

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-96-04U

О.В.Пацаган

ФАЗОВА ПОВЕДІНКА БІНАРНИХ ФЛЮЇДІВ

ЛЬВІВ

УДК: 532; 533; 536.7

PACS: 05.70.Fh, 05.70.Jk, 64.60.Fr

Фазова поведінка бінарних флюїдів

О.В.Пацаган

Анотація. Фазові переходи в бінарних флюїдах досліджуються з допомогою методу колективних змінних з виділеною системою відліку в гаусовому наближенні. Вивчається температурна залежність коефіцієнтів $\varepsilon_1(k=0)$ і $\varepsilon_2(k=0)$ (\vec{k} -хвильовий вектор) при другій степені "суттєвих" колективних змінних (зв'язаних з параметрами порядку) діагоналізованого гамільтоніану. Розрахунки виконані для бінарної суміші твердих сфер однакового діаметру, які взаємодіють з потенціалами Юкави ($\phi_{aa}(r)$, $\phi_{bb}(r)$ і $\phi_{ab}(r)$). Продемонстровано вплив сили "неподібної" взаємодії ($a-b$) на поведінку кривих $\varepsilon_1(k=0, T)$ і $\varepsilon_2(k=0, T)$ (T -температура).

Phase behaviour of binary fluids

O.V.Patsahan

Abstract. The phase transitions in binary fluids are investigated by means of the collective variables method with the reference system in the Gaussian approximation. The temperature dependence of the coefficients $\varepsilon_1(k=0)$ and $\varepsilon_2(k=0)$ (\vec{k} is a wave-vector) at the second power of the "relevant" collective variables (connected with the order parameters) of the diagonalized Hamiltonian is studied. The calculations are performed for the mixture of the equal diameter hard spheres interacting through Yukawa tails ($\phi_{aa}(r)$, $\phi_{bb}(r)$ and $\phi_{ab}(r)$). The influence of the "unlike" ($a-b$) interaction strength on the behaviour of the curves $\varepsilon_1(k=0, T)$ and $\varepsilon_2(k=0, T)$ (T is a temperature) is demonstrated.

Подается до Українського фізичного журналу
Submitted to Ukrainian Journal of Physics

© Інститут фізики конденсованих систем 1996
Institute for Condensed Matter Physics 1996

1. Вступ

В той час як фазова поведінка простих флюїдів є подібною між собою, бінарні суміші, навіть суміші інертних газів, демонструють величезну різноманітність топології фазових діаграм. Наприклад, критичні точки газ-рідина чистих компонентів можуть бути з'єднані неперервною лінією, яка є лінією критичних точок газ-рідина суміші (випадок Ar-Kr). Або може бути випадок, коли на фазовій діаграмі присутні дві окремі критичні лінії (випадок Ne-Kr суміші). Наявність другої лінії критичних точок сигналізує про присутність фазового перехлду змішування-незмішування. Є зручно класифікувати фазову поведінку бінарних сумішей на основі типів критичних і трьохфазних ліній і по способу їх перегину. Така класифікаційна схема включає шість класів і охоплює всі відомі типи фазової поведінки бінарних систем [1,2]. Ця експериментально вивчена поведінка сумішей наводить на думку, що відносна інтенсивність міжмолекулярних потенціалів відіграє вирішальну роль у фізиці системи, сприяючи чи перешкоджаючи фазовим переходам незмішування. Тому дослідження впливу потенціалів міжчастинкової взаємодії на топологію фазової діаграми бінарної суміші є цікавою і актуальною проблемою. Більшість теоретичних робіт, присвячених дослідженню фазової поведінки бінарних сумішей можна поділити на три класи: 1) феноменологічні теорії [3–5]; 2) середньопольові підходи [6]; 3) метод інтегральних рівнянь [7–15].

Феноменологічний підхід дає передбачення критичних індексів і скейлінгових функцій, але кількісні оцінки критичних амплітуд не є можливими в рамках такого підходу. Також залишаються відкритими проблеми форми і характеру критичних ліній, чутливості фазової діаграми до мікроскопічної моделі. Середньопольові теорії, які є в тому ж дусі щої феноменологічне рівняння стану ван дер Ваальса для простих флюїдів дають добру якісну картину фазової поведінки бінарної суміші. В [6] на основі рівняння ван дер Ваальса для суміші була передбачена фазова поведінка перших п'яти класів вищезгаданої класифікаційної схеми. Однак, проблема зв'язку параметрів рівняння стану і потенціалів міжчастинкової взаємодії залишається нерозв'язаною. Останнім часом фазова рівновага в сумішах інтенсивно вивчалась методами інтегральних рівнянь. Ці дослідження продемонстрували значний прогрес у вивченні властивостей фазових переходів як функцій мікроскопічних взаємодій між частинками. Однак, тут є ряд проблем, а саме: а) аналітичний розв'язок рівняння Орнштейна-Церніке існує тільки для деяких парних потен-

ціалів (зокрема, для потенціалу Юкави) у випадку найпростішого замикання - середньосферичного; б) втрата збіжності числового алгоритму не завжди пов'язана з істинною розбіжністю кореляційних функцій, тобто з істинною спінодаллю.

Ця робота є однією з циклу робіт [16–20], присвячених систематичному вивченню з перших принципів фазових переходів у бінарних флюїдних сумішах методом колективних змінних (КЗ) з виділеною системою відліку (СВ). В [17–19] досліджувалось гаусове наближення функціоналу великої статистичної суми. З допомогою унітарного перетворення була діагоналізована квадратична форма гамільтоніану і визначена форма колективних змінних $\xi_{\vec{k},1}$ і $\xi_{\vec{k},2}$, які діагоналізують її. Ці змінні, в свою чергу, можна представити у вигляді лінійної комбінації КЗ $\rho_{\vec{k}}$ і $c_{\vec{k}}$ ($\rho_{\vec{k}} = \rho_{\vec{k},a} + \rho_{\vec{k},b}$, $c_{\vec{k}} = \rho_{\vec{k},a} - \rho_{\vec{k},b}$, a, b —індекси сорту), які діагоналізують квадратичну форму симетричної суміші [18]. В результаті діагоналізації виділяються дві критичні гілки $\varepsilon_1(k)$ і $\varepsilon_2(k)$. У випадку симетричної суміші гілка $\varepsilon_1(k)$ зв'язана з фазовим переходом розшарування, а гілка $\varepsilon_2(k)$ —з критичними точками газ-рідина суміші (або навпаки) і при наближенні до газ-рідина критичної точки зростають флуктуації загальної густини системи (з параметром порядку ρ_0 є зв'язана змінна ρ_0), а при наближенні до точки фазового переходу змішування-незмішування зростають флуктуації відносної густини, або концентрації системи (з параметром порядку ρ_0 є зв'язана змінна c_0). У випадку несиметричного бінарного флюїду ідентифікація точок на кривих співіснування є складною задачею. Дана робота присвячена дослідженню коефіцієнтів $\varepsilon_1(0)$ і $\varepsilon_2(0)$ з температурою T симетричної і несиметричної бінарних сумішей.

2. Постановка задачі

Розглядається бінарна система взаємодіючих нейтральних частинок, яка містить N_a частинок сорту a і N_b частинок сорту b . Система знаходиться в об'ємі V при температурі T . Припускається, що взаємодія в системі має попарно-адитивний характер і потенціал взаємодії між частинкою сорту γ , яка знаходиться в точці \vec{r}_i і частинкою сорту δ , яка знаходиться в точці \vec{r}_j дорівнює сумі двох потенціалів:

$$u_{\gamma\delta}(r_{ij}) = \psi_{\gamma\delta}(r_{ij}) + \phi_{\gamma\delta}(r_{ij}), \quad \gamma, \delta = a, b,$$

де $\psi_{\gamma\delta}$ —потенціал короткосяжного відштовхування, який має вигляд взаємодії між двома адитивними твердими сферами $\sigma_{\gamma\gamma}$ і $\sigma_{\delta\delta}$.

$\phi_{\gamma\delta}(r)$ – потенціал, який описує притягання. Обов'язковою умовою для $\phi_{\gamma\delta}(r)$ є існування фур'є-образу.

Далі розгляд задачі ведеться у розширеному фазовому просторі: у фазовому просторі декартових координат частинок і у фазовому просторі колективних змінних. В результаті функціонал великої статистичної суми для бінарної суміші має вигляд (в гаусовому наближенні) [18]:

$$\Xi = \Xi_0 \frac{1}{2} \prod_{\vec{k}} \frac{1}{\sqrt{\pi \det \mathbf{M}(\vec{k})}} \int (d\xi) \exp[-H(0) + \sum_{i=1,2} \sum_{\gamma=a,b} \xi_{0,i}(\Delta_{\gamma,i} F_{\gamma}) - \frac{1}{2} \sum_{i,\vec{k}} \varepsilon_i(k) \xi_{\vec{k},i} \xi_{-\vec{k},i}], \quad (2.1)$$

де Ξ_0 – велика статистична сума СВ, СВ являє собою двокомпонентну систему адитивних твердих сфер, $M(k)$ – симетрична матриця розміром 2×2 , елементами якої є кумулянти $M_{\gamma\delta}(k)$:

$$M_{\gamma\delta}(k) = \langle N_{\gamma} \rangle (\delta_{\gamma\delta} + \frac{\langle N_{\delta} \rangle}{V} \tilde{h}_{\gamma\delta}(k)) = \sqrt{\langle N_{\gamma} \rangle \langle N_{\delta} \rangle} S_{\gamma\delta}(k),$$

($S_{\gamma\delta}(k)$ – двочастинковий парціальний структурний фактор СВ).

$$H(0) = \frac{1}{2} \sum_{\gamma\delta} \langle N_{\gamma} \rangle \langle N_{\delta} \rangle [\mathbf{M}^{-1}(0)]_{\gamma\delta},$$

$$F_{\gamma} = \beta \mu_1^{\gamma} + \sum_{\delta=a,b} \langle N_{\delta} \rangle [\mathbf{M}^{-1}(0)]_{\gamma\delta},$$

$$\varepsilon_{1,2}(k) = \frac{1}{2} (a_{aa}(k) + a_{bb}(k) \mp \sqrt{(a_{aa}(k) - a_{bb}(k))^2 + 4a_{ab}^2(k)}), \quad (2.2)$$

(знак мінус відповідає індексу 1, а знак плюс – індексу 2).

$$a_{\gamma\delta}(k) = \alpha_{\gamma\delta}(k) + [\mathbf{M}^{-1}(k)]_{\gamma\delta}, \quad (2.3)$$

$$\alpha_{\gamma\delta}(k) = \frac{\beta}{V} \tilde{\phi}_{\gamma\delta}(k). \quad (2.4)$$

Тут $[\mathbf{M}^{-1}(k)]_{\gamma\delta}$ – елемент оберненої матриці, $\tilde{\phi}_{\gamma\delta}(k)$ – фур'є образи потенціалів притягання $\phi_{\gamma\delta}(r)$.

Нові колективні змінні $\xi_{\vec{k},i}$ діагоналізують квадратичну форму Гамільтоніану:

$$\rho_{\vec{k},\gamma} = \sum_{i=1,2} \Delta_{\gamma i} \xi_{\vec{k},i} \quad \gamma = a, b \quad (2.5)$$

де $\rho_{\vec{k},\gamma}$ – сортові колективні змінні (див. [16]). Коефіцієнти лінійного перетворення (2.5) мають вигляд:

$$\Delta_{a,i} = \frac{\sqrt{2} | -a_{ab} | [4a_{ab}^2 + (a_{aa} - a_{bb})^2 \pm (a_{aa} - a_{bb}) \times \sqrt{(a_{aa} - a_{bb})^2 + 4a_{ab}^2}]^{-1}}{2}, \quad (2.6)$$

$$\Delta_{b,i} = \frac{\sqrt{2} | -a_{ab} | [a_{aa} - a_{bb} \pm \sqrt{(a_{aa} - a_{bb})^2 + 4a_{ab}^2}] [4a_{ab}^2 + (a_{aa} - a_{bb})^2 \pm (a_{aa} - a_{bb}) \sqrt{(a_{aa} - a_{bb})^2 + 4a_{ab}^2}]^{-1}}{2}, \quad (2.7)$$

(знак "+" відповідає $i=1$, а знак "-" – $i=2$).

При наближенні до критичної температури T_c одна з величин (2.2), або обидві прямують до нуля. З іншого боку, нам потрібно знайти таку КЗ $\xi_{\vec{k}^*,1}$ або $\xi_{\vec{k}^*,2}$ (див. ф-ли (2.5), (2.6) і (2.7)), яка зв'язана з параметром порядку. Індекс \vec{k}^* має відповідати точці мінімуму однієї з функцій $\varepsilon_1(k)$ чи $\varepsilon_2(k)$ (або обидвох). Ці функції залежать від температури, потенціалів притягання $\phi_{ij}(k)$ і характеристик СВ. СВ входить в (2.2) через кумулянти $M_{ij}(k)$. Якщо скористатися рівняннями Орнштейна–Церніке для суміші, $M_{ij}(k)$ можна виразити через фур'є-образи прямих кореляційних функцій $c_{ij}(k)$ [17]. Для $c_{ij}(r)$ в [21] отримано аналітичний розв'язок рівняння Перкуса–Йєвіка. В [17] ми дослідили залежність ε_1 і ε_2 від $|\vec{k}|$ для чотирьох конкретних бінарних сумішей як в області їх критичних параметрів (критичні точки газ-рідина і газ-газ розшарування), так і далеко від критичної точки. Виявилось, що для бінарних несиметричних сумішей, які розглядалися (такими є більшість реальних сумішей), як біля критичної точки газ-рідина так і біля критичної точки газ-газ розшарування (1 і 2 роду) критичною стає гілка $\varepsilon_1(k)$ ($\varepsilon_1(k) < 0$ при малих k). Мінімуми $\varepsilon_1(k)$ і $\varepsilon_2(k)$ досягаються при $k=0$ (див. Рис. 1-9 в [17]). Тому колективною змінною, зв'язаною з параметром порядку, який виникає в таких сумішах буде змінна $\xi_{0,1}$ як для опису критичної точки газ-рідина, так і фазового переходу газ-газ розшарування. Однак, не була досліджена поведінка кривих $\varepsilon_1(k)$ і $\varepsilon_2(k)$ при параметрах, які відповідають точці фазового переходу рідина-рідина розшарування.

З іншого боку, розв'язком системи рівнянь

$$\varepsilon_1(k=0) = 0 \quad (2.8)$$

$$\varepsilon_2(k=0) = 0 \quad (2.9)$$

є два набори критичних температур θ_1^c і θ_2^c [18]:

$$\begin{aligned} \theta_{1,2}^c = & 2\rho x(1-x)[\tilde{\phi}_{aa}(0)\tilde{\phi}_{bb}(0) - \tilde{\phi}_{ab}^2(0)][S_{aa}(0)S_{bb}(0) - \\ & S_{ab}^2(0)]\{-[(1-x)S_{aa}(0)\tilde{\phi}_{aa}(0) + xS_{bb}(0)\tilde{\phi}_{bb}(0) + \\ & 2\sqrt{x(1-x)}S_{ab}(0)\tilde{\phi}_{ab}(0)] \mp [(1-x)S_{aa}(0)\tilde{\phi}_{aa}(0) - \\ & -xS_{bb}(0)\tilde{\phi}_{bb}(0)]^2 + 4((1-x)S_{aa}(0)\tilde{\phi}_{ab}(0) \\ & + \sqrt{x(1-x)}S_{ab}(0)\tilde{\phi}_{bb}(0))(xS_{bb}(0)\tilde{\phi}_{ab}(0) + \\ & \sqrt{x(1-x)}S_{ab}(0)\tilde{\phi}_{aa}(0))\}^{\frac{1}{2}}\}^{-1}, \end{aligned} \quad (2.10)$$

В (2.10) зроблені наступні позначення: $\rho = N/V$ —середня густина суміші, $N = N_a + N_b$; $x = N_b/N$ —концентрація частинок сорту b . Тут знак "−" відповідає індексу 1, а знак "+"—індексу 2 (на відміну від [19] і [20], де було навпаки).

Щоб перевірити, яка з температур θ_1^c чи θ_2^c задовільняє рівнянню (2.8), а яка рівнянню (2.9), зробимо грубу оцінку виразів (2.10) і (2.2). Припустимо, що суміш має дві критичні температури θ_1^c і θ_2^c при заданих інших параметрах. Тоді, як видно з (2.10) і [19], $\theta_1^c > \theta_2^c$ (принаймні, коли $\phi_{\gamma\delta}(r)$ описують притягання між частинками). Якщо ми тепер звернемо увагу на структуру виразів для $\varepsilon_1(k=0)$ і $\varepsilon_2(k=0)$ (див. ф-ли (2.2) - (2.4)), то прийдемо до таких висновків:

1. Якщо при даній густині і концентрації рухатись по температурі θ від вищої до нижчої, то при високій температурі $\alpha_{\gamma\delta}(0) > 0$, а отже $\varepsilon_2(0) > \varepsilon_1(0) > 0$. При пониженні температури $\varepsilon_1(0)$ швидше прямує до нуля ніж $\varepsilon_2(0)$ і отже температура $\theta = \theta_1^c$ є розв'язком рівняння (2.8).
2. Якщо далі понижувати температуру θ , то наступить момент, коли $|\alpha_{\gamma\delta}(0)| > |M^{-1}(0)_{\gamma\delta}|$, і отже $\alpha_{\gamma\delta}(0) < 0$. В результаті $\varepsilon_1(0)$ стає від'ємним, а $\varepsilon_2(0)$ є додатнім і прямує до нуля зі зменшенням температури. При $\theta = \theta_2^c$ справджується рівняння (2.9).

Якщо ми припустимо, що хоча б один з потенціалів $\phi_{\gamma\delta}(r)$ може описувати відштовхування між частинками, то ці висновки не будуть вірними. Цей випадок буде розглянутий далі при конкретних розрахунках кривих $\varepsilon_1(k=0)$ і $\varepsilon_2(k=0)$.

Отже в результаті досить приблизного розгляду виразів (2.2)-(2.4) і (2.10) ми отримали: $\theta_1^c > \theta_2^c$ і $\varepsilon_1(k=0, \theta = \theta_1^c) = 0$ і $\varepsilon_2(k=0, \theta = \theta_2^c) = 0$. У випадку симетричної суміші лінія $\theta_1^c(\eta)$ (η - приведена густина суміші: $\eta = \eta_a + \eta_b$, $\eta_i = \frac{\pi}{6}\rho_i\sigma_{ii}^3$) є лінією критичних температур газ-рідина і газ-газ розшарування, а лінія

$\theta_2^c(\eta)$ —лінією критичних температур рідина-рідина розшарування і газ-рідина. У випадку несиметричної суміші ситуація мала б бути подібною (принаймні для суміші з невеликим відхиленням від симетричності), хоча ідентифікація точок на кривих $\theta_1^c(\eta)$ і $\theta_2^c(\eta)$ вже не є такою простою задачею.

Щоб дослідити як поведінка $\varepsilon_1(\theta)$ і $\varepsilon_2(\theta)$ змінюється зі зміною мікроскопічних параметрів бінарної суміші і перевірити наші грубі оцінки приведені вище, ми розглянемо модельну суміш твердих сфер, які взаємодіють з потенціалами Юкави. Хоча метод КЗ з виділеною СВ дозволяє отримати аналітичні вирази для критичних температур інших модельних бінарних систем, ми зупинимось на цій суміші з наступних міркувань: а) вона інтенсивно вивчалась методами інтегральних рівнянь [7-15] і, отже, є корисною з точки зору порівняння отриманих результатів; б) така суміш може бути хорошою системою відліку при розгляді більш складних сумішей.

3. Криві $\varepsilon_1(\theta)$ і $\varepsilon_2(\theta)$

Як видно з формул (2.10) критичну поведінку бінарної суміші можна описати з допомогою наступних восьми параметрів: діаметрів твердих сфер σ_{aa} , σ_{bb} і σ_{ab} , фур'є-образів потенціалів притягання $\tilde{\phi}_{aa}(k)$, $\tilde{\phi}_{bb}(k)$ і $\tilde{\phi}_{ab}(k)$, концентрації одного з компонентів $x = x_b = N_b/N$ ($x_a + x_b = 1$) і густини системи ρ . Якщо ввести безрозмірні величини: коефіцієнт розміру частинок $\alpha = \sigma_{aa}/\sigma_{bb}$, параметр, який визначає силу "подібної" взаємодії $q = -\frac{\tilde{\phi}_{bb}(0)}{|\tilde{\phi}_{aa}(0)|}$, параметр, який визначає силу "неподібної" взаємодії $r = -\frac{\tilde{\phi}_{ab}(0)}{|\tilde{\phi}_{aa}(0)|}$ і приведену густину $\eta = \frac{\pi}{6}\rho((1-x)\alpha + x)$, кількість незалежних параметрів можна зменшити до п'яти, а саме: η , α , x , q і r .

Тепер розглянемо бінарну суміш твердих сфер, які взаємодіють з потенціалами Юкави. Цій моделі відповідає наступне розбиття потенціалу взаємодії $U_{ij}(r)$:

$$\psi_{ij}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma_{ij} \\ 0, & r \geq \sigma_{ij} \end{cases}; \quad (3.1)$$

$$\phi_{ij}(r) = \begin{cases} 0, & r < \sigma_{ij} \\ -\frac{K_{ij}}{r} \exp[-z_{ij}(r - \sigma_{ij})], & r \geq \sigma_{ij} \end{cases}. \quad (3.2)$$

Повернемося до формул (2.2)-(2.4). Для визначення $S_{ij}(k=0)$ ми

скористаємось формулами з [20] (див. Додаток С в [20]). Фур'є-перетворення потенціалу (3.2) при $k = 0$ має наступний вигляд:

$$\tilde{\phi}_{ij}(0) = -K_{ij} \frac{4\pi}{z^2} (1 + z\sigma_{ij}).$$

Далі буде розглядатись бінарна суміш частинок однакових розмірів, що є еквівалентним до $\sigma_{aa} = \sigma_{bb} = \sigma_{ab} = \sigma$ або $\alpha = 1$. Припускається, що $z_{ij} = z$. Введемо такі безрозмірні величини:

$$\begin{aligned} z^* = z\sigma \quad q = \frac{K_{bb}}{K_{aa}} \quad r = \frac{K_{ab}}{K_{aa}} \\ \tilde{\theta} = \frac{\beta^{-1}\sigma}{K_{aa}} \quad \eta = \frac{\pi}{6}\rho\sigma^3. \end{aligned} \quad (3.3)$$

В результаті ми отримаємо

$$\varepsilon_i(k=0) = f(\tilde{\theta}, z^*, \eta, q, r, x).$$

При розрахунках $\varepsilon_i(k=0)$ ми покладаємо $z^* = 4$ і $\eta = 0.26$.

а) Симетрична суміш Розглянемо випадок симетричної суміші, який відповідає $q = 1$ і $x = 0.5$. Число незалежних параметрів зменшилось до двох. У випадку симетричної суміші всі точки на кривих критичних температур $\theta_c^i(\eta)$ і $\theta_c^s(\eta)$ можна ідентифікувати. В результаті виділяються крива критичних температур фазового переходу газ-рідина (крива $\theta_c^{g \cdot -l}(\eta)$) і крива критичних температур фазового переходу змішування-незмішування (лінія $\theta_c^{sep}(\eta)$) [20]. З допомогою безрозмірних величин (3.3) ці температури можна представити у вигляді:

$$\tilde{\theta}_c^{g \cdot -l} = \frac{12}{(z^*)^2} \eta (1 + z^*) (1 + r) S_+(0), \quad (3.4)$$

$$\tilde{\theta}_c^{sep} = \frac{12}{(z^*)^2} \eta (1 + z^*) (1 - r) S_-(0), \quad (3.5)$$

де

$$\tilde{\theta}_c^{\dots} = \frac{\theta_c^{\dots} \sigma}{K_{aa}}.$$

Тут $S_+(0) = S(0) + S_{ab}(0)$ – це структурний фактор однокомпонентної системи відліку і $S_-(0) = S(0) - S_{ab}(0) = 1$ ($S_{aa}(0) = S_{bb}(0) = S(0)$).

Як видно з (3.4)-(3.5) можливими є наступні випадки:

- $r = 0$: Існує дві критичні криві $\tilde{\theta}_c^{g \cdot -l}(\eta)$ і $\tilde{\theta}_c^{sep}(\eta)$, причому $\tilde{\theta}_c^{sep} > \tilde{\theta}_c^{g \cdot -l}$. ($S_+(0) < 1$).

- $0 < r < 1$: Існує дві критичні криві $\tilde{\theta}_c^{g \cdot -l}(\eta)$ і $\tilde{\theta}_c^{sep}(\eta)$, причому з ростом r $\tilde{\theta}_c^{g \cdot -l}(\eta)$ підвищується, а $\tilde{\theta}_c^{sep}(\eta)$ знижується.
- $r \geq 1$: Існує лише одна критична крива $\tilde{\theta}_c^{g \cdot -l}(\eta)$ ($\tilde{\theta}_c^{sep}(\eta) < 0$). При $r = 1$ $\tilde{\theta}_c^{sep}(\eta) = 0$.
- $-1 < r < 0$ (відповідає відштовхуванню між частинками різних сортів $-K_{ij} < 0$): Існує дві критичні криві $\tilde{\theta}_c^{g \cdot -l}(\eta)$ і $\tilde{\theta}_c^{sep}(\eta)$, причому зі зменшенням r $\tilde{\theta}_c^{g \cdot -l}(\eta)$ знижується, а $\tilde{\theta}_c^{sep}(\eta)$ підвищується.
- $r \leq -1$: При $r = -1$ $\tilde{\theta}_c^{g \cdot -l}(\eta) = 0$. З подальшим зменшенням r в системі може спостерігатись тільки фазовий перехід розширення ($\tilde{\theta}_c^{g \cdot -l}(\eta) < 0$).

Криві $\varepsilon_1(k=0)$ і $\varepsilon_2(k=0)$ у випадку симетричної суміші мають вигляд [20]:

$$\varepsilon_1(k) = \begin{cases} \alpha(k) - \alpha_{ab}(k) + \frac{2}{N}, & a_{12}(k) > 0 \\ \alpha(k) + \alpha_{ab}(k) + \frac{2}{NS_+(k)}, & a_{12}(k) < 0 \end{cases}; \quad (3.6)$$

$$\varepsilon_2(k) = \begin{cases} \alpha(k) + \alpha_{ab}(k) + \frac{2}{NS_+(k)}, & a_{12}(k) > 0 \\ \alpha(k) - \alpha_{ab}(k) + \frac{2}{N}, & a_{12}(k) < 0 \end{cases}, \quad (3.7)$$

де

$$a_{12}(k) = \alpha_{ab}(k) - \frac{2}{N} \frac{S_{ab}(k)}{S_+(k)}.$$

На Рис.1-2 показана поведінка кривих $\varepsilon_1(k=0)$ і $\varepsilon_2(k=0)$ з температурою $\tilde{\theta}$ симетричної суміші при різних значеннях параметра сили "неподібної" взаємодії r (включаючи $r < 0$, що відповідає відштовхуванню між "неподібними" частинками). Як видно з формул (3.4) - (3.7) у випадку симетричної суміші можна точно вказати, яка з температур ($\tilde{\theta}_c^{g \cdot -l}$ чи $\tilde{\theta}_c^{sep}$) є розв'язком рівняння $\varepsilon_1(k=0) = 0$, а яка є розв'язком рівняння $\varepsilon_2(k=0) = 0$. Тут також існує таке $r = r^*$, при якому $\tilde{\theta}_c^{g \cdot -l}(r^*) = \tilde{\theta}_c^{sep}(r^*) = \tilde{\theta}_c^*(r^*)$. При $\tilde{\theta} = \tilde{\theta}^*$ отримуємо $\varepsilon_1(k=0) = \varepsilon_2(k=0)$. В наших розрахунках $r^* = 0.774$ (див. [20]), в [14] було отримано $r^* = 0.78$.

б) Асиметрична суміш Розглянемо спочатку бінарну суміш з невеликим відхиленням від симетричності, а саме: $q = 1$, $x = 0.7$. На Рис.11-16 показано хід кривих $\varepsilon_1(k=0)$ і $\varepsilon_2(k=0)$ для такої суміші (r приймає тільки додатні значення). Як видно з рисунків хід кривих є подібним, хоча при даному r температури θ_c^i і $\tilde{\theta}_c^s$ є

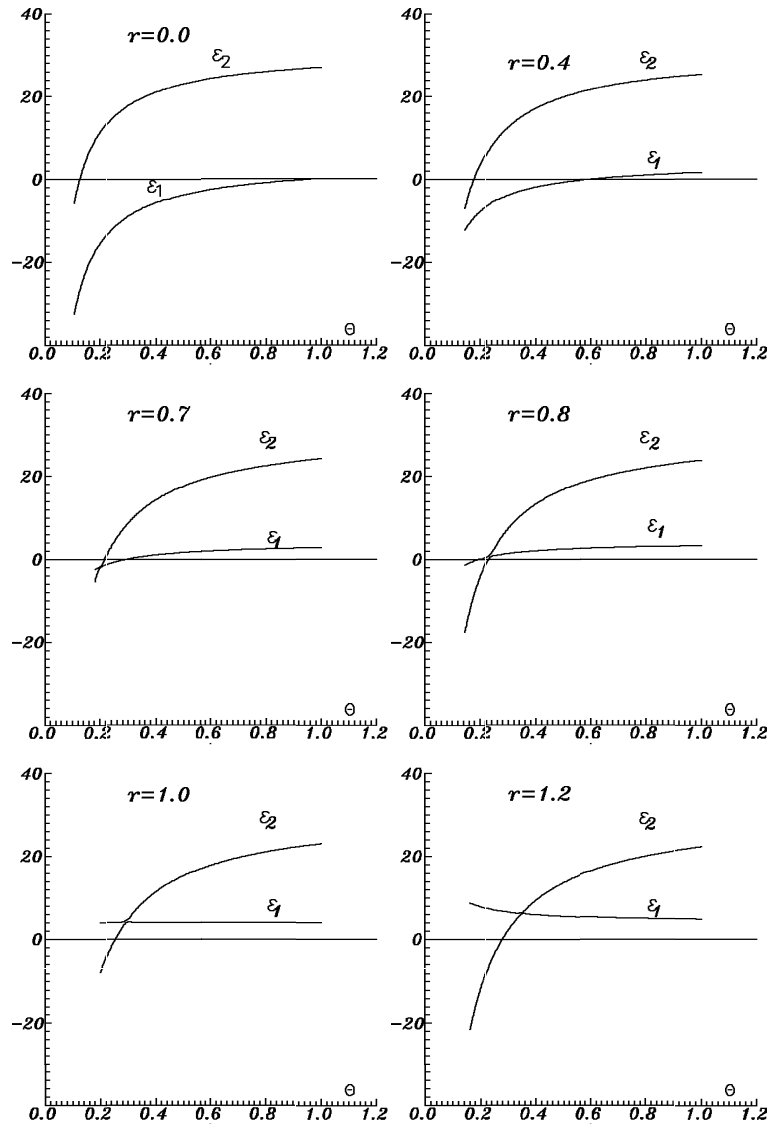


Рис. 1: Коефіцієнти $\varepsilon_1(k=0)$ і $\varepsilon_2(k=0)$ як функції приведенної температури $\tilde{\theta}$ для різних значень сили неподібної взаємодії r (r - додатне) при $q = 1$, $\eta = 0.26$ і $x = 0.5$

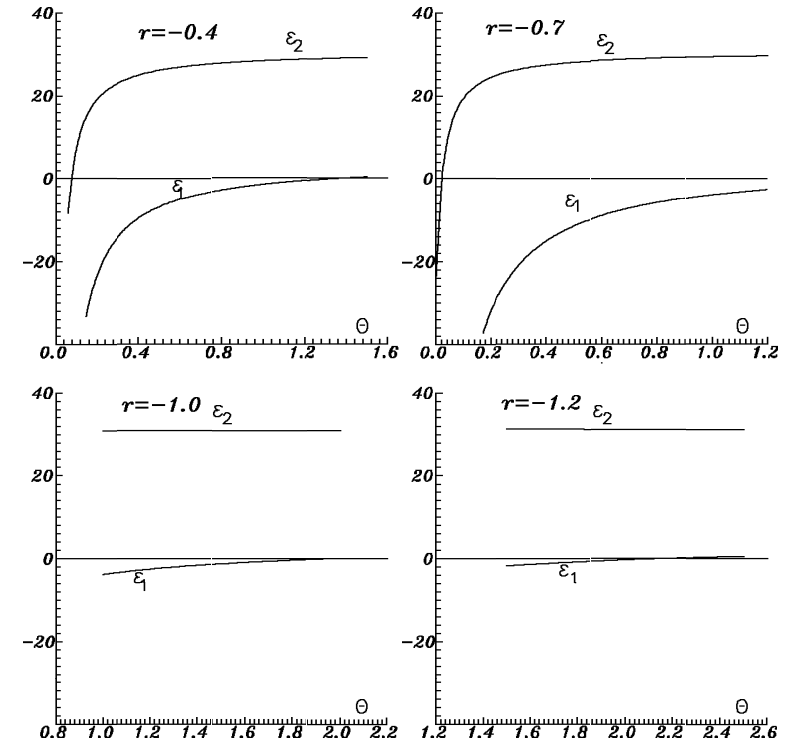


Рис. 2: Коефіцієнти $\varepsilon_1(k=0)$ і $\varepsilon_2(k=0)$ як функції приведенної температури $\tilde{\theta}$ для різних значень сили неподібної взаємодії r (r - від'ємне) при $q = 1$, $\eta = 0.26$ і $x = 0.5$

зсунуті на незначну величину. Криві $\varepsilon_1(k=0)$ і $\varepsilon_2(k=0)$ не мають точки дотику.

На Рис.4 продемонстрована поведінка $\varepsilon_1(k=0)$ і $\varepsilon_2(k=0)$ для бінарної суміші з великим відхиленням від симетричності. Хід кривих помітно змінився: температури $\tilde{\theta}_1^c$ і $\tilde{\theta}_2^c$ є суттєво вищими; якщо характер кривих при $r = 0.0, 0.4$ на Рис. 11-12 і Рис. 17-18 є дуже подібним, то для $r \geq 0.8$ (див. Рис. 14-16 і Рис. 19-22) він змінюється. Коли у випадку $q = 1$, $x = 0.7$ при $r = 1.0$ існує тільки одна критична температура $\tilde{\theta}_1^c$, то на Рис 19-20 є і $\tilde{\theta}_1^c$ і $\tilde{\theta}_2^c$.

Отже, навіть у випадку суміші частинок однакових розмірів незначне відхилення від симетричності впливає на хід кривих $\varepsilon_1(k=0)$ і $\varepsilon_2(k=0)$ і приводить до зсуву критичної температури. Якщо це відхилення вже значне, то суттєво змінюється фазова діаграма

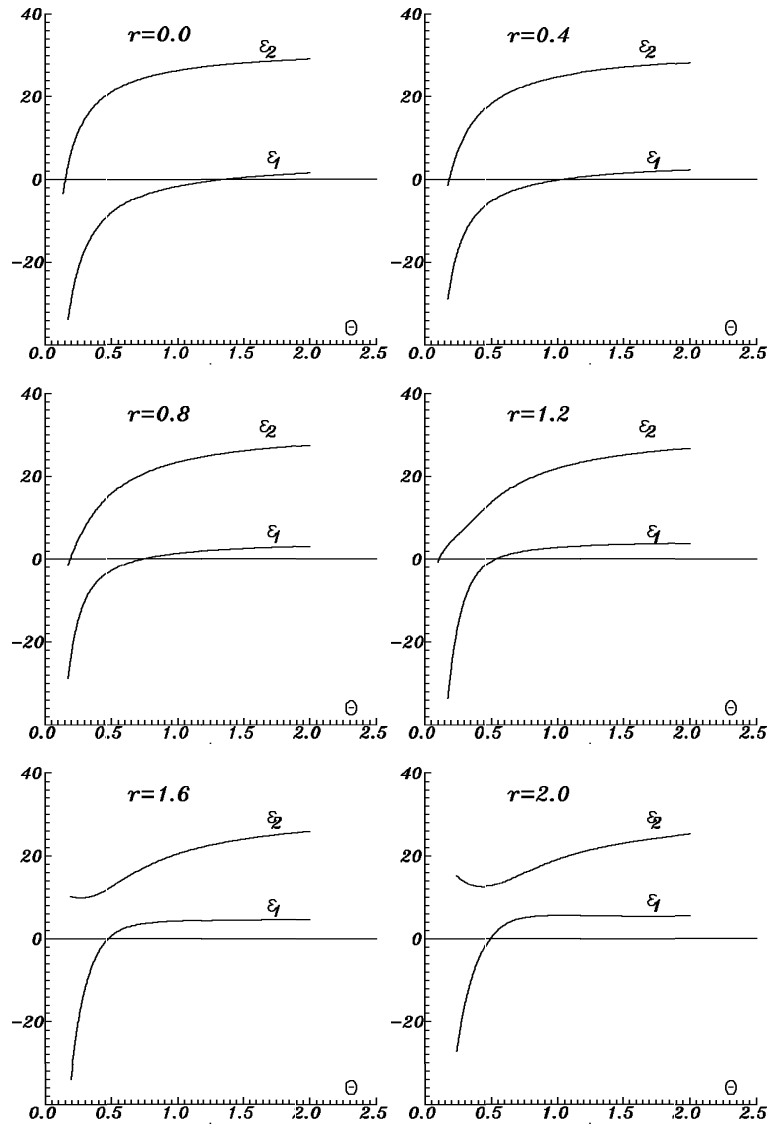


Рис. 3: Коефіцієнти $\varepsilon_1(k=0)$ і $\varepsilon_2(k=0)$ як функції приведеної температури $\tilde{\theta}$ для різних значень сили неподібної взаємодії r при $q=1$, $\eta=0.26$ і $x=0.7$

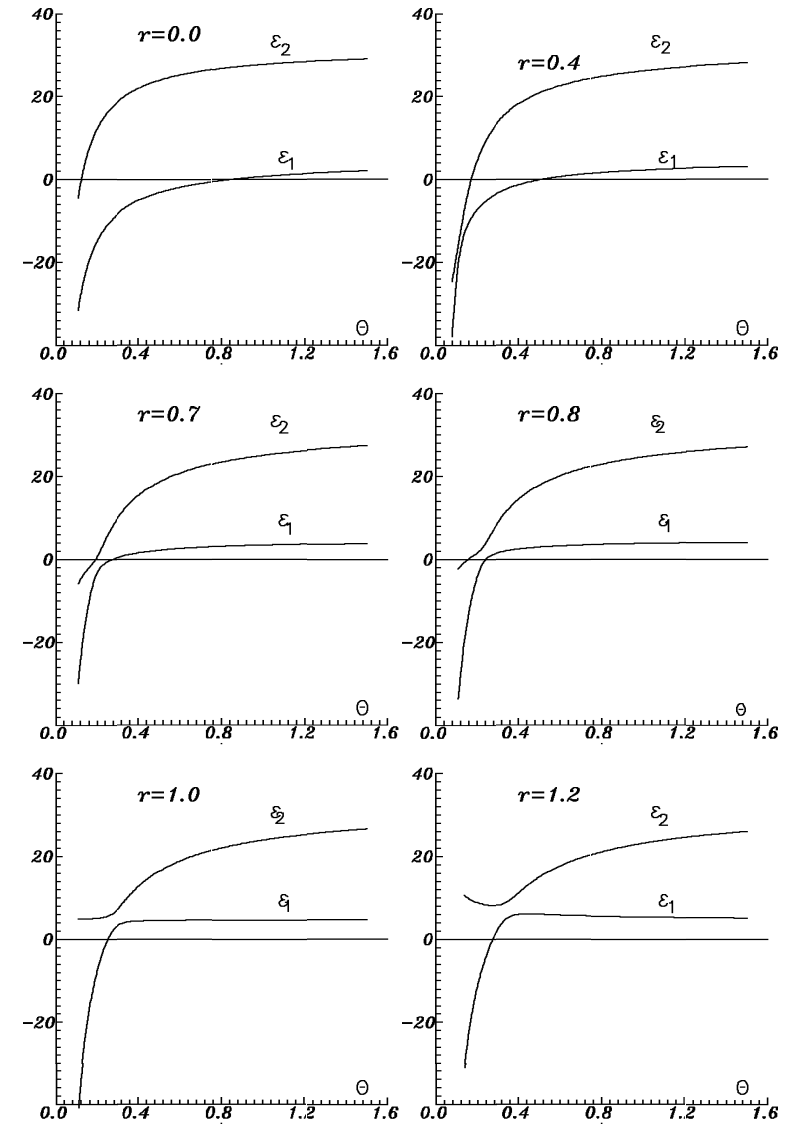


Рис. 4: Коефіцієнти $\varepsilon_1(k=0)$ і $\varepsilon_2(k=0)$ як функції приведеної температури $\tilde{\theta}$ для різних значень сили неподібної взаємодії r при $q=2$, $\eta=0.26$ і $x=0.7$

суміші. Очевидно, що врахування ефекту відмінності в розмірах частинок ($\alpha \neq 1$) також приведе до зміни фазової діаграми бінарного флюїду.

Література

- [1] Rowlinson J.S.: Liquids and liquid Mixtures. Butterworths-Scientific, London, 1959.
- [2] Schneider G.M., Phase equilibria in fluid mixtures // Adv. Chem. Phys. 1970, vol. 17, No 1, p. 1-42.
- [3] Fisher M.E., Renormalization of critical exponents by hidden variables // Phys.Rev., 1968, vol. 176, No , p. 257-272.
- [4] Griffiths R.B., Wheeler J.C., // Phys.Rev.A, 1970, vol. 2A, p. 1047.
- [5] Saam W.F., // Phys.Rev.A, 1970, vol. 2A, p. 1461.
- [6] Van Konynenberg P.H., Scott R.L., Critical lines and phase equilibria in binary van-der-Waals mixtures // Phyl. Trans. R. Soc. London, Ser.A, 1980, vol. 298A, No 1442, p. 495-540.
- [7] Waisman E., Solution of the mean spherical model for a mixture exhibiting phase separation // J.Chem.Phys., 1973, vol.59, No 1, p. 495-497.
- [8] Jedrzejek C., Konior J., Streszewski M., Analytically soluble mean-spherical-approximation model of a binary mixture with phase transitions // Phys. Rev. A, 1986, vol.35, No 3, p. 1226-1234.
- [9] Arrieta E., Jedrzejek C., Marsh K.M., Numerical MSA solution for binary Yukawa mixtures // J.Chem.Phys., 1987, vol.87, No 6, p.3607-3626.
- [10] Abramo M.C., Caccamo C., Giunta G., Phase stability of fluid hard sphere mixtures interacting through an attractive Yukawa tail // Phys.Rev. A, 1986, vol.34, No 4, p. 3279-3287.
- [11] McGuigan D.B., Monson P.A., Vapour-liquid critical lines predicted by distribution function theories // Mol.Phys., 1987, vol.62, No 1, p.3-18.
- [12] Caccamo C., Malescio G., Critical behaviour of the hypernatted-chain equation for a Lennard-Jones mixture // Phys.Rev. A, 1989, vol.40, No 11, p. 6384-6387.
- [13] Malescio G., Demixing of Lennard-Jones mixtures: An integral equation approach. II. Particles of unequal size // Phys.Rev. A, 1990, vol.42, No 10, p. 6241-6242.
- [14] Chen X.S., Forstmann F., The demixing and gas-liquid instability of a binary Yukawa fluid // J.Chem.Phys., 1992, vol.97, No 5, p.3696-3703.
- [15] Malescio G., Demixing and mixing of binary hard-core Yukawa mixtures // J.Chem.Phys., 1992, vol.96, No 1, p. 648-651.
- [16] Пацаган О.В., Юхновский И.Р., Функционал большой статистической суммы в методе коллективных переменных с выделенной системой отсчета. Многокомпонентная система // ТМФ, т.83, No 1, с. 72-82.
- [17] Пацаган О.В., Фазові переходи в бінарних системах. 1. Наближення хаотичних фаз. Препринт ІФКС НАН України: ІФКС-92-2У, Львів, 1992, 28 с.
- [18] Пацаган О.В., До теорії фазових переходів // УФЖ, 1992, т. 37, No 4, с.582-589.
- [19] Пацаган О.В., Фазові переходи в бінарних системах. 2. Поведінка критичних температур в наближенні RPA. Препринт ІФКС НАН України: ІФКС-93-14У, Львів, 1993, 27 с.
- [20] Yuhnovskii I.R., Patsahan O.V. Gas-liquid and mixing-demixing phase transitions in binary systems. Preprint Inst. Cond. Matter Phys. Acad. Sci. Ukraine: ICMP-94-16E, Lviv, 1994.
- [21] Lebowitz J.L., Exact solution of generalized Percus-Yevick equation for a mixture of hard spheres // Phys.Rev., 1964, vol.133, No 4A, p.895-899.

Робота частково фінансувалась Українським Державним Комітетом з науки і технології (проект No 2.3/665).

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Оксана Вадимівна Пацаган

ФАЗОВА ПОВЕДІНКА БІНАРНИХ ФЛЮЇДІВ

Роботу отримано 10 квітня 1996 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу статистичної теорії конденсованих систем

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені