



УДК 512

© 2008

Академік НАН України Л. А. Булавін, Д. А. Гаврюшенко,
В. М. Сисоєв, П. А. Якунов

Розрахунок просторового розподілу компонентів бінарної суміші в плоскій порі з несиметричним пристінковим потенціалом

The liquid lattice model is examined to calculate the binary solution component concentration. The expansion of an external field potential in a functional Taylor series is constructed to obtain an expansion in direct correlation functions of all orders. The quantitative criteria for applications of the expression are indicated. The expansion of the binary solution concentration in a functional Taylor series is obtained to gain the expansion in correlation functions of all orders. A solution of the differential equation for a plane-parallel pore with asymmetric exponential wall potential is obtained.

Важливим результатом розвитку статистичної фізики є можливість дати кількісний опис бінарного розчину однорідної рідини в широкому інтервалі зміни термодинамічних параметрів, включаючи окіл можливих критичних точок. Стан такої системи можна повністю задати набором інтенсивних параметрів, жодний з яких не описує розмірів системи або форми поверхні, що її обмежує, та загальним числом частинок $N = N_A + N_B$, де N_A та N_B — кількість частинок сорту A та B відповідно. Але очевидно, що будь-яка реальна система завжди є неоднорідною. Можна виділити дві основних причини появи цієї неоднорідності: перша пов'язана з наявністю зовнішніх полів $u(\vec{r})$, а друга — з наявністю стінок, що обмежують систему.

Традиційні методи опису властивостей неоднорідної системи полягають у розбитті її на досить тонкі шари між двома екіпотенційними поверхнями і записі відповідних термодинамічних потенціалів такої системи як суми термодинамічних потенціалів цих шарів [1]. На основі цього підходу для хімічного потенціалу однокомпонентної системи $\mu(\vec{r})$ у зовнішньому полі можна одержати відому класичну формулу [2]:

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

де μ_0 — хімічний потенціал системи у відсутності зовнішнього поля.

Зрозуміло, що даний підхід є локальним у тому розумінні, що ми розглядаємо термодинамічні потенціали системи як функції чисельної густини замість того, щоб розглядати їх

як відповідні функціонали. Це призводить до того, що ми втрачаємо інформацію про “колективну” поведінку системи, яка є надзвичайно важливою при описі властивостей системи в околі точок фазових перетворень другого роду.

Для того щоб дати послідовну термодинамічну теорію, яка описує поведінку однокомпонентної неоднорідної системи, раніше нами був запропонований фундаментальний підхід, що базується на обчисленні внеску від кожного шару між еквіпотенціальними поверхнями не у відповідні термодинамічні потенціали, а в гамільтоніан системи [3]. В цьому випадку замість виразу (1) можна записати

$$u(\vec{r}) = \mu_0 - \mu(\vec{r}) + \Delta\mu_{\text{cor}}(\vec{r}), \quad (2)$$

де $\Delta\mu_{\text{cor}}(\vec{r})$ — внесок від кореляційних ефектів, для якого було отримано вираз у вигляді нескінченного ряду.

У роботі [4] запропонований в [5] формалізм було узагальнено на випадок двокомпонентної системи. Зокрема, для опису термодинамічної поведінки неоднорідного бінарного флюїду в обмеженій системі застосуємо гратчасту модель рідини, в рамках якої молекули розчину знаходяться у вузлах ґратки, причому загальне число частинок N збігається з кількістю вузлів ґратки N' :

$$N = N' = N_A + N_B. \quad (3)$$

Очевидно, що відсутність незайнятих вузлів ґратки (“третього компоненту розчину”, тобто незайнятих частинками вузлів ґратки — дірок) відповідає випадку досить стиснутої рідини. Прості розрахунки вказують на те, що саме така ситуація має місце у випадку так званого випадкового щільного пакування частинок системи (random closest packing) [6], що має місце, зокрема, для рідини в наноб’єктах, таких як карбонові нанотрубки та фулерени.

Для зручності розгляду розіб’ємо об’єм системи на шари товщиною l , перпендикулярні лінії дії зовнішньої сили, геометрія яких визначається формою еквіпотенціальних поверхонь зовнішнього поля. Гамільтоніан такої системи запишемо у вигляді

$$H = H'_0 + \sum_{i=1}^M (N_A^i u_A^i + N_B^i u_B^i), \quad (4)$$

де H'_0 — частина гамільтоніану, яка описує міжчастинкову взаємодію; M — кількість шарів; N_A^i та N_B^i — кількість частинок сорту A та B відповідно в шарі з номером i ; u_A^i та u_B^i — потенціальна енергія частинок сорту A та B в зовнішньому полі в цьому шарі. Введемо концентрацію компоненту B в i -му шарі x_i :

$$x_i = \frac{N_B^i}{N^i}, \quad (5)$$

де $N^i = N/M$ — загальна кількість частинок в i -му шарі. Зазначимо, що завдяки накладанню умови (3) N^i залежить лише від зовнішнього поля, а саме, від геометрії еквіпотенціальних поверхонь, і не залежить від просторового розподілу концентрації. В цьому випадку вираз (4) можна подати у вигляді

$$H = H_0 + \sum_i u_{BA}^i x_i, \quad (6)$$

де $H_0 = H'_0 + \sum_{i=1}^M N_i u_A^i$, $u_{BA}^i = (u_B^i - u_A^i)/N_i$.

Для спрощення розгляду далі будемо розглядати систему з кубічною решіткою, у якій вздовж осі $0z$ діє зовнішнє поле $u(z)$, крім того, система в цьому напрямку обмежена, тому z може змінюватися в межах $[-L, L]$. Така ситуація реалізується в однорідному гравітаційному полі або в системі з плоско-паралельними стінками, біля яких діє пристінковий потенціал, у відсутності гравітаційного поля. В цьому випадку вираз (6) набуває вигляду

$$H = H_0 + \sum_i u_{BA}^i x_i, \quad (7)$$

де в даному випадку $u_{BA}^i = (u_B^i - u_A^i)/N_l$, $N_l = N2L/l = \text{const}$ — кількість частинок (вузлів) у шарі товщиною l .

Для подальшого опису системи за аналогією з теорією рідин введемо пряму кореляційну функцію s -го порядку “концентрація-концентрація” відповідних шарів розчину з урахуванням δ -подібних особливостей [7]:

$$C_s(z, z_1, \dots, z_{s-1}) = \frac{\delta^{s-1}(\beta u_{BA}(z))}{\delta x(z_1) \cdots \delta x(z_{s-1})} \Big|_{x(z_1)=x^0(z_1), \dots, x(z_{s-1})=x^0(z_{s-1})}, \quad (8)$$

де $\beta = 1/(kT)$.

Розглядаючи фізично нескінченно тонкі шари як математично нескінченно малі, як це прийнято робити в польових теоріях неоднорідних систем, розкладемо потенціал зовнішнього поля $u_{BA}(z)$ у функціональний ряд Тейлора [8] за відхиленнями $\Delta x(z) = x(z) - x^0(z)$ концентрації $x(z)$ від її значення $x^0(z)$ у відсутності зовнішнього поля, з урахуванням виразу (8) отримуємо:

$$\begin{aligned} \beta u_{BA}(z) = & \Delta x(z) \int_{-L}^L dz_1 C_2(z, z_1) + \int_{-L}^L dz_1 C_2(z, z_1) [\Delta x(z_1) - \Delta x(z)] + \frac{1}{2!} [\Delta x(z)]^2 \times \\ & \times \int_{-L}^L dz_1 \int_{-L}^L dz_2 C_3(z, z_1, z_2) + \Delta x(z) \int_{-L}^L dz_1 \int_{-L}^L dz_2 C_3(z, z_1, z_2) [\Delta x(z_1) - \Delta x(z)] + \\ & + \frac{1}{2!} \int_{-L}^L dz_1 \int_{-L}^L dz_2 C_3(z, z_1, z_2) [\Delta x(z_1) - \Delta x(z)] [\Delta x(z_2) - \Delta x(z)] + \dots, \end{aligned} \quad (9)$$

де для відхилень концентрації було записано формальний вираз

$$\Delta x(z_1) = \Delta x(z) + [\Delta x(z_1) - \Delta x(z)]. \quad (10)$$

Ряд (9) збігається завдяки обмеженості інтегралу $\int_{-L}^L dz_1 (x(z_1) - x^0(z_1))$ [9]. Зауважимо, що у виразі (9) $C_s(z, z_1, \dots, z_{s-1})$ — відповідні прямі кореляційні функції однорідної системи у відсутності зовнішнього поля, симетричні відносно перестановки їх аргументів.

Таким чином, застосовуючи розвинуту в роботі [3] процедуру для опису однокомпонентних систем, для $u_{BA}(z)$ отримуємо вираз, аналогічний виразу (2):

$$u_{BA}(z) = \mu_0 - \mu(z) + \Delta\mu_{\text{cor}}(z), \quad (11)$$

де $\Delta\mu_{\text{cor}}$ — внесок в різницю хімічних потенціалів від кореляційних ефектів. Для випадку досить плавної просторової зміни густини $\Delta x(z)$ на відстанях порядку радіуса дії міжмолекулярних сил далеко від критичної точки (саме в цьому випадку “радіус дії” прямих кореляційних функцій має порядок радіуса дії міжмолекулярних сил) $\Delta x(z_1) - \Delta x(z)$ можна розкласти в ряд Тейлора за ступенями $(z_1 - z)$, і тоді вираз можна подати у вигляді:

$$\begin{aligned} \beta\Delta\mu_{\text{cor}}(z) = & \frac{1}{2} \frac{d^2\Delta x(z)}{dz^2} \int_{-L}^L dz_1 C_2(z, z_1)(z_1 - z)^2 + \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{d\Delta x(z)}{dz} \right)^2 \int_{-L}^L dz_1 \int_{-L}^L dz_2 C_3(z, z_1, z_2)(z_1 - z)(z_2 - z) + \\ & + \frac{d\Delta x(z)}{dz} \left[\int_{-L}^L dz_1 C_2(z, z_1)(z_1 - z) + \Delta x(z) \int_{-L}^L dz_1 \int_{-L}^L dz_2 C_3(z, z_1, z_2)(z_1 - z) \right]. \end{aligned} \quad (12)$$

Оскільки в околі точки розшарування на критичній ізотермі, згідно з теорією масштабних перетворень [10], $(\mu - \mu_c) \sim |x - x_c|^\delta$, де δ — відповідний критичний індекс, то зрозуміло, що нульові моменти прямих кореляційних функцій порядку п’ять і більше, розбігаються в самій критичній точці, тому ряд (12) розбігається.

Для оцінки внеску кореляційних доданків $\Delta\mu_{\text{cor}}(z)$ розглянемо випадок, коли в системі поблизу стінок діють сили притягання (відштовхування), потенціал яких промодельовано таким виразом:

$$\begin{aligned} u_A(z) &= N_l(B_{A1} + B_{A2})e^{-kL} \text{ch}(kz) + N_l(B_{A1} - B_{A2})e^{-kL} \text{sh}(kz), \\ u_B(z) &= N_l(B_{B1} + B_{B2})e^{-kL} \text{ch}(kz) + N_l(B_{B1} - B_{B2})e^{-kL} \text{sh}(kz), \end{aligned} \quad (13)$$

де B_{A1} (B_{B1}) та B_{A2} (B_{B2}) — амплітуди пристінкових потенціалів на лівій та правій межі пори для речовин A та B відповідно. Очевидно, що додатні значення амплітуд відповідають силам відштовхування, від’ємні — притягання), k^{-1} — ефективний радіус дії цих сил. Необхідно відзначити, що значення цих сталих залежать як від природи рідини (і від наявності домішок) та матеріалу стінки, що обмежує об’єм, так і від стану поверхні — якості її механічної обробки, чистоти поверхні, ступеня створення дефектів внаслідок радіаційного опромінення тощо [11]. Завдяки останнім факторам вона може змінюватися в дуже широкі межі навіть для тієї ж самої речовини, тому точних даних щодо значення цих сталих для даної речовини не існує.

Тоді в наближенні плавної неоднорідності [12], враховуючи лише перший доданок ряду (12), можна отримати диференціальне рівняння відносно $\Delta x(z)$ [13]:

$$\frac{d^2\Delta x}{dz^2} - \kappa^2\Delta x = A\kappa^2[\lambda + (B_{BA1} + B_{BA2})e^{-kL} \text{ch}(kz) + (B_{BA1} - B_{BA2})e^{-kL} \text{sh}(kz)], \quad (14)$$

де $\kappa = 1/\sqrt{2}\xi$; ξ — радіус кореляції; $B_{BA1} = (B_{B1} - B_{A1})/N_l$; $B_{BA2} = (B_{B2} - B_{A2})/N_l$; $A = A(\xi)$ — стала, що залежить від параметрів критичної точки даного розчину; λ — стала, значення якої визначається з так званої умови ізопериметризму — постійності кількості

частинок в системі. Зауважимо, що накладання на розв'язок рівняння (14) цієї додаткової умови пов'язано з необхідністю завдання хімічного потенціалу однорідної системи. Розв'язок рівняння (14) має вигляд:

$$\begin{aligned} \Delta x(z) = & -A\kappa^2(B_{BA1} + B_{BA2})e^{-kL} \frac{k}{\kappa} \frac{1}{k^2 - \kappa^2} \frac{\text{sh}(kL)}{\text{sh}(\kappa L)} \text{ch}(\kappa z) - A\kappa^2(B_{BA1} - B_{BA2}) \times \\ & \times e^{-kL} \frac{k}{\kappa} \frac{1}{k^2 - \kappa^2} \frac{\text{ch}(kL)}{\text{ch}(\kappa L)} \text{sh}(\kappa z) + A\kappa^2(B_{BA1} + B_{BA2})e^{-kL} \frac{1}{k^2 - \kappa^2} \text{ch}(kz) + \\ & + A\kappa^2(B_{BA1} - B_{BA2})e^{-kL} \frac{1}{k^2 - \kappa^2} \text{sh}(kz) + A\kappa^2(B_{BA1} + B_{BA2})e^{-kL} \frac{1}{k\kappa^2 L} \text{sh}(kL). \quad (15) \end{aligned}$$

Аналіз одержаних виразів вказує на те, що далеко від критичної точки профілі концентрації рідини збігаються з внутрішнім розв'язком рівняння (1), який відповідає локальному наближенню, тобто лише на відстанях порядку радіуса дії поверхневих сил мають місце відхилення концентрації від середнього значення, у всьому ж об'ємі системи концентрація розчину дорівнює середній. Але при наближенні до критичної точки сингулярно збурений доданок починає відігравати все більшу роль, і зміна концентрації розчину відбувається в більшій частині об'єму, тобто характерною відстанню, на якій відбуваються істотні зміни густини, є вже не радіус дії поверхневих сил, а радіус кореляції системи ξ .

Одержаний розв'язок ізопериметричної задачі дозволяє досліджувати зміну термодинамічних властивостей речовини у пристінковому шарі порівняно із властивостями рідини у об'ємній фазі. Значна зміна концентрації (більше 30% в середині об'єму в околі критичної точки) повинна призвести до відповідних явищ, що спостерігаються експериментально, навіть на молекулярному рівні. Зокрема, результати експерименту з пропускання повільних нейтронів [14] демонструють істотну (більше 10%) залежність гравітаційного ефекту в розчині етану від розмірів системи. Аналіз отриманих в [14] результатів вказує на те, що критичні індекси, які обчислюються за дослідними даними, не змінюються при врахуванні кореляційних ефектів. Але амплітуди масштабних законів, які розраховуються на основі дослідних даних, значно залежать від розмірів камери.

Таким чином, з проведеного аналізу випливає, що при розрахунках критичних індексів за даними з розсіяння нейтронів та світла необхідно враховувати кореляційний внесок у розподіл густини, і лише потім проводити врахування інших членів рівняння стану речовини.

Як інший приклад можна навести значну зміну в'язкості води та водних розчинів поблизу поверхні кварцу та зміну рухливості ОН-групи у воді, що знаходиться у малих об'ємах (пори глинозему) порівняно з рухливістю в об'ємній фазі води, що спостерігається у дослідках щодо інфрачервоної спектроскопії [15].

Важливо відзначити, що розглянута поведінка бінарної суміші якісно збігається з поведінкою індивідуальних рідин в околі критичної точки рідина-пара.

Отримані результати можуть використовуватись при експериментальному дослідженні термодинамічних властивостей багатокомпонентних флюїдів поблизу критичної точки.

1. Монстер А. Химическая термодинамика. – Москва: Мир, 1971. – 296 с.
2. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. – Москва: Наука, 1964. – 587 с.
3. Булавин Л. А., Гаврюшенко Д. А., Сысоев В. М. Профиль плотности флюида в плоскопараллельной поре с неидеальными стенками в гравитационном поле // Журн. физ. химии. – 2004. – **78** (11). – С. 2039. – 2042.

4. Булавін Л. А., Гаврюшенко Д. А., Сысоев В. М. Розрахунок розподілу компонентів бінарної суміші в обмеженій системі // Укр. фіз. журн. – 2007. – **52** (10). – С. 933–938.
5. Булавін Л. А., Гаврюшенко Д. А., Сысоев В. М. Плотность неоднородной жидкости во внешнем поле // Доп. НАН України. – 1997. – № 7. – С. 79–83.
6. Verghara J. G. Random close packing of hard spheres and disks // Phys. Rev. A. – 1983. – **27** (2). – P. 1053–1061.
7. Булавін Л. А., Гаврюшенко Д. А., Сысоев В. М. Розрахунок просторового розподілу концентрації бінарної суміші в зовнішньому полі // Доп. НАН України. – 2008. – № 1. – С. 68–71.
8. Лаверентев М. А., Люстерник Л. А. Курс вариационного исчисления. – Москва; Ленинград: ГИТТЛ, 1950. – 133 с.
9. Леви П. Конкретные проблемы функционального анализа. – Москва: Наука, 1967. – 510 с.
10. Покровский А. З., Паташинский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. – Москва: Наука, 1982. – 382 с.
11. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Мулле В. М. Поверхностные силы. – Москва: Наука, 1987. – 400 с.
12. Булавін Л. А., Гаврюшенко Д. А., Сысоев В. М. Расчет профиля плотности жидкости в плоских несмачиваемых порах // Журн. физ. химии. – 1996. – **70** (3). – С. 559–561.
13. Bulavin L. A., Gavryushenko D. A., Sysoev V. M. Density profile of liquid in finite-size systems // J. Mol. Liquids. – 2003. – **105** (2). – P. 127–130.
14. Булавін Л. А., Мельниченко Ю. Б. Парциальная численная плотность в системе // Журн. эксперим. и теор. физики. – 1985. – **81** (85). – С. 910–920.
15. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых материалах. – Киев: Наук. думка, 1975. – 351 с.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 25.12.2007

УДК 539.2

© 2008

В. О. Димарчук, член-кореспондент НАН України В. М. Огенко,
О. В. Набока, Л. В. Дубровіна, Я. В. Зауличний, О. Ю. Хижун

Рентгеноспектральне дослідження електронної структури піровуглецю, одержаного карбонізацією толуїлендіізоціанату в матриці високодисперсного діоксиду кремнію

The results of studies of the electronic structure and the surface chemical state of carbon-containing porous materials derived by carbonization of toluylene-diisocyanate (TDI) in a matrix of fine silica are presented. It is established that products of TDI carbonization are fine spherical clusters (with their sizes less than 100 nm) that reveal a weak bonding with the SiO₂ matrix. The surface of products of TDI carbonization on the SiO₂ matrix possesses C–C, C–H, C–NH_x, and COO groups.

Вуглецевмісні пористі матеріали знаходять широке застосування як каталізатори, високо-ефективні сорбенти, мембранні системи для розділення газів та фільтрації розчинів. Для отримання вуглецю в пористих матеріалах зазвичай використовують карбонізацію полімерних та органічних прекурсорів. При термічному розкладі полімерного прекурсор у твердій