

problemy agrofizyki

POLSKA AKADEMIA NAUK
INSTYTUT AGROFIZYKI
ul. Bolesława Dobrzańskiego 16
BIBLIOTEKA
ul. Doświadczalna 16
20-236 Lublin

POLSKA AKADEMIA NAUK • ZAKŁAD AGROFIZYKI



Ossolineum

zeszyt 13

rok 1974

**DOMENOWA TEORIA HISTEREZY
DLA TERMODYNAMICZNYCH PROCESÓW W GLEBIE**

P O L S K A A K A D E M I A N A U K
ZAKŁAD AGROFIZYKI W LUBLINIE

PROBLEMY AGROFIZYKI

13

WROCŁAW · WARSZAWA · KRAKÓW · GDAŃSK
ZAKŁAD NARODOWY IMIENIA OSSOLIŃSKICH
WYDAWNICTWO POLSKIEJ AKADEMII NAUK

PROBLEMY AGROFIZYKI

13

KRYSTYNA KONSTANKIEWICZ, ADAM PUKOS,
RYSZARD WALCZAK

DOMENOWA TEORIA HISTEREZY DLA TERMODYNAMICZNYCH PROCESÓW W GLEBIE

WROCŁAW · WARSZAWA · KRAKÓW · GDAŃSK
ZAKŁAD NARODOWY IMIENIA OSSOLIŃSKICH
WYDAWNICTWO POLSKIEJ AKADEMII NAUK

1974

Komitet Redakcyjny
BOHDAN DOBRZAŃSKI (przewodniczący)
JAN GLIŃSKI, BOGUSŁAW SZOT

Okladkę projektował: ZYGMUNT ZIEMKA

Redaktor techniczny: KAZIMIERZ ROSIAK

Wykonano z oryginałów tekstowych
dostarczonych przez Zakład Agrofizyki

Wszystkie prawa zastrzeżone. Printed in Poland

Zakład Narodowy im. Ossolińskich - Wydawnictwo. Wrocław 1974.
Nakład: 430 egz. Objętość: ark. wyd. 2, ark. druk. 3,50. Papier
offset. kl. III, 70 g, 61 × 86. Druk wykonano w grudniu 1974.
Wrocławska Drukarnia Naukowa. Zam. 373/74-P-12 Cena zł 15.

W S T Ę P

Wszystkie procesy zachodzące w glebie są procesami rzeczywistymi, a więc termodynamicznie nieodwracalnymi.

Wszelkie charakterystyki opisujące zależność dwóch mierzonych zmiennych termodynamicznych w procesie rzeczywistym cechuje histereza. W pracy podano przykłady takich procesów zachodzących w glebie. Szczegółowo omówiono zastosowanie modelu domowego do opisu termodynamicznego stanu wody w glebie. Histereza w tym przypadku występuje dla zależności: potencjał wody-wilgotność, która jest pełną statyczną charakterystyką właściwości wodnych gleby.

Potencjał wody charakteryzuje aktualny stan energetyczny wody glebowej, natomiast wilgotność określa zasobność gleby w wodę oraz ilość wody możliwej do wykorzystania przez rośliny. Zależność ta jest niejednoznaczna, a przebieg histerezy określa ją właściwości koloidalno-kapilarno-porowate gleby oraz "historia" układu, tzn. droga, po jakiej został osiągnięty dany stan.

We wszelkich badaniach statycznych i dynamicznych wody w glebie konieczna jest znajomość dokładnych wartości potencjału wody i jej ilości po dowolnej historii zmian tych wielkości. W tym celu oprócz brzegowych krzywych pętli histerezy należy zbadać także możliwe drogi układu wewnątrz pętli. Pierwszymi poprawnymi próbami rozwiązania tego problemu są prace Everetta i Enderby'ego, którzy sformułowali metody badań dowolnych histerez.

DOMENOWY MODEL HISTEREZY

Terminu histereza używa się do opisanie procesu, w którym przy wykreślaniu dowolnej makroskopowej własności układu jako funkcji zmiennej niezależnej x , oscylującej między wartościami x_1 i x_2 , otrzymuje się dwie krzywe /jedną dla x rosnących, drugą dla malejących/ tworzące pętlę.

Dotychczas próbę sformułowania ogólnej teorii histerez prze-prowadził Duhem [2]. Zgodnie z Duhemem pętla histerezy jest po-przecinana przez dwie rodziny krzywych, z których jedna przed-stawia możliwe drogi układu przy wzroście zmiennej niezależnej, a druga drogi układu przy zmniejszaniu zmiennej niezależnej. Przez dany punkt wewnątrz pętli przechodzi tylko jedna krzywa każdej rodziny i w związku z tym każdy punkt przedstawia zu-pełnie zdefiniowany stan układu.

Nową ogólną dyskusję nad zjawiskami histerezy podają Everett i Enderby [3 - 8]. Everett dzieli wszystkie procesy nieodwra-calne na dwie klasy:

1. Histereze - jeśli wszystkie punkty na obydwu gałęziach pętli odpowiadają stabilnym, odtwarzalnym wartościom zmiennej zależnej.

2. Przesycenie /"supersaturation"/ - jeśli zmienna zależna może przyjmować niestacjonarne, nieodtworzalne wartości.

Przykładem zjawiska przesycenie może być przegrzanie pary lub przechłodzenie cieczy. Zjawiskami histerezy w sensie powyż-szej definicji są: adsorbcja gazów przez ciała porowate, zja-wiska wodne w glebie jako ośrodku kapilarno-porowatym, odkształ-

czenia sprężyste pod wpływem przełożonych naprężeń, ferromagnetyzm, polaryzacja dielektryków, przejścia w kryształach oraz wiele innych zjawisk fizycznych.

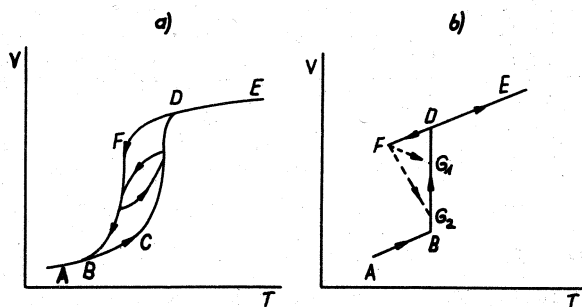
W trzech pierwszych przykładach zmiennymi mogą być:

proces	zmienna niezależna	zmienna zależna
adsorpcja gazów przez ciała stałe	parcjalne ciśnienie pary	ilość zaabsorbowanej pary
przyłożenie naprężenia do ciała	naprężenie	odkształcenie
zjawiska wodne w ciele kapilarno-porowatym	potencjał wody	wilgotność
adsorpcja jonów	koncentracja jonów	ilość zaadsorbowanych jonów

Z punktu widzenia termodynamiki, histerezy charakteryzują się niezależnymi czasowo pętlami przy oscylacji zmiennej niezależnej między dwoma ustalonymi wartościami, a przesycenie nie ma stabilnych punktów równowagi między tymi wartościami. Everett zakłada, że pętla histerezy występują nawet przy bardzo powolnym przechodzeniu układu od stanu do stanu, ponieważ nie istnieje proces infinitezymalny, przeprowadzający układ z jednego do drugiego stanu. Jeśli różnica energii między dwoma stanami jest bardzo mała, ale skończona, to fluktuacje termiczne będą wystarczające do przejścia małych grup molekuł nad barierą potencjału oddzielającą te dwa stany i układ może przechodzić w sposób ciągły z jednego stanu do drugiego - Proces jest odwracalny, infinitezymalny. Gdy układ składa się z większych grup molekuł,

wówczas fluktuacje nie mogą przeprowadzać go w sposób ciągły między stanami i układ zmienia się nieodwracalnie przez szereg dyskretnych stanów nie będących stanami równowagi. Jeżeli grupy molekuł są jednocześnie (wystarczająco małe, aby makroskopowe własności były funkcjami ciągłymi, i różnią się energiami przejść między stanami, to otrzymamy histerezę w sensie Evertta, a w przeciwnym wypadku mamy przesycenie.

Zależność między temperaturą a objętością w cyklicznych ogrzewaniach i oziębianiach chlorku amonu w pobliżu temperatury przejścia między fazami stałą i ciekłą pokazano na ryc. 1. Ryc. 1b odpowiada bardziej czystemu chlorkowi amonu.



Ryc. 1

Można więc powiedzieć, że jeżeli w jakimś zjawisku zaistnieją grupy molekuł, które mają tendencję do przechodzenia między stanami stabilnymi jednocześnie jako całość, to w zależności od wielkości tych grup wystąpi zjawisko histerezy lub przesycenia. Jeżeli grupy molekuł są duże, tak że przejście jednej grupy między dwoma dyskretnymi stanami jest dostrzegalne w jakiejś makro-

skopowej własności układu, to układ będzie wykazywał przesycenie ze względu na tę własność. Gdy grupa jest tak mała, że energia potrzebna na jej przejście między stanami jest rzędu fluktuacji termicznych, to mamy proces odwracalny, który nie daje histerezy. Dla pośrednich wielkości grup otrzymujemy odtwarzalną histerezę w sensie Everetta i Enderbyego [3,5-8].

Grupę molekuł, która może być w jednym z dwu stanów stabilnych w procesie histerezy, nazywa Everett domeną.

Jeżeli w dowolnym procesie domena zachowuje swoją identyczność, tzn. wartości zmiennych termodynamicznych, które ją charakteryzują są stałe, to nazywamy ją domeną niezależną. Teorię Everetta, która jest pierwszym modelem zjawiska histerezy, rozszerzył Enderby [3,4], dopuszczając wpływ stanu innych domen /sąsiednich/ na wartości zmiennych niezależnych, przy których badana domena zmienia stan. Ogólniej można dopuścić możliwość istnienia domeny w więcej niż dwu stanach [5].

Zjawisko histerezy jest szczególnym przykładem relaksacji. Jeśli układ złożony jest z zespołu elementów, których stałe czasowe /czasy relaksacji/ mogą przyjmować wartości z dużego przedziału, to elementy o czasach relaksacji bardzo małych i bardzo dużych w porównaniu z czasem trwania eksperymentu będą zachowywały się w sposób odwracalny, natomiast elementy o czasach relaksacji tego samego rzędu co czas trwania eksperymentu - w sposób nieodwracalny. W podanych przykładach zjawisk histerezy czas przebywania grup molekuł w jednym z dwóch stabilnych stanów jest wielkością o wiele rzędów większą niż czas przejścia między stanami i dlatego możliwe jest stosowanie modelu domen do badania zjawisk histerezy.

ZMIENNE TERMODYNAMICZNE OKREŚLAJĄCE STAN UKŁADU A PODSTAWOWE ZAŁOŻENIA MODELU DOMENOWEGO

Gdy stan układu, który przejawia histerezę, zmienia się np. przez zmianę pewnej zewnętrznej zmiennej termodynamicznej x , podczas gdy wszystkie inne zmienne zewnętrzne nie zmieniają się, to nie ma jednoznacznego związku między zmienną x a wewnętrzną zmienną zależną y . Zmienna y może przyjmować wartości odpowiadające każdemu punktowi wewnątrz pewnego obszaru w płaszczyźnie (x, y) , zwanego obszarem histerezy. Obszar ten jest ograniczony przez dwie krzywe reprezentujące stany układu, gdy zmienna x przyjmuje wszystkie wartości ciągle rosnące albo ciągle malejące, dla których otrzymujemy pętlę histerezy. Krzywe te nazywane są krzywymi brzegowymi /"boundary curves"/ [5-8]. Przez kolejne, dowolne zwiększanie i zmniejszanie x można osiągnąć każdy punkt wewnątrz pętli histerezy, taką zmianę stanu układu reprezentują krzywe wewnętrzne /"scanning curves"/ [5]. Możliwość zmian stanu układu została zwiększona ze względu na niejednoznaczną zależność między x a y , ponadto obie te zmienne nie określają zupełnie stanu termodynamicznego układu, ponieważ pewne jego własności mogą ciągle zależeć od "historii" układu, czyli od drogi, po której układ osiągnął dowolny punkt, np. (x_1, y_1) .

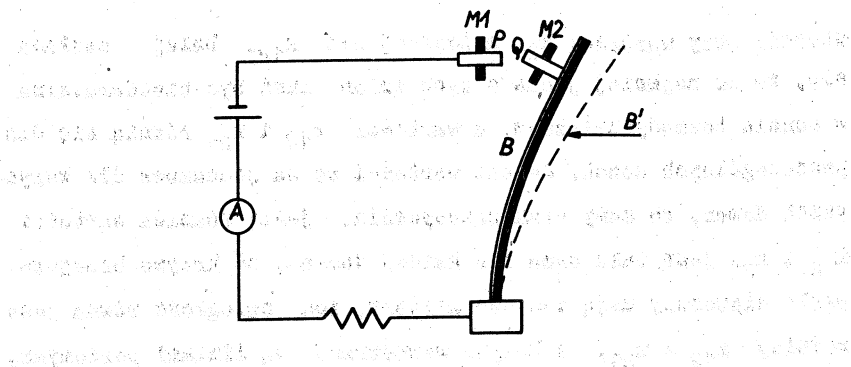
W modelu domen niezależnych zakłada się, że układ wykazujący histerezę może być traktowany /co najmniej formalnie/ jako zespół domen. Ponadto każda domena może być w stanie I lub II, a przejście z jednego stanu do drugiego zachodzi przy zmianie zmiennej x . Jeśli stan I jest stabilny dla małych wartości x , to przy zwiększeniu x przejście domeny do stanu II zachodzi dla pewnej wartości x_{12} , natomiast powrót do stanu I na-

stępuje przy wartości x_{21} mniejszej niż x_{12} . Dalej zakłada się, że co najmniej jedna z tych zmian musi być nieodwracalna w sensie termodynamicznym, a wartości x_{12} i x_{21} różnią się dla poszczególnych domen. Jeżeli wartości te są jednakowe dla wszystkich domen, to mamy stan przesycenia, jeśli różnica wartości x_{12} i x_{21} jest taka sama dla każdej domeny, to krzywe brzegowe pętli histerezy mają ten sam kształt, ich odległość równa jest różnicy $x_{12} - x_{21}$, a krzywe wewnętrzne są liniami poziomymi, równoległymi do osi x /ryc. 3b/.

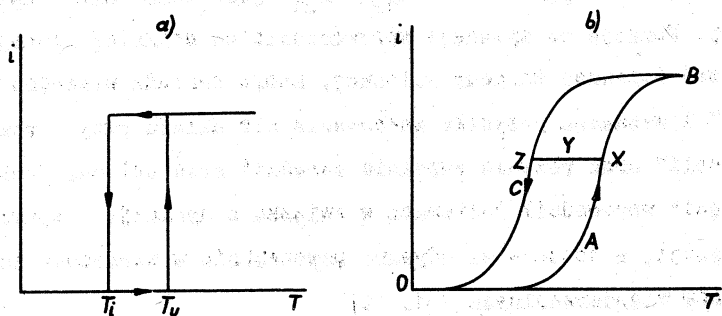
Dlatego, aby odtworzyć kształty histerezy i krzywych wewnętrznych spotykanych rzeczywiście, należy wprowadzić funkcje rozkładu, w którym różnica $x_{12} - x_{21}$ jest inna dla każdej domeny. Funkcje te wymagają wprowadzenia co najmniej jednej dodatkowej zmiennej termodynamicznej, która posiada własność "pamięci" i wyznacza przyszłe zachowanie się układu przy pomocy "historii" oraz pozwala zupełnie określić stan układu. Funkcje "pamięci" wprowadził Boltzmann w związku z dyskusją zjawiska relaksacji, a obecnie są używane powszechnie w termodynamice procesów nieodwracalnych [1, 12]

Aby pokazać w najprostszym i najbardziej obrazowym sposób istotę modelu domenowego, Everett [5] proponuje mechaniczną analogię. Jeśli w obwód prądu stałego włączymy wyłącznik bimetaliczny, na którego stykach umocowane są dwa przyciągające się magnesy /ryc. 2/, to otrzymamy zależność płynącego prądu od temperatury, taką jak pokazuje ryc. 3a.

Gdy temperatura układu wzrasta, to Q zbliża się do P i przy pewnej krytycznej odległości PQ siła przyciągania magnesów spowoduje gwałtowne zamknięcie obwodu. Jeśli stan wyłącznika



Ryc. 2



Ryc. 3

otwartego nazwiemy I, a zamkniętego II, to przejście ze stanu I do II może zachodzić przy pewnej temperaturze T_u .

Przy zmniejszaniu temperatury wyłącznik otworzy obwód nie w temperaturze T_u , ale w pewnej niższej temperaturze T_l , gdy naprężenie bimetalu przewyższy przyciąganie między magnesami w stanie II. Dla dużej liczby wyłączników połączonych równolegle

uzyskamy taką samą charakterystykę, jeśli temperatury T_u i T_l dla wszystkich wyłączników będą jednakowe /ryc. 3a/. Całkiem inne będzie zachowanie się układu złożonego z dużej ilości N_0 /wyłączników, jeśli temperatury zadziałania T_u są inne dla każdego z nich.

Założmy, upraszczając opis układu, że wszystkie wyłączniki mają ten sam opór wewnętrzny i stałą różnicę między T_l a T_u

$$T_u - T_l = r = \text{const.} \quad \text{II. 1}$$

Prąd płynący przez obwód będzie wprost proporcjonalny do liczby zamkniętych wyłączników. Gdy temperatura układu zwiększa się, to każdy wyłącznik będzie zamykał się przy swojej własnej temperaturze zadziałania T_u , krzywa prąd - temperatura będzie krzywą OAB /ryc. 3b/. Ponieważ N_0 jest z założenia bardzo duże, dlatego krzywa jest gładka, a pochodna w każdym jej punkcie jest proporcjonalna do liczby wyłączników, których temperatury zadziałania leżą w przedziale $(T, T + dT)$. Gdy wszystkie wyłączniki zostaną zamknięte, to uzyska się prąd maksymalny. Przy zmniejszaniu temperatury każdy wyłącznik będzie otwierał obwód przy temperaturze o $r^\circ\text{K}$ niższej niż temperatura zamykania w ten sposób otrzymuje się odcinek BCO /ryc. 3b/.

Duży zespół takich wyłączników posiada ważną własność: chociaż każdy wyłącznik ma charakterystykę układu metastabilnego to droga, jaką przebywa układ jako całość, jest stabilna i odzwierciedla, reprezentuje więc zjawisko histerezy. Ponadto krzywe OAB i BCO są niezmiennie w czasie i nie pokrywają się nawet przy bardzo powolnym prowadzeniu cyklu. Nieodwracalność jest więc

cechą wewnętrzną i nie może być wyeliminowana przez zmianę warunków zewnętrznych.

Należy podkreślić, że o takim zachowaniu się układu decyduje fakt, iż wszystkie wyłączniki są niezależne i mają różne własności, gdyby były identyczne lub gdyby zmiana stanu jednego wyłącznika powodowała zmianę stanu innych, to układ zachowywałby się jak pojedynczy wyłącznik.

Gdy zatrzymamy ogrzewanie przy pewnym x i zaczniemy ochładzać układ, to prąd nie zmieni się, dopóki temperatura nie obniży się o $r^{\circ}\text{K}$ - krzywa wewnętrzna jest poziomym odcinkiem XYZ przy przechodzeniu układu od X do Z i taka sama jest droga układu od Z do X.

Pętlę histerezy można opisać analitycznie. Jeżeli rozkład temperatury zamykania się wyłączników jest dany przez funkcję $f_u(T)$, to T_1 dla nich otrzymujemy z funkcji:

$$f_l(T) = f_u(T+r) \quad \text{II. 2}$$

Krzywa OAB /rys. 3b/ jest dana równaniem całkowitym:

$$i = i_0 \int_0^T f_u(T) dT \quad \text{III 3}$$

natomiast krzywą BCO opisuje równanie:

$$i_0 \left[N_0 + \int_{\infty}^T f_u(T+r) dT \right] \quad \text{II. 4}$$

gdzie: i_0 - prąd płynący przez jeden wyłącznik.

Kształt funkcji rozkładu może być wydedukowany z obserwowanego zachowania się układu przez zróżniczkowanie krzywych eksperymentalnych.

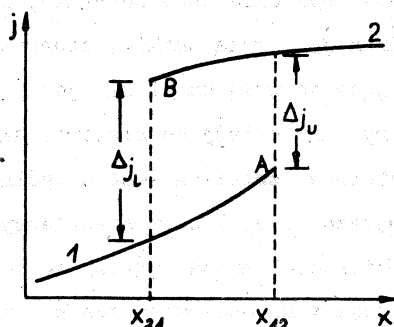
Stan układu może być określony zupełnie, jeśli oprócz temperatury znamy frakcję ξ wyłączników, które zostały zamknięte. Funkcja opisująca te wyłączniki nie jest jednowartościową funkcją temperatury, ale zależy od historii układu. Dlatego zakłada się, że histereza związana jest w ogólności z istnieniem w układzie bardzo dużej liczby niezależnych domen z których co najmniej niektóre muszą wykazywać metastabilność. Ponieważ wszystkie punkty na obserwowanych krzywych histerezy są stacjonarne, więc wnioskuje się, że domeny są tak małe, aby nie można było wykryć zachowania się jednej domeny i ponadto, że frakcja domen wykazujących dokładnie ten sam stopień metastabilności jest mała.

APARAT MATEMATYCZNY MODELU DOMEN NIEZALEŻNYCH

Dwa stany układu domen

Zgodnie z rozumowaniem przedstawionym w poprzednich rozdziałach, termodynamiczne własności układu domen niezależnych, z których część jest w stanie I, a część w stanie II, dobrze przybliżają zjawisko histerezy w sensie definicji Everetta. Można przypuszczać, że model da się rozszerzyć na przypadki, gdy domeny przebywają w więcej niż dwu stanach stabilnych i nie są niezależne, a wówczas będzie on opisywał wszystkie zjawiska histerezy. Próbę odrzucenia niezależności domen podjął Enderby /4/, o czym będzie mowa w dalszej części pracy. Do opisu takich zjawisk, jak histereza potencjał wody - wilgotność gleby, a także

i dla większości innych histerez, model domen niezależnych wydaje się wystarczająco dobrym przybliżeniem /Poulovassilis [13]. Zachowanie się typowej domeny w tym modelu pokazuje ryc. 4.



Ryc. 4

Poszczególne domeny różnią się wartościami x_{12} , przy których stan I staje się niestabilny, gdy x ciągle rośnie i x_{21} , które są punktami niestabilności stanu II przy zmniejszeniu x . W ogólności kształty krzywych I i II będą różne.

Założmy, że i -ta domena zawiera n_i moli. Wówczas wielkość J odpowiadająca j może być wyliczona wg wzoru:

$$J = \sum_{i=0}^k n_{ij}^I + \sum_{k+1}^l n_{ij}^{II} \quad \text{III. 1}$$

gdzie: k liczba domen w stanie I,

$l-k$ liczba domen w stanie II.

Dla histerezy wilgotność-potencjał wody w glebie stan I może zaistnieć wtedy, gdy domena /pewien układ cząsteczek/ nie zawiera wody, a stan II wtedy, gdy jest napełniona wodą. Wielkość J jest więc ilością wody.

Jeśli oznaczymy:

$$\frac{\sum_{i=0}^k n_{ij}^I}{\sum_{i=0}^k n_i} \equiv \bar{j}^I \quad ; \quad \frac{\sum_{i=k+1}^l n_{ij}^{II}}{\sum_{i=k+1}^l n_i} \equiv \bar{j}^{II} \quad \text{III. 2}$$

to równanie /III. 1/ możemy napisać w postaci:

$$J = n^I \bar{j}^I + n^{II} \bar{j}^{II} \quad \text{III. 3}$$

Średnia wartość J , przypadająca na jeden mol, będzie wówczas:

$$j = \frac{J}{N_0} = (1 - \xi) \bar{j}^I + \xi \bar{j}^{II} \quad \text{III. 4}$$

gdzie $\xi = \frac{n^{II}}{N_0}$,

N_0 - liczba elementów w układzie.

Pochodna krzywej $j(x)$, gdy x wzrasta, będzie oznaczana przez $\frac{dj}{dx}$, a pochodna $\xi(x)$ przez $\frac{d\xi}{dx}$. Gdy historia układu jest dana, to pochodne te są określone i związane równaniem:

$$\frac{dj}{dx} = (1 - \xi) \frac{d\bar{j}^I}{dx} + \frac{d\bar{j}^{II}}{dx} + \Delta j_u \frac{d\xi}{dx} \quad \text{III. 5}$$

gdzie: Δj_u jest średnią wartością Δj_u , ryc. 4 dla wszystkich domen, które przechodzą ze stanu I do II w przedziale $(x_{12}, x_{12} + \Delta x)$. Odpowiednio do malejących x możemy napisać:

$$\frac{dj}{dx} = -(1 - \xi) \frac{d\bar{j}^I}{dx} - \xi \frac{d\bar{j}^{II}}{dx} + \bar{\Delta j}_i \frac{d\xi}{dx} \quad \text{III. 6}$$

W równaniach /III. 5/ i /III. 6/ pierwsze dwa składniki opisują odwracalne zmiany w domenach, mają tę samą wartość, lecz przeciwny znak, ostatni składnik natomiast odnosi się do zjawisk nieodwracalnych.

Związek ilościowy między j i ξ zależy więc od wielkości $\Delta j_u, \Delta j_l, \frac{d\xi}{dx}, \frac{dj^I}{dx}, \frac{dj^{II}}{dx}$ i przyjmuje prostą formę wtedy, gdy różnice między domenami istnieją tylko w x_{12} i x_{21} , tzn. Δj_u jest jednakowe dla wszystkich domen mających tę samą wartość x_{12} oraz gdy Δj_l jest równe dla domen o tym samym x_{21} . Wtedy możemy napisać:

$$\bar{\Delta} j_u = j^{II} - j^I \quad \text{dla } x_{12},$$

$$\bar{\Delta} j_l = j^I - j^{II} \quad \text{dla } x_{21},$$

$$\frac{d\bar{j}^I}{dx} = \frac{dj^I}{dx}$$

$$\frac{d\bar{j}^{II}}{dx} = \frac{dj^{II}}{dx}$$

III. 7

W powyższych rozważaniach ξ oznacza frakcję domen, które są w stanie II, praktycznie nie zawsze znaną. Jeśli zachowanie się układu opisujemy nie funkcją ξ , a dowolną eksperymentalnie mierzoną wielkością J , to metody analizy matematycznej podane niżej dla ξ będą też opisywać zmianę J .

Ponadto podstawowym założeniem wszystkich rozważań prowadzonych w tym rozdziale nie jest istnienie domen, ale fakt, że zmianę zmiennej w procesie histerezy można podzielić na część

odwracalną i nieodwracalną, a charakter nieodwracalności zależy od wartości x , kierunku zmiany x i historii układu:

$$\frac{dJ}{dx} = \left(\frac{dJ}{dx} \right)_{\text{odwr.}} + \left(\frac{dJ}{dx} \right)_{\text{nieodwr.}} \quad \text{III. 8}$$

i podobnie dla drugiego kierunku. Aparat matematyczny powinien więc być uniwersalny dla histerez. Dalej będziemy ograniczać dyskusję tylko do zmian nieodwracalnych.

Funkcje rozkładu domen dla dowolnych zmian zmiennej niezależnej

Wybermy taki układ współrzędnych, aby krzywe brzegowe histerezy leżały w obszarze zmian zmiennej niezależnej od $x = 0$ do $x = a$ /ryc. 5/. Niech symbol x_u oznacza zmienną niezależną podczas jej wzrostu, a x_l - gdy maleje. Krzywą brzegową dla x rosnących /"ascending boundary curve"/ oznaczamy - $p(x)$, zaś krzywą brzegową przy zmniejszaniu x /"descending bundary curve"/ - $q(x)$. Rozkład punktów przejścia x_{12} jest dany przez $p'(x)$ w taki sposób, że gdy x ciągle rośnie od zera, to:

$$d\xi = p'(x)dx. \quad \text{III. 9}$$

Dla pewnej wartości x_{u_1} liczba moli w domenach, które przeszły do stanu II wynosi:

$$n = N_0 \int_0^{x_{u_1}} p'(x)dx. \quad \text{III. 10}$$

ale ponieważ $p(0)$ jest z definicji zero, to liczba ta jest:

$$N_0 p(x_{u_1})$$

III. 11

tj. N_0 razy powierzchnia pod krzywą p' ograniczona przez rzędną w x_{u_1} .

Założmy teraz, że po przeprowadzeniu układu od $x = 0$ do $x = x_{u_1}$ wzdłuż krzywej brzegowej przy wzrastającym x /wszystkie domeny, dla których $x_{12} < x_{u_1}$ przeszły do stanu II/ x zaczyna maleć do x_{1_1} i układ przechodzi po krzywej wewnętrznej I rzędu q_1 . Stan układu jako całość uzyskamy sumując stany poszczególnych domen.

Domeny, dla których $x_{12} < x_{1_1}$, będą pozostawały w stanie II, gdyż podstawowym postulatem teorii jest:

$$x_{12} > x_{2_1}.$$

III. 12

Liczba moli w tych domenach jest:

$$N_0 p(x_{1_1}).$$

III. 13

Zbadajmy domeny, które przeszły od stanu I do stanu II w przedziale od x_u do $x_u + dx$, gdzie $x_{1_1} \leq x_u < x_{u_1}$. Będą one zawierać $d_n = N_0 p'(x_u) dx$ moli. Założmy, że wartości x_{2_1} tych domen są rozłożone tak, że gdy x maleje od x_u do x_{1_1} , to $N_0 h(x_u, x_{1_1}) dx$ moli pozostanie w stanie II. Oznaczmy tę funkcję /ryc. 5/ jako wysokość OH i zażądajmy, aby:

$$\left. \begin{aligned} h(x_u, x_u) &= p'(x_u) \\ h(x_u, 0) &= 0 \end{aligned} \right\}$$

III. 14

Stan wszystkich domen, które przeszły od stanu I do II między x_{l1} a x_{u1} może być reprezentowany przez punkty II dla różnych x , ale tego samego x_{l1} . Krzywa ta oznaczona jest na ryc. 5 jako $q(x_{l1}, x)$ i spełnia warunki:

$$\begin{aligned} q'(x_{l1}, x_{l1}) &= p'(x_{l1}) \\ q'(x_{l1}, a) &= 0 \\ q'(x_{l1}, x_u) &= h(x_u, x_{l1}). \end{aligned} \quad \text{III. 15}$$

Dla funkcji h , x_u jest stałe, a x_l jest zmienną, natomiast dla funkcji g' , x_l jest stałą, a x_u - zmienną. Powierzchnia pod krzywą $g'(x_l, x)$ między x_l a x_{u1} oznacza liczbę w domenach /dla których $x_{l1} \leq x_{12} < x_{u1}$ /, które pozostały w stanie II, gdy x zmalało od x_{u1} do x_{l1} . Liczba ta będzie:

$$N_0 \int_{x_{l1}}^{x_{u1}} g'(x_{l1}, x) dx = N_0 g(x_{l1}, x_{u1}) - N_0 g(x_{l1}, x_{l1}). \quad \text{III. 16}$$

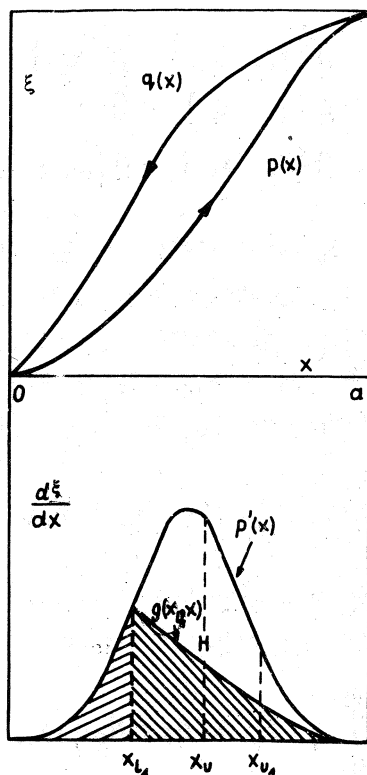
Ponieważ drugi składnik w równaniu /III. 16/ jest z definicji równy zeru, więc równanie redukuje się do:

$$N_0 \int_{x_{l1}}^{x_{u1}} g(x_{l1}, x) dx = N_0 g(x_{l1}, x_{u1}). \quad \text{III. 17}$$

Ostatecznie ilość moli pozostająca w domenach w stanie II, po procesie $x = 0$ / x_{u1} \ x_{l1} , będzie sumą równań /III. 11/ oraz /III. 17/ i będzie równa polu powierzchni zakreskowanej na ryc. 5:

$$q_1(x_{l1}) = p(x_{l1}) + g(x_{l1}, x_{u1}). \quad \text{III. 18}$$

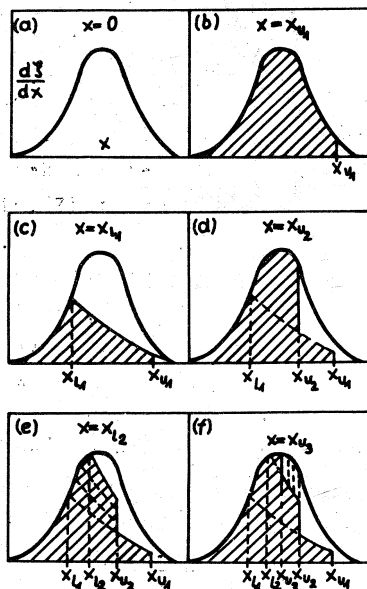
Dla pełnego opisu dowolnej wielkości J należy jeszcze uwzględnić część odwracalną zmian, która została opuszczona w myśl rozważań rozdziału II.



Ryc. 5

Na ryc. 5 przedstawiony jest więc stan układu. Krzywa g reprezentuje funkcję rozkładu domen /"domain complexion"/, natomiast pole obszaru zakresowanego pod tą krzywą oznacza wartość ξ bądź też mierzoną eksperymentalnie wielkość J . Układy pozostające w tym samym stanie makroskopowym, ale które osią-

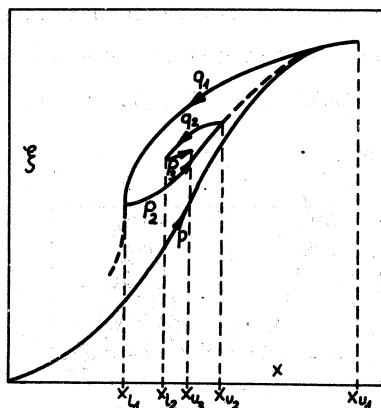
gnęły go po różnych drogach, będą reprezentowane przez założone funkcję rozkładu o różnych kształtach, ale o tej samej wielkości pola powierzchni zakreskowanej. Kolejne etapy otrzymywania założonej funkcji rozkładu pokazano na ryc. 6, a odpowiadające drogi układu wewnątrz pętli histerezy na ryc. 7. Nieodwracalną część, w stanie II w procesie $x = 0 \nearrow x_{u1} \searrow x_{l1}$, dyskutowanym dotychczas, pokazują ryc. 6a, b, c. Jeśli teraz x rośnie od x_{l1} do x_{u2}



Ryc. 6

/krzywa drugiego rzędu - p_2 dla rosnących x , ryc. 7/, to wszystkie domeny, dla których $x_{l1} \leq x_{l2} < x_{u2}$ będą w stanie II proces ten jest reprezentowany przez ruch linii pionowej od x_{l1} do x_{u2} /ryc. 6d/. Zmniejszenie x do x_{l1} (krzywa II rzędu dla

malejących $x - q_2$, ryc. 7) pokazuje ryc. 6a, gdzie ukośne krzywe nieciągłe są funkcjami $g(x_1)$, $x_{1_1} \leq x_1 < x_{u_2}$.



Ryc. 7

Jeśli teraz kolejno zwiększymy x do x_{u_3} (krzywa III rzędu dla rosnących $x - p_3$, ryc. 7), to otrzymamy funkcję rozkładu domen, taką jak pokazuje ryc. 6f. Ostatecznie, gdy układ znajduje się w F /ryc. 7/, to obszar zakreskowany /ryc. 6f/ jest ograniczony osią x oraz funkcjami:

$$\begin{aligned} & p'(x) \text{ w przedziale } (0, x_{u_3}), \\ & g_2'(x) \text{ --- } (x_{u_3}, x_{u_2}), \\ & g_1'(x) \text{ --- } (x_{u_2}, x_{u_1}). \end{aligned} \quad \text{III. 19}$$

i odcinkami linii pionowych w punktach $x_{u_1}, x_{u_2}, x_{u_3}$, co odpowiada stanowi makroskopowemu:

$$p_3(x_{u_3}) = \int_0^{x_{u_3}} p'(x) dx + \int_{x_{u_3}}^{x_{u_2}} q_2'(x) dx + \int_{x_{u_2}}^{x_{u_1}} q_1'(x) dx =$$

$$= p(x_{u_3}) + q_2(x_{u_2}) - q_2(x_{u_3}) + q_1(x_{u_1}) - q_1(x_{u_2}). \quad \text{III. 20}$$

Zmienną dla drogi wzdłuż danego p_3 jest x_{u_3} dla określonych, szczególnych wartości $x_{u_1}, x_{l_1}, x_{u_2}, x_{l_2}$ dlatego możemy odrzucić wskaźnik u_3 i otrzymujemy:

$$p_3(x) = p(x) - q_2(x) + q_2(x_{u_2}) + q_1(x_{u_1}) - q_1(x_{u_2}) \quad \text{III. 21}$$

Wyliczenie funkcji rozkładu i ilościowe sprawdzenie teorii

Związek między kształtem funkcji rozkładu a kształtem histerezy

Napiszemy równanie krzywych brzegowych pętli histerezy oraz rodzin krzywych I rzędu, tj. krzywych wewnętrznych łączących się z jedną lub drugą krzywą brzegową.

1. Krzywa brzegowa dla rosnących x , której funkcje rozkładu są tego typu, jak pokazano na ryc. 6b, ma równanie:

$$p = p(x)$$

III. 22

2. Krzywa brzegowa dla malejących x , która opisuje stany tego typu, jak pokazano na ryc. 6c, jeśli $x_{u_1} = a$ a dana jest równaniem:

$$q(x) = p(x) + g(x, a).$$

III. 23

3. Rodzina krzywych I rzędu dla rosnących x ma funkcje rozkładu takie, jak pokazano na ryc. 6d ($x_{u_1} = a$) a równanie ma postać:

$$p_1(x) = p(x) + g(x_{u_1}, a) - g(x_{u_1}, x)$$

III. 24

gdzie: $g(x_{u_1}, a)$ - stała zależna od x_{u_1} .

4. Rodzina krzywych I rzędu dla malejących x /ryc. 6c/ jest opisana równaniem:

$$q_1(x) = p(x) + g(x, x_{u_1}).$$

III. 25

Zbadajmy dwa typy funkcji g' pokazane na ryc. 8.

Jeśli krzywe g' mają taki kształt, jak pokazano na ryc. 8a, wówczas krzywa I rzędu dla rosnących x będzie łączyć się z krzywą brzegową dla rosnących x w punkcie x_u , co możemy napisać:

$$\begin{aligned} &g(x_{u_1}, a) = g(x_{u_1}, x_u) \\ \text{lub} &\int_{x_u}^a g'(x_{u_1}, x) dx = 0 \end{aligned}$$

III. 26

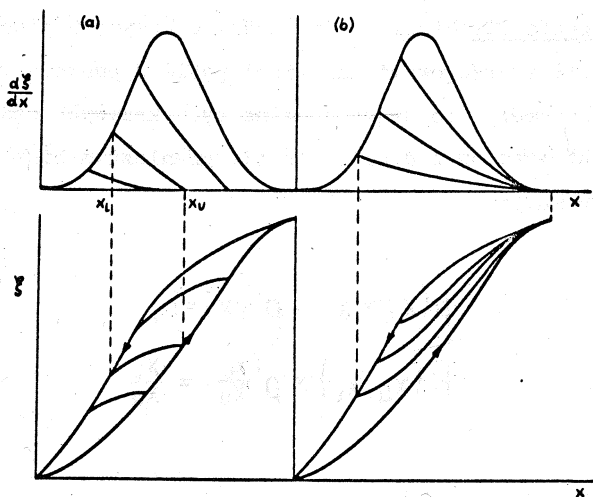
Ponieważ q' nie może być ujemna, więc:

$$q'(x) = 0 \text{ gdy } x_u < x < a.$$

Podobny warunek możemy napisać, gdy krzywa I rzędu dla malejących x łączy się z odpowiednią krzywą brzegową w punkcie x_1 :

$$q(x_1, a) = q(x_1, x_u). \quad \text{III. 27}$$

Jeśli krzywe q' są takiego typu jak przedstawiono na ryc. 8b, wówczas rodziny krzywych I rzędu będą wychodzić z różnych punktów jednej brzegowej krzywej i połączą się razem w punkcie,



Ryc. 8

gdzie łączą się brzegowe krzywe pętli. Należy zaznaczyć, że przypadek przedstawiony na ryc. 8a odpowiada wąskiemu przedziałowi wartości $r = x_{12} - x_{21}$, natomiast przypadek z ryc. 8b du-

żemu zakresowi zmian r , a ponadto przypadkowi, gdy układ zawiera obydwa rodzaje domen.

Twierdzenia Everetta

Z powyższych rozważań wynikają dwa twierdzenia podane przez Katza [10] który badał histerezę adsorpcji. Twierdzenia te są też dyskutowane przez Everetta i Enderbyego.

Twierdzenie I: Jeżeli krzywa pierwszego rzędu nie dochodzi do żadnego punktu granicznego histerezy i łączy się z brzegowymi w punktach (x_1, x_u) to krzywa I rzędu dla $x \in (x_1, x_u)$ w przeciwnym kierunku zmian x , ma te same punkty wspólne z krzywymi brzegowymi.

Twierdzenie II: Jeżeli jedna rodzina krzywych pierwszego rzędu łączy się z brzegowymi gałęziami pętli w punkcie granicznym obszaru histerezy, to druga rodzina tych krzywych będzie miała jeden punkt wspólny w drugim punkcie granicznym histerezy.

Na ryc. 9b mamy:

$$p(x) = x, \quad p'(x) = 1,$$

$$h(x_u, x_1) = p' \frac{x_1}{x_u} = \frac{x_1}{x_u}$$

Stąd wynika, że:

$$g'(x_1, x) = \frac{x_1}{x}$$

oraz

$$g(x_1, x) = x_1 \int \frac{dx}{x} + c = x_1 \ln x + C = x_1 \ln \frac{x}{x_1}.$$

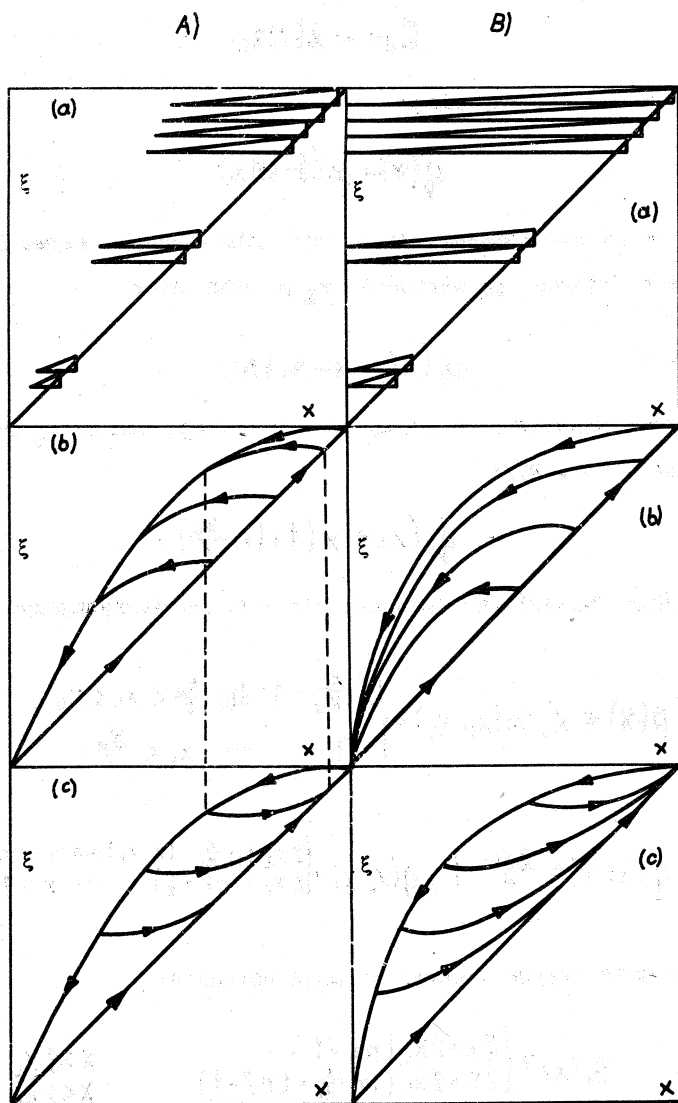


Рис. 9

Stałą całkowania otrzymujemy na podstawie faktu, że $g(x_1, x_1) = 0$:

$$C_1 = -x \ln x_1.$$

Z równania /III. 23/ mamy:

$$q_1(x) = x(1 - \ln x)$$

i na podstawie równania /III. 24/ zewnętrzna krzywa I rzędu dla x rosnących od wartości x_1 ma równanie:

$$p_1(x) = x - x_1 \ln x$$

natomiast wewnętrzna I rzędu dla x malejących od x_u ma postać /równanie III. 25/:

$$q_1(x) = x \left(1 + \ln \frac{x_u}{x}\right).$$

Prowadząc analogiczny rachunek dla ryc. 9a otrzymujemy:

$$p(x) = x, \quad h(x_u, x_1) = \begin{cases} 2 \frac{x_1}{x_u} - 1 & \text{dla } \frac{x_u}{2} < x_1 < x_u \\ 0 & \text{--- } x_1 < \frac{x_u}{2} \end{cases}$$

$$q'(x_1, x) = \frac{2x_1}{x} - 1, \quad q(x_1, x) = \begin{cases} 2x_1 \ln \frac{x}{x_1} - (x - x_1) & \text{dla } x_1 < x < 2x_1 \\ 2x_1 (\ln 2 - \frac{1}{2}) & \text{--- } x > 2x_1 \end{cases}$$

Odpowiednie krzywe wewnętrzne mają równania:

$$p_1(x) = \begin{cases} 2x - 2x_1 \ln x - 1 & x > 2x_1 \\ 2x - 2x_1 (\ln \frac{x}{x_1} - \ln 2 + 1) & x < 2x_1 \end{cases}$$

$$q_1(x) = 2x + 2x \ln \frac{x_1}{x} - x_u, \quad x > \frac{1}{2} x_u$$

Zgodnie z twierdzeniem 1 i 2, rodziny krzywych wewnętrznych q_1 i p_1 będą się łączyć w granicznych punktach pętli dla przypadku b/, natomiast w przypadku a/ krzywe q_1 i p_1 dla $x \in (x_1, x_2)$ będą łączyć się na krzywych brzegowych. Everett [6, 7] podaje następujące twierdzenia, z których trzy, twierdzenia 4, 6 i 7, jak również twierdzenie 1 i 2, były niezależnie sformułowane przez Smitha [17/].

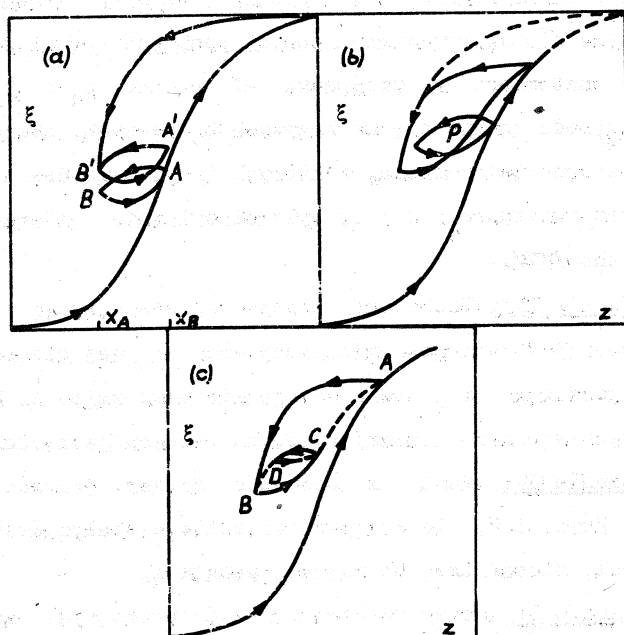
Twierdzenie III: Nachylenie /pochodna/ wewnętrznej krzywej dla danego x jest mniejsze niż nachylenie krzywej niższego rzędu dla tego samego x i tego samego kierunku zmian x . Nachylenie krzywych w punkcie zmiany kierunku procesu jest równe zeru.

Twierdzenie IV: Jeśli x oscyluje między wartościami x_A oraz x_B /ryc. 10/, to otrzymujemy pętlę o stałym kształcie i powierzchni, niezależnej od rzędnej punktu A.

Twierdzenie V: Przeprowadzenie układu przez cykl zamknięty nie wpływa na stan układu ani na jego przyszłe zachowanie się, /ryc. 10a/.

Twierdzenie VI: Każdy punkt P wewnątrz pętli histerezy może być osiągnięty na wiele sposobów przy rosnącym, jak też i przy malejącym x /ryc. 10b/. W punkcie tym określone są tylko statyczne własności makroskopowe, natomiast stan układu nie jest zupełnie określony - jego przyszłe zachowanie się zależy od sposobu osiągnięcia punktu P przez układ.

Twierdzenie VII: Jeżeli układ jest poddany oscylacji x o malejącej amplitudzie /ryc. 10c/, to po n -tej zmianie znaku dx /w punkcie D/ układ porusza się w stronę punktu C, w którym nastąpiła / $n-1$ / zmiana znaku dx , po przejściu przez punkt C - w kierunku / $n-3$ / zmiany znaku dx /punktu A/, itd.



Ryc. 10

Sprawdzenie teorii domenowej

Jeśli wykonujemy pomiary jakiejś ekstensywnej wielkości J , to funkcje p , q i h są wyrażone nie przy pomocy ξ , lecz J , której związek z ξ jest dany równaniem:

$$\frac{J}{N_0} = (1 - \xi) \bar{j}^I + \xi \bar{j}^{II} \quad \text{III. 28}$$

gdzie: N_0 - liczba moli w układzie,

$\bar{j}^I$, $\bar{j}^{II}$ - wielkości charakterystyczne dla stanów I i II
określone w rozdz. II.

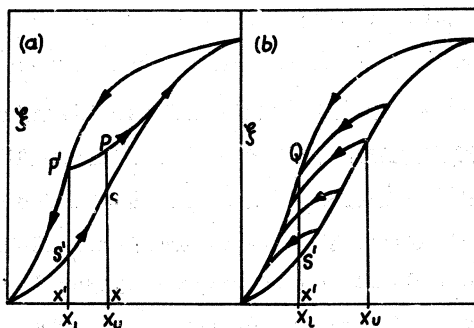
Wzdłuż głównej gałęzi pętli mamy:

$$p'(x) = \frac{d}{dx} \left(\frac{J}{N_0} \right)$$

$$q'(x) = \frac{d}{dx} \left(\frac{J}{N_0} \right)$$

III. 29

Funkcje p' i q' można więc otrzymać bezpośrednio z danych eksperymentalnych. Funkcja h może być określona w przybliżeniu w sposób podany w dalszej części pracy. Aby pokazać, jak należy analizować dane eksperymentalne przy pomocy funkcji g , rozważymy ryc. 11.



Ryc. 11

Równanie wewnętrznej krzywej I rzędu dla rosnących x /ryc. 11a/, uwzględniając równanie /III. 24/, jest:

$$p_1(x) = p(x) + q(x_l, a) - q(x_l, x) = PX \quad \text{III. 30}$$

dlatego

$$PS = p_1(x) - p(x) = q(x_1, a) - q(x_1, x) \quad \text{III. 31}$$

Ponadto w punkcie p' mamy:

$$p'S' = q(x_1, a) \quad \text{III. 32}$$

a ponieważ $g(x_1, x) = 0$, więc:

$$p'S' - PS = q(x_1, x). \quad \text{III. 33}$$

Funkcja rozkładu $q(x_1, x)$ uzyskana jest przez wykreślenie różnic $p'S' - PS$ jako funkcji x dla stałego x_1 . Nachylenie tej krzywej w dowolnym punkcie jest dane przez $g'(x_1, x)$. Można więc twierdzić, że znajomość krzywych brzegowych i rodziny krzywych wewnętrznych I rzędu dla rosnących x umożliwia wyliczenie funkcji $p(x)$ oraz $q(x_1, x)$. Gdy znane są te funkcje, to można dokładnie przewidzieć zachowanie się układu.

Podobnie badając rodzinę wewnętrznych krzywych I rzędu dla malejących x /ryc. 9b/, mamy z równania /III. 25/

$$q_1(x_1) = p(x_1) + q(x_1, x_u) = 0 \quad \text{III. 34}$$

a stąd:

$$QS = q_1(x_1) - p(x_1) = q(x_1, x_u).$$

Jeśli zbadamy przecięcie się rodziny krzywych q_1 z linią pionową wystawioną w punkcie x_1 i wyznaczmy wysokość QS' w funkcji x_u /tj. wartości, przy której krzywa q_1 łączy się z krzywą p_1 /, to powinno się otrzymać tę samą krzywą co w przypadku a/, tzn. $/P'S' - PS/$, która zaczyna się w x_1 . Jest to kryterium, że układ zachowuje się jak zespół domen niezależnych. Tak więc, mając jedną rodzinę krzywych wewnętrznych I rzędu, można wyliczyć drugą i vice versa.

TRÓJWYMIAROWE SPOSOBY SFORMUŁOWANIA MODELU DOMENOWEGO HISTEREZY

Podstawą do poprzednich rozważań zachowania się modelu domenowego było podzielenie wszystkich domen na grupy, których punkty x_{12} , odpowiadające przejściu ze stanu I do II, leżały w 12 kolejnych, małych przedziałach x . Potem badaliśmy grupę domen, dla których $x_{12} \in (x_u, x_u + dx_u)$ i liczyliśmy, jaka funkcja tych domen pozostanie w stanie II, gdy x jest zmniejszone od x_u do x_1 .

W literaturze można spotkać metody klasyfikacji domen za pomocą punktów w prostokątnym układzie współrzędnych związanych z x_{12} oraz x_{21} [3, 4, 8, 11, 16]. Ośiami współrzędnych mogą być dwie dowolne wielkości a i b związane z x_{12} i x_{21} równaniami, Enderby [3].

Everett i Néel [8, 11] proponują jako a i b po prostu x_{12} i x_{21} . Preisach [16] przy dyskusji zjawisk magnetycznych używa jako osi współrzędnych $\frac{1}{2}(x_{12} + x_{21})$ oraz $-\frac{1}{2}(x_{12} - x_{21})$.

Jeżeli domeny są klasyfikowane przy pomocy x_{12} i x_{21} , to będą się wszystkie znajdować w trójkącie OAB na ryc. 12, gdyż

$x_{12} > x_{21}$. Możemy nad tym trójkątem utworzyć taką powierzchnię, $\phi(x_{12}, x_{21})$ że $\phi(x_{12}, x_{21}) dx_{12} dx_{21}$ jest liczbą molekuł w domenach, które mają punkty niestabilności w prostokącie dx_{12}, dx_{21} w pobliżu (x_{12}, x_{21}) . Procesy zwiększania x są charakteryzowane przez fakt, gdy osiąga się wartość x_u , to wszystkie domeny, dla których $x_{12} < x_u$ będą w stanie II.

Liczba tych molekuł będzie równa objętości bryły pod powierzchnią ϕ . Na ryc. 12 bryła ta jest ponadto ograniczona trójkątem OAB oraz płaszczyznami prostopadłymi do płaszczyzny (x_{12}, x_{21}) . Proces zwiększania x będzie więc reprezentowany przez ruch linii równoległej do osi x_{21} w kierunku na prawo w płaszczyźnie (x_{12}, x_{21}) . Krzywa brzegowa $p(x)$ jest wtedy:

$$p(x_u) = \int_0^{x_u} \int_0^{x_u} \phi(x_{12}, x_{21}) dx_{12} dx_{21} \quad \text{IV. 1}$$

a jej pochodna, równa polu przekroju bryły płaszczyzną pionową przechodzącą przez CD, ma równanie:

$$p'(x_u) = \int_0^{x_u} \phi(x_u, x_{21}) dx_{21} \quad \text{IV. 2}$$

Gdy teraz x maleje do x_1 , to wszystkie domeny, dla których $x_{21} > x_1$ będą wracać do stanu I. Liczba molekuł, które przejdą do stanu I równa jest objętości bryły pod powierzchnią, z której podstawą jest trójkąt DEF /ryc. 12/.

Liczba molekuł pozostających w stanie II w domenach, dla których $x_1 < x_{12} < x_u$ równa jest objętości między powierzchnią ϕ a prostokątem FECD. Proces zmniejszania x może więc być reprezen-

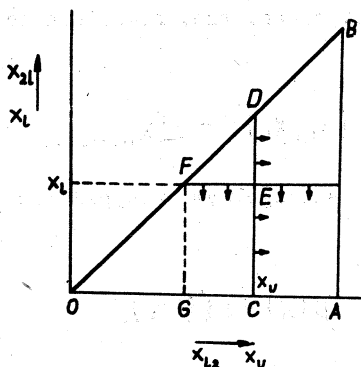
towany przez ruch linii równoległej do osi x_{12} w kierunku od góry do dołu ryc. 12. Mamy więc:

$$h(x_u, x_l) = g'(x_l, x_u) = \int_0^x \phi(x_u, x_{21}) dx_{21} \quad \text{IV. 3}$$

oraz

$$g(x_l, x_u) = \int_{x_l}^{x_u} g'(x_l, x_u) dx_u = \int_{x_l}^{x_u} \int_0^{x_l} \phi(x_{12}, x_{21}) dx_{12} dx_{21} \quad \text{IV. 4}$$

Podobnie można napisać wszystkie równania rozdziału III, całkując funkcję rozkładu po odpowiednich obszarach trójkąta OAB.



Ryc. 12

Najbardziej symetryczną postać przyjmują równania, gdy w procesach przy malejących x nie liczymy /jak dotychczas/ liczby domen pozostających w stanie II, a liczbę domen przeprowa-

dzonych z powrotem do stanu I. Końcowy stan układu po procesie $x = 0 \nearrow x_u \searrow x_l$ będzie reprezentowany przez różnicę między objętościami ograniczonymi od góry powierzchnią Φ z boków płaszczyznami prostopadłymi do płaszczyzny (x_{12}, x_{21}) a od dołu odpowiednio trójkątami ODC i FDE /ryc. 12/.

Wprowadźmy wielkość $\xi(x_l, x_u)$ równą objętości bryły między powierzchnią Φ a trójkątem FDE, którego przeciwprostokątna leży na OB między x_l a x_u :

$$\xi(x_l, x_u) = \int_{x_l}^{x_u} \int_{x_l}^{x_u} \Phi(x_{12}, x_{21}) dx_{21} dx_{12}. \quad \text{IV. 5}$$

Z założenia niezależności domen, tzn. niezależności Φ od czasu, możemy napisać:

$$\xi(x_l, x_u) = -\xi(x_u, x_l). \quad \text{IV. 6}$$

Funkcja $p(x)$ będzie szczególnym przypadkiem funkcji $\xi(x)$. Gdy $x_l = 0$:

$$p(x) = \xi(0, x). \quad \text{IV. 7}$$

Jeżeli przyjmiemy sposób Enderby'ego [3,4] zapisywania historii zmian polegający na tym, że przy oscylacjach x punkty zmiany znaku Δx z dodatniego na ujemny piszemy wyżej niż punkty zmiany przyrostu x z ujemnego na dodatni, to proces $x = 0 \nearrow x_u \searrow x_l \nearrow x$ zapiszemy:

$$\begin{pmatrix} x_u & x \\ 0 & x_u \end{pmatrix}.$$

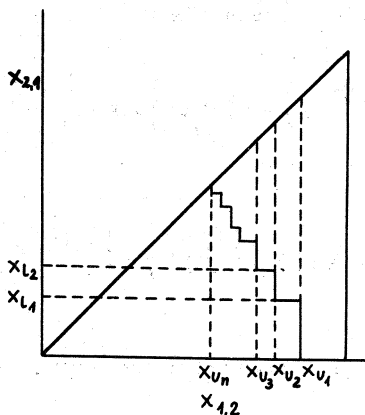
Krzywa wewnętrzna I rzędu dla malejących x ma równanie:

$$\xi(0^{x_u}_x) = \xi(0, x_u) - \xi(x, x_u) = \xi(0, x_u) + \xi(x_u, x). \quad \text{IV. 8}$$

Dowolny szereg oscylacji x o malejącej amplitudzie /ryc. 13/ opisany jest równaniem:

$$\begin{aligned} \xi\left(0 \begin{matrix} x_{u_1} & x_{u_2} & \dots & x_{u_n} \\ x_{l_1} & x_{l_2} & & \end{matrix}\right) &= \xi(0, x_{u_1}) + \xi(x_{u_1}, x_{l_1}) + \\ &+ \xi(x_{l_1}, x_{u_2}) + \xi(x_{u_2}, x_{l_2}) + \dots + \xi(x_{l_{n-1}}, x_{u_n}). \end{aligned} \quad \text{IV. 9}$$

Równania krzywych brzegowych i wewnętrznych I rzędu pokazanych na ryc. 14 można teraz napisać bardzo prosto.



Ryc. 13

Z ryc. 14 można wyliczyć równania krzywych brzegowych i wewnętrznych I rzędu przy pomocy aktualnie wprowadzonej funkcji $\xi(x_l, x_u)$.

1. Krzywa brzegowa przy rosnących x :

$$\xi(0, x) = p(x) = \xi(0, x) = AG \quad \text{IV. 10}$$

2. Krzywa brzegowa przy malejących x :

$$\xi(0^a x) = q(x) = \xi(0, a) + \xi(a, x), \quad \text{IV. 11}$$

gdzie:

$$\xi(x, a) = \xi(0, a) - \xi(0^a x) = DB$$

3. Krzywa wewnętrzna I rzędu dla malejących x :

$$\xi(0^{x_u} x) = \xi(0, x_u) + \xi(x_u, x), \quad \text{IV. 12}$$

gdzie:

$$\xi(x, x_u) = \xi(0, x_u) - \xi(0^{x_u} x) = FE$$

4. Krzywa wewnętrzna I rzędu dla rosnących x :

$$\xi(0^a x_l) = \xi(0, a) + \xi(a, x_l) + \xi(x_l, x) \quad \text{IV. 13}$$

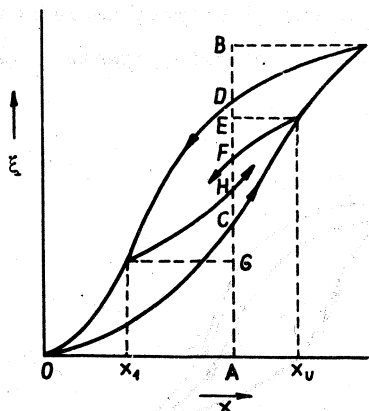
gdzie:

$$\xi(x_l, x) = \xi(0^a x_l) - [\xi(0, a) + \xi(a, x_l)] = GH$$

Everett, Enderby, Neel i Preisach przedyskutowali tę teorię głównie dla zjawisk magnetycznych. Ze względu na to, że zjawiska magnetyczne są szczególnie złożone w porównaniu z innymi zjawiskami wykazującymi histerezę, dyskusja ich jest bardzo szczegółowa. Enderby [4] rozszerza aparat magnetyczny modelu, dopuszczając możliwość oddziaływania sąsiednich domen na parametry badanej domeny.

Rozróżnia on dwa przypadki:

- 1/ badana domena oddziałuje tylko na jedną domenę sąsiadującą:
- 2/ na badaną domenę mają wpływ dwie sąsiadujące domeny.



Ryc. 14

Domeny są ułożone w ciągi, oddziaływanie może utrudniać lub ułatwiać przejście danej domeny między stanami.

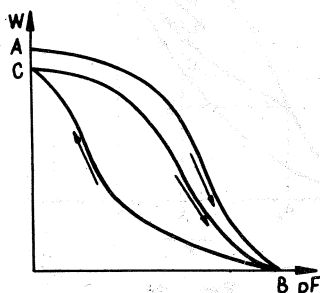
W innej pracy [3] autor ten rozważa ważność twierdzeń Everetta.

Twierdzenia 3 i 4 nie są zawsze słuszne i Enderby zmodyfikował je. Dla interesującego nas przypadku histerezy zjawisk wodnych dokładna dyskusja wspomnianych wyżej niuansów jest konieczna, co będzie pokazane w następnym rozdziale.

EKSPERYMENTALNA WERYFIKACJA TEORII DOMEN NIEZALEŻNYCH

Do opisu zjawiska histerezy: potencjał wody - wilgotność w glebie dobrym przybliżeniem jest model domen niezależnych, co wykazał Poulouvassilis [13, 14].

Gleba stanowi ciało porowate o określonej /ciągłej/ geometrii porów wypełnionych wodą. Zawartość porów możemy zmienić, a więc osuszać lub nawilżać glebę, stosując odpowiednie ssanie. Przy zwiększaniu ssania, zaczynając od pełnego nasycenia gleby wodą, do pewnej granicznej wartości $S_{\max}$ /ryc. 15/ otrzymujemy krzywą AB. Prowadząc proces w stronę przeciwną, zmniejszając ssanie od $S_{\max}$ do zera - zależność: wilgotność - ssanie opisuje krzywa BEC.

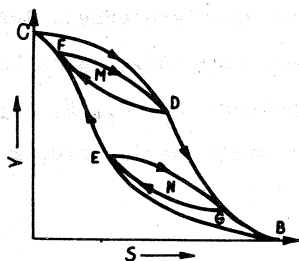


Ryc. 15

Różnica objętości AC, między początkową i końcową zawartością wody przy ssaniu 0, odpowiada ilości powietrza schwytanego podczas zasysania.

Jeśli po osiągnięciu punktu C zaczniemy zwiększać ssanie, a więc osuszać próbkę, to otrzymamy krzywą CDB i w czasie ponow-

nego nawilżania /zmniejszania ssania/ - krzywą BEC. Krzywe CDB są odtwarzalne w kolejnych cyklach i nazywa się je odpowiednio krzywymi brzegowymi osuszania i zwilżania. Powierzchnia przez nie zamknięte jest obszarem histerezy. Przez dowolne zwiększanie lub zmniejszanie zmiennej niezależnej możemy osiągnąć każdy punkt wewnątrz pętli histerezy. Otrzymujemy w ten sposób tzw. krzywe wewnętrzne.



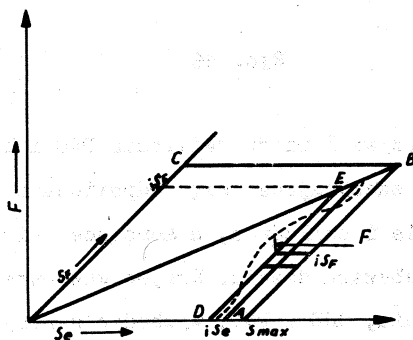
Ryc. 16

Na przykład - krzywa I rzędu zwilżania DFC i I rzędu osuszania EGB /ryc. 16/, zaczynające się odpowiednio od krzywych brzegowych osuszania i zwilżania, a kończące się w punktach eksperymentalnych obszaru ssania. Krzywe wewnętrzne II rzędu zwilżania i osuszania, GNE i FMD, wychodzą z krzywych wewnętrznych I rzędu osuszania i zwilżania. W analogiczny sposób można prowadzić proces dalej.

Analizę zjawiska histerezy właściwości wodnych gleby można przeprowadzić znając wielkość ssania i objętości wody, a więc wielkości bezpośrednio mierzone w eksperymencie.

Domena jest elementem glebowego układu kapilarno-porowatego. Opisują ją trzy parametry: objętość, ssanie, przy którym jest

napełniona wodą, i ssanie opróżniania podczas osuszania. Objętość wody, która wychodzi z gleby, gdy ssanie wzrasta od 0 do $S_{\max}$, i powraca do ciała, gdy zmniejszamy ssanie od $S_{\max}$ do 0, może być podzielona na elementy objętości. Każdy z elementów zachowuje swoją identyczność /parametry/ i każdy jest zupełnie określony przez parę małych zakresów ssania iS_e , $iS_e + dS_e$ oraz jS_f do $jS_f - dS_f$, gdzie pierwszy przedstawia zakres ssania, gdy element wychodzi z ciała, a drugi, gdy powraca do ciała. Element taki jest przykładem domeny niezależnej. Jeżeli określone są zakresy ssania dla różnych elementów, można każdy z nich przedstawić w układzie współrzędnych S_e, S_f, F , gdzie: S_e - ssanie przy suszeniu, S_f - ssanie przy nawilżaniu, F - funkcja rozkładu /ryc. 17/.



Рыс. 17

Dla żadnego elementu wartość j_{Sf} nie przewyższa wartości i_{Se} , wszystkie elementy leżą więc w trójkącie OAB. Na linii OB znajdują się elementy, które wychodzą i powracają do ciała przy tym samym ssaniu. Proces osuszania można scharakteryzować przez

ruch płaszczyzny prostopadłej do (S_e, S_f) i równoległej do S_f ,
 poruszającej się od lewej do prawej strony, natomiast proces
 zwilżania opisuje ruch płaszczyzny prostopadłej do (S_e, S_f) , a
 równoległej do S_e i poruszającej się od linii BC do osi S_e .
 Wybrany prostokąt $dS_e \times dS_f$ określa element wychodzący, gdy
 ssanie wzrasta od ${}_iS_e$ do ${}_iS_e + dS_e$ i który powraca, gdy ssanie
 maleje od ${}_jS_f$ do ${}_jS_f - dS_f$. Objętość tego elementu równa się
 $F_{ij} \times dS_e \times dS_f$, co jest także objętością pryzmy o podstawie
 prostokątnej $dS_e \times dS_f$. Funkcja $F(S_e, S_f)$ jest dodatnia w
 trójkącie OAB, natomiast jest zerem poza tym trójkątem. Łatwo
 widać, że zmiana objętości $\frac{\partial V}{\partial {}_iS_e}$ wychodzącej z wody dla danego
 ssania /nachylenie brzegowej krzywej osuszania w punkcie odpo-
 wiadającym danej wartości ssania ${}_iS_e/$ jest równa powierzchni
 przekroju wyciętego przez płaszczyznę prostopadłą do DE i
 równoległą do S_f :

$$\frac{\partial V}{\partial {}_iS_e} = \int_{{}_jS_f}^0 F({}_iS_e, S_f) dS_f \quad \text{v. 1}$$

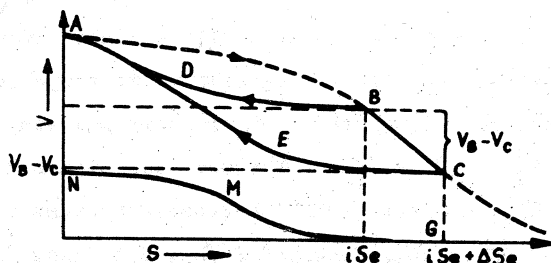
lub

$$F_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial {}_iS_e \partial {}_jS_f} \quad \text{v. 2}$$

Objętość $V_{{}_iS_e}$ zawarta nad trójkątem o podstawie ODE, która wy-
 chodzi z ciała, gdy ssanie wzrasta od zera do ${}_iS_e$ jest:

$$V_{{}_iS_e} = \int_0^{{}_iS_e} \int_0^{{}_jS_f} \frac{\partial^2 V}{\partial S_e \partial S_f} dS_e dS_f \quad \text{v. 3}$$

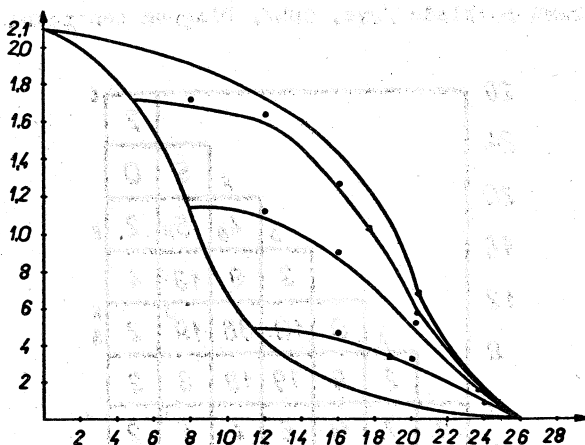
Elementarne objętości można wydzielić w sposób następujący
/ryc. 18/:



Ryc. 18a

Z dwóch punktów brzegowej krzywej osuszania B i C, odpowiadających wartościom ssania ${}_iS_e$ oraz ${}_iS_e + \Delta S_e$, prowadzimy krzywe zwilżania I rzędu: BDA i CFA. Każda z nich obrazuje, jak rozkładają się w porach objętości wody V_B oraz V_C podczas nawilżania ciała, otrzymane przy wzroście ssania odpowiednio od zera do ${}_iS_e$ i od zera do ${}_iS_e + \Delta S_e$. Odejmując krzywą BDA od krzywej CFA otrzymujemy krzywą GMN, pokazującą, jak objętość $V_B - V_C$ rozkłada się na różne pory, odpowiadające różnym przedziałom potencjału S_e . Całą objętość $V_B - V_C$ można podzielić na różne elementy, wszystkie wychodzące z ciała w przedziale S_e , a powracające do ciała - przy zmianie ssania do zera. Cały przedział ssania może być podzielony na równe interwały ΔS , wtedy wewnętrzne krzywe zwilżania I rzędu, wychodzące z końca każdego z przedziałów, podzielią objętość V na elementy o znanych parametrach: objętość, ciśnienia opróżniające i napełniające. Każdy z nich może być przedstawiony w trójwymiarowym układzie współrzędnych /ryc. 17/, jako pryzma o podstawie $dS_e \times dS_f$ i

Od strony doświadczalnej problem ten badał Poulovassilis /13/. Przy pierwszym odessaniu wody z ciała porowatego i nawilżaniu otrzymujemy krzywe brzegowe histerezy. Ponowne opróżnienie i nasycenie powtarzano kilka razy i zawsze otrzymano odtwarzalną pętlę histerezy. Następnie cały przedział ssania podzielono na przedziały 4 cm i z punktu odpowiadającemu końcowi każdego przedziału poprowadzono krzywe I rzędu zwilżania. Otrzymane krzywe bardzo dobrze zgadzają się z krzywymi przewidzianymi na drodze teoretycznej /ryc. 19/.



Ryc. 19

Teorię domen niezależnych Topp i Miller /18/ wykorzystali do opisu zjawisk histerezy właściwości wodnych materiału porowatego. W badaniach swoich uwzględnili oni dwa modele ciała porowatego: jeden zbudowany ze szklanych kulek jednakowego rozmiaru, drugi z kulek o mniejszych rozmiarach spieczonych w agregaty.

W obu modelach wolne przestwory wypełnione były czystą wodą i powietrzem. Dla takiego układu wyznaczono zależności, dające histerezę między wilgotnością - S , ssaniem - P i przewodnictwem hydraulicznym - K . Dla związków S , P oraz K , P , otrzymano histerezy o dużej powierzchni pętli, natomiast dla zależności S , K krzywe brzegowe leżące bardzo blisko siebie. Ogólnie mniejsze histerezy uzyskano dla próbek agregatowych niż dla monodispersyjnych, a nachylenie krzywych było odpowiednio mniej i bardziej strome.

Analizę teoretyczną otrzymanych wyników przeprowadzono na bazie teorii domeny niezależnej. W celu porównania zgodności stosowanej teorii z eksperymentem, autorzy, podobnie jak Poulou-vassilis, przewidywali na drodze teoretycznej krzywe wewnętrzne I rzędu zwilżania, wychodząc z krzywych wewnętrznych osuszania.

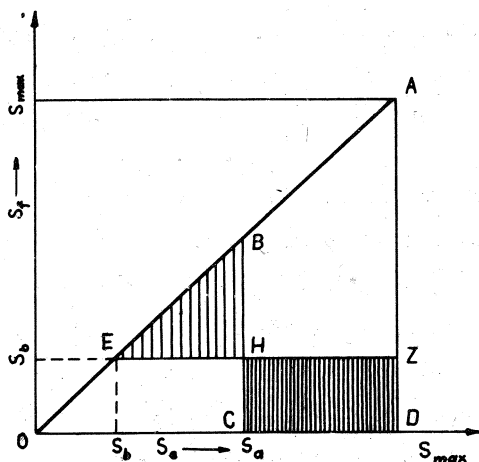
Zauważono, w odróżnieniu od Poulou-vassilisa, słabą zgodność wyników przewidywanych i otrzymanych eksperymentalnie. Główną przyczyną tak różnych wyników otrzymanych przez Toppa i Millera oraz Poulou-vassilisa był różny materiał użyty w doświadczeniu. Teoria domen niezależnych dobrze opisuje efekt histerezy dla materiału porowatego o szerokim rozkładzie rozmiarów porów. Natomiast przy dokładnym badaniu przepuszczalności autorzy zauważyli, że powierzchnia graniczna woda-powietrze przemieszcza się w wolnych przestworach skokowo. Przestrzenie między cząstkami stałymi opróżniają się jako pojedyncze całości. Daje to model opisany przez teorię domeny niezależnej.

Autorzy uważają jednak, że histereza zależności K , S , jest tak mała, iż nie należy wprowadzać teorii do jej opisu.

Dyskusję na temat stosowalności domen niezależnych do opisu

zjawisk histerezy związanych z przewodnictwem hydraulicznym podjął Poulouvassilis [14].

Ciało porowate o szerokim rozkładzie wielkości porów, jakim jest gleba, zawierająca stałą, określoną objętość wody może znajdować się w różnych stanach, z których każdy jest określony przez odrębny rozkład elementów wody w porach. Daną wilgotność można osiągnąć w różny sposób. Maksymalne różnice między stanami dla równej wilgotności występują dla dwóch brzegowych krzywych histerezy. Dwa takie stany pokazuje hipotetyczny diagram rozkładu /ryc. 20/.



Ryc. 20

Elementy wody możemy określić w charakteryzujących je współrzędnych S_e , S_f . Stan osuszania otrzymujemy zwiększając ssanie od 0 do S_a . Pozostała w porach woda o objętości V jest rozłożona zgodnie z powierzchnią ABCD. Odpowiednio stan zwilżania uzyskujemy zmniejszając ssanie od S_{max} do S_b , gdzie S_{max} jest wartoś-

cią ssania, przy której praktycznie nie można usunąć wody z ciała. Po przeprowadzeniu tego procesu powstała objętość wody w układzie reprezentuje powierzchnia AEZ, przy aktualnym założeniu, że $S_b < S_a$.

Obydwa stany posiadają wspólne elementy określone przez powierzchnię ABHZ. Odpowiada jej pewna objętość V' , gdzie $V' < V$. Są to elementy całkowitej objętości V , które nie są wspólne dla tych dwóch stanów i mają objętość $\Delta V = V - V'$. W stanie osuszania objętość ΔV jest rozłożona na powierzchni CDZH, a w stanie zwilżania - na powierzchni EHB. Objętość ΔV dla stanu osuszania wychodzi z ciała przy wzroście ssania od S_a do S_{max} , natomiast w przypadku nawilżania - przy zmianie ssania od S_b do S_a . Oznacza to, że objętość ΔV dla stanu zwilżania jest zawarta w porach o promieniach większych niż promienie porów zawierających tę samą objętość wody w przypadku osuszania. Prowadzi to do oczywistego wniosku, że dla tej samej wilgotności, większe przewodnictwo występuje w stanie zwilżania niż w stanie osuszania.

Pory charakteryzuje jednak nie tylko wielkość promieni, ale także ich przestrzenne współrzędne geometryczne. Zygzakowata droga strumienia wody też wpływa na wielkość przewodnictwa hydraulicznego. Pory nie są wypełnione jednakowo objętością wody dla stanów zwilżania i osuszania, można więc założyć że współrzędne geometryczne porów wypełnionych wodą w obu przypadkach nie są takie same. Ponieważ przepływ wody zachodzi przez pory wypełnione wodą, więc różnice ich geometrycznych współrzędnych muszą powodować różnice w drogach przepływu.

Możemy więc wnioskować, że histerezy wpływają na przewodnictwo hydrauliczne w dwojaki sposób:

1/ przez różne pory wypełnione tą samą objętością wody:

2/ przez różne współrzędne geometryczne tych porów.

Pierwszy z nich charakteryzuje zwiększenie przewodnictwa w stanie zwilżania w porównaniu ze stanami osuszania, przy tej samej wilgotności. Różnice drugiego rodzaju mogą dawać podobne lub przeciwne efekty i w zależności od tego może nawet zaistnieć równowaga między wpływem pierwszego i drugiego rodzaju, a także powodować obniżenie przewodnictwa w stanie zwilżania.

Eksperymentalnie sprawdził Poulovassilis [14] zależność wilgotność - przewodnictwo dla gleb piaszczystych.

Dla obydwu gleb przewodnictwo hydrauliczne dla stanów osuszania jest większe niż dla stanów zwilżania, a maksymalne różnice występują przy wilgotności, dla której ΔV stanowi znaczny procent całej objętości V . Jest to więc wniosek zupełnie inny niż otrzymany przez Nielsena i Bieggara oraz Toopa i Millera, którzy nie wykazali wpływu histerezy na przewodnictwo.

Dane eksperymetalne wskazują więc na wpływ histerezy na wielkość przewodnictwa, a wpływ ten oraz jego kierunek uzależniony jest od szczególnych właściwości ciała porowatego.

Dotychczasowe przykłady eksperymetalne zostały porównane z teorią przy założeniu, że domeny nie zmieniają swoich trzech parametrów: objętości i ciśnienia, przy których napęniają się oraz opróżniają. Poulovassilis i Childs [15] przedstawili wyniki doświadczeń wskazujące na zależność charakterystyk wodnych piasku przy nawilżaniu od wartości wilgotności, do której piasek był uprzednio osuszony. Wynika stąd, że powierzchnia określona równaniem $\sqrt{V}$. 2/ nie pozostaje stała i w szczególnych przypadkach należy uwzględnić poprawki do diagramu rozkładu

/ryc. 18b/, wynikające ze zmiany parametrów niektórych domen w trakcie trwania procesu.

W Zakładzie Agrofizyki PAN w Lublinie przeprowadzono badania właściwości wodnych gleby w zależności od jej zagęszczenia. Badania i opracowanie wyników przeprowadzono wykorzystując domenową teorię histerezy. Otrzymane dobrą zgodność danych eksperymentalnych z przewidywaniami teoretycznymi [19].

PIŚMIENNICTWO

1. Coleman B.D.: Thermodynamics of materials with memory, Arch. Rat. Mech. Anal., 1964, 17.
2. Duhem: Memories L'Acad. Belg. en 4^o, 1896, Mem. I, II, III, 54, 1898, Mem. IV, V, 56, 1902, Mem. VI, 62.
3. Enderby A.J.: The domain model of hysteresis: Trans.Faraday Soc., 1955, 51, 835.
4. Enderby A.J.: The domain model of hysteresis: 2 Trans.Faraday Soc., 1956, 2, 106.
5. Everett D.H., Whitton W.J.: A general approach to hysteresis: 1, Trans.Faraday Soc., 1952, 48, 749.
6. Everett D.H., Smith F.W.: A general approach to hysteresis: 2, Trans.Faraday Soc., 1954, 50, 187.
7. Everett D.H.: A general approach to hysteresis: 3, Trans.-Faraday Soc., 1954, 50, 1077.
8. Everett D.H.: A general approach to hysteresis: 4, 1955, 51, 1551.
9. Kaniowska J., Walczak R., A numerical interpretation of the analysis of the hysteresis phenomenon in the drying and

- wetting processes of soil. Polish Jour. of Soil Sci. 1974, 7, 63.
10. Katz, J. Phys. Chem. 1949, 53, 1166.
 11. Neel L.: Theorie des lais d'alimentation de Lord Rayleigh, Cah. de Pleyss., 1942-1943, 12; 1; 13; 19.
 12. Perzyna P.: Termodynamiczna teoria materialów o własnościach reologicznych, PWN, W-wa, 1966.
 13. Poulovassilis A.: Hysteresis of pore water, and application of the concept of independent domains, Soil Sci. 1962, 93, 405.
 14. Poulovassilis A.: The effect of hysteresis of pore-water on the hydraulic conductivity, Soil Sci., 1969, 20, 52.
 15. Poulovassilis A., Childs E.C.: The hysteresis of pore water: The non-independence of domains., Soil Sci., 1971, 112, 301.
 16. Preisach Z. Phys., 1935, 94, 277.
 17. Smith, Ph.D. Thesis /St. Andrews. 1952/.
 18. Topp G.C., Miller E.E.: Hysteretic Moisture Characteristics and Hydraulic Conductivities for Glass Bead Media, Soil. Sci. Soc. Amer. Proc., 1966, 30, 156.
 19. Walczak R.: The Effect of Soil Compaction on Water Bounding Energy, Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych /w druku/.

Spis treści

	str.
Wstęp.....	5
Domenowy model histerezy.....	6
Zmienne termodynamiczne określające stan układu a podstawowe założenia modelu domenowego .	10
Aparat matematyczny modelu domen niezależnych...	15
Dwa stany układu domen.....	15
Funkcje rozkładu domen dla dowolnych zmian zmiennej niezależnej.....	19
Wyliczenie funkcji rozkładu i ilościowe sprawdzenie teorii.....	25
Związek między kształtem funkcji roz- kładu a kształtem histerezy.....	25
Twierdzenie Everetta.....	28
Sprawdzenie teorii domenowej.....	32
Trójwymiarowe sposoby sformułowania modelu do- menowego histerezy.....	35
Eksperymentalna weryfikacja teorii domen nieza- leżnych.....	42
Piśmiennictwo.....	53

Dotychczas ukazały się następujące
numery Problemów Agrofizyki:

1. Jan Gliński, Witold Stępniewski - Zastosowanie chromatografii gazowej w badaniach gleboznawczych.
2. Piotr Kowalik - Podstawy teoretyczne pomiarów potencjału wody glebowej.
3. Jan Gliński, Jerzy Duliban - Potencjał oksydoredukcyjny w glebach.
4. Małgorzata Dąbek-Szreniawska - Mikrobiologiczne aspekty tworzenia się agregatów glebowych.
5. Bogusław Szot - Rozwój badań właściwości fizycznych materiałów rolniczych.
6. Ignacy Dechnik, Janusz Stawiński - Powierzchnia właściwa w badaniach fizykochemicznych i fizycznych właściwości gleb.
7. Adam Pukos, Ryszard Walczak - Podstawy teoretyczne badania właściwości mechanicznych gleb.
8. Bogusław Szot, Grażyna Kolemba - Metody oceny wylegania zbóż.
9. Janusz Haman, Bogusław Szot, Wanda Woźniak - Zagadnienie wymiany ciepła i masy w materiałach roślinnych.
10. Materiały seminarium poświęconego fizyce wody glebowej.
11. Henryk Czachor, Ryszard Walczak - Zamknięte źródła radioizotopowe w badaniach fizycznych właściwości gleb.
12. Zastosowanie analizy spektralnej w badaniach rolniczych. Praca zbiorowa 1974 r.

Problemy Agrofizyki można nabyć w Księgarni ORPAN - Pałac Kultury, 00-901 Warszawa.