb and J.L. Lebowitz (Academic Press, London, 1983), Vol. 8, p. 145.
4. О.В. Чалий, Я.В. Цехмістер, К.О. Чалий, *Процеси впорядкування та самоорганізації у флуктуаційних моделях відкритих систем* (Віпол, Київ, 2001).
5. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика* (Наука, Москва, 1976).
6. А.З. Паташинский, В.Л. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов* (Наука, Москва, 1982).
7. М.А. Анисимов, *Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах* (Наука, Москва, 1987).
8. *Physical Principles of Medical Ultrasonics,* edited by C.R. Hill, J.C. Bamber, and G.R. ter Haar (John Wiley and Sons, Chichester, UK, 2004).
9. L.A. Bulavin and Yu.F. Zabashta, *Ultrasonic Diagnostics in Medicine: Physical Foundations* (VSP Books, Boston, 2007).
10. О.В. Чалий, Г.В. Храпійчук, УФЖ **55**, 461 (2010).
11. С. де Гроот, П. Мазур, *Неравновесная термодинамика* (Наука, Москва, 1964).
12. Д.Н. Зубарев, *Неравновесная статистическая термодинамика* (Наука, Москва, 1971).
13. А.В. Чалый, *Неравновесные процессы в физике и биологии* (Наукова думка, Київ, 1997).
14. В.М. Сысоев, А.В. Чалый, Теор. мат. физика **19**, 283 (1974).
15. P.C. Hohenberg and B.I. Halperin, Rev. Mod. Phys. **49**, 435 (1970).
16. K. Kawasaki, in *Phase Transitions and Critical Phenomena,* edited by C.Domb and M.S. Green (Academic Press, New York, 1989), Vol. 40, p. 165.
17. A. Onuki, J. Chem. Phys. **85**, 1122 (1986).
18. I. Brovchenko and A. Oleinikova, in *Handbook of Theoretical and Computational Nanotechnology,* edited by M. Rieth and W. Schommers (American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, CA, 2006), Chap. 62.
19. Л.А. Булавін, І.М. Вишневский, В.Ф. Чехун та ін., Доповіді НАН України № 7, 176 (2004).

Одержано 20.07.10

КОЭФФИЦИЕНТ ДИФФУЗИИ И БАРОДИФФУЗИОННОЕ ОТНОШЕНИЕ МЕЗОМАСШТАБНЫХ ЖИДКОСТЕЙ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

Г.В. Храпийчук, О.В. Чалый, Л.М. Черненко

Р е з ю м е

В работе представлены результаты расчетов коэффициента диффузии и бародиффузионного отношения в зависимости от давления и плотности в окрестности критической точки жидких систем с пространственно ограниченной геометрией. Проанализировано критическое поведение этих кинетических свойств жидкостей в малых объемах в флуктуационной, динамической кроссоверной и регулярной областях. Учтены эффекты пространственной дисперсии в целях устранения нулевого значения коэффициента диффузии и бесконечного значения бародиффузионного отношения с приближением к критическому состоянию. Получены числовые оценки с использованием экспериментальных данных и построены графики, которые иллюстрируют проведенные теоретические расчеты

DIFFUSION COEFFICIENT AND BARODIFFUSION RATIO OF MESOSCALE FLUIDS IN THEIR CRITICAL REGION

G.V. Khrapiichuk[1], *O.V. Chalyi*[2], *L.M. Chernenko*[3]

[1]Taras Shevchenko National University of Kyiv,
Faculty of Physics
(*2, Acad. Glushkov Ave., Kyiv 03127, Ukraine;*
e-mail: shlihta@ukr.net),
[2]O.O. Bogomolets National Medical University, Chair of Medical and Biological Physics
(*13, Shevchenko Blvd., Kyiv 01160, Ukraine*),
[3]O.O. Chuiko Institute of Surface Chemistry,
Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
(*17, Gen. Naumov Str., Kyiv, Ukraine*)

S u m m a r y

The calculation results for the dependences of the diffusion coefficient and the barodiffusion ratio on the pressure and the density in vicinity of the critical point obtained for spatially confined fluid systems are presented. The critical behavior of those kinetic properties in small volumes of fluids has been analyzed in the fluctuation, dynamic crossover, and regular regions. Spatial dispersion effects have been taken into consideration to avoid the zero value of diffusion coefficient and the infinite value of barodiffusion ratio, when approaching the critical state. Numerical estimations that use experimental data have been made, and plots that illustrate our theoretical calculations have been built.