

УДК 532.536

¹Б.Ж.АБДИКАРИМОВ, ²А.Д.АЛЕХИН, ²Е.Г.РУДНИКОВ

ВЗАИМОСВЯЗЬ ВЕЛИЧИН КРИТИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КРИВОЙ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ, ТЕПЛОЕМКОСТИ И КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ФУНКЦИИ

(Представлена академиком НАН РК В.К.Бишимбаевым)

Применен новый метод определения величин критических показателей, основанный на введении уравнения флюктуационной теории фазовых переходов малых параметров. Это дало возможность предложить новые соотношения между критическими показателями флюктуационной теории фазовых переходов; впервые определить величину критического показателя полевой зависимости теплоемкости вещества; уточнить величины критических показателей кривой сосуществования, корреляционной функции, температурной зависимости теплоемкости. Полученные результаты подтверждаются данными экспериментальных исследований вблизи критической точки.

Значительный в прошлом интерес к определению величин критических показателей флюктуационной теории фазовых переходов (ФТФП) [1] на данное время существенно уменьшился. Многочисленные экспериментальные и теоретические исследования критического состояния вещества позволили многократно определить их величины для большого количества веществ, в частности размерности $d=3$, которые относятся к одному классу универсальности с моделью Изинга [2-4]. Однако на данное время ни теоретически, ни экспериментально не определена величина критического показателя полевой зависимости теплоемкости α_μ ($C_v \sim \Delta\mu^{-\alpha_\mu}$

$= [(\mu - \mu_k)/\mu_k]^{-\alpha_\mu}$). Здесь μ_k – критическое значение химического потенциала вещества.

Нужно отметить также, что расчеты величин критических показателей [1] разнообразными теоретическими методами: расчеты трехмерной модели Изинга, метода ϵ -разложений, решения уравнений ренормализационной группы и другие [2,3] приводят к результатам, которые до некоторой степени, но не очень сильно, отличаются между собой. К сожалению, в этих расчетах не определены конкретные погрешности величин этих критических показателей [1]. Поэтому объективно нельзя отдать предпочтение тому или иному теоретическому методу.

Величины критических показателей, определенные экспериментально различными исследо-

вателями, также в некоторой степени отличны между собой [4-6] и от расчетов теории [2,3]. В пределах погрешностей эксперимента, которые значительно возрастают при подходе к критической точке, нельзя отдать предпочтение тем или иным конкретным величинам этих критических показателей.

Наиболее тщательно по данным экспериментальных исследований определен критический показатель β , определяющий форму кривой сосуществования жидкость-пара при приближении к критической температуре.

$$\Delta\rho = \frac{\rho - \rho_k}{\rho_k} = B_0 t^\beta = B_0 \left(\frac{T - T_k}{T_k} \right)^\beta \quad (1)$$

Здесь T_k , ρ_k – критические значения температуры и плотности. Впервые расчеты Гугегейма [2] показали, что величина критического показателя $\beta \approx 1/3$.

Расчеты показателя β по данным современных экспериментов позволили более точно определить величину этого критического показателя. Однако при этом выяснилось, что разные исследователи склоняются к разным значениям показателя β . Так, специалисты [4-6], исследующие кривую сосуществования пространственно однородных систем после их тщательного перемешивания, отстаивают значение $\beta < 1/3$ ($\beta = 0,32 \pm 0,33$).

Другая группа специалистов [7-9], исследующая вблизи КТ реальную пространственно нео-

днородную жидкостную систему без ее перемешивания (т.е. использующие явление гравитационного эффекта [10]), утверждают, что величина критического показателя $\beta > 1/3$ ($\beta \geq 0,34$).

Подобная ситуация прослеживается при сравнении величин критического показателя теплоемкости α_1 ($C_v \sim t^{-\alpha_1}$) различных авторов [4,5,6,11,12]. В этих работах значения α_1 изменяются значительно сильнее в пределах величин $\alpha_1 = 0,09 \div 0,12$. Полученные данные согласуются с результатами различных теоретических расчетов [2,3].

В связи с изложенным, целью данной работы было: на основе предложенного в [13] нового метода определения величин критических показателей рассчитать не определенную на данное время величину критического показателя полевой зависимости теплоемкости α_μ ($C_v \sim \Delta\mu^{-\alpha_\mu}$).

Кроме того, уточнить величины малых критических показателей ФТФП [1-3]: α_1 , η ($G_2(r) \sim 1/r^{1+\eta}$) и критического показателя кривой сосуществования β , проанализировать их величины с помощью известных соотношений ФТФП [1]. Погрешность теоретических расчетов величин критических показателей ФТФП [1-3] в предложенном методе [13] составляет величину, не большую 1%. Следует отметить, что эта погрешность меньше реальных погрешностей эксперимента [4-9] или теоретических расчетов [1-4] при определении величин критических показателей.

Суть метода состоит во введении в соотношения между критическими показателями ФТФП [1] малых параметров, которые могут быть представлены в виде

$$\begin{aligned} v_0 &= 2/3 - v << v; \xi_0 = \xi - 2/5 << \xi; \\ \beta_0 &= \beta - 1/3 << \beta; \\ \gamma_0 &= 4/3 - \gamma << \gamma; \delta_0 = 5 - \delta << \delta \end{aligned} \quad (2)$$

Результаты экспериментальных [4-9] и теоретических [2,3] исследований величин критических показателей позволяют построить неравенства (2) следующим образом

$$\delta_0 >> \gamma_0 > \alpha_1 > \alpha_\mu \approx \eta >> v_0 >> \xi_0 \approx \beta_0 \approx (3 \div 4) \cdot 10^{-3} \quad (3)$$

Предположение равенства параметров $\xi_0 \approx \beta_0$ благодаря малости их величин несущественно влияет на точность расчетов величин критичес-

ких показателей ФТФП [1]. (Реальные экспериментальные погрешности величин критических показателей такие же самые и даже значительно больше величин малых параметров $\xi_0 \approx \beta_0 \approx 3 \cdot 10^{-3}$). В то же время это предположение (3) на основе уравнений ФТФП [1] и (2) позволяет получить для 3-мерных систем ($d=3$) ряд новых соотношений между малыми критическими показателями α_1 , α_μ , η и малыми параметрами v_0 , ξ_0 , например:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 3 v_0; \eta = (25/2) \xi_0 + (25/4) \xi_0^2; \\ v_0 &= 19/3 \xi_0; \\ \alpha_\mu &= 9/5 v_0 + 27/10 v_0^2 \approx 34/3 \xi_0; \end{aligned} \quad (4)$$

Из этих соотношений непосредственно следует, что величина критического показателя теплоемкости α_μ несколько меньше величины критического показателя корреляционной функции η

$$\alpha_\mu \approx 34/3 \xi_0 < \eta \approx (25/2) \xi_0 \quad (5)$$

Используя (2) и (4) на основе уравнений ФТФП [1], можно определить два новых соотношения между критическими показателями радиуса корреляции, теплоемкости, корреляционной функции

$$v = \xi^{1/2} \quad (6)$$

$$\alpha_\mu = 3/4 (\alpha_\mu + \eta) \quad (7)$$

Справедливость равенства (6) [13] подтверждается величинами критических показателей радиуса корреляции $v = 0,626$ и $\xi = 0,4045$ [13], а также полученных экспериментально [14] и рассчитанных теоретически [2,3].

Исходя из соотношений (2) и (6), находим взаимосвязь между малыми параметрами v_0 и ξ_0

$$v_0 = 0,0342 - 0,8 \xi_0 \quad (8)$$

$$\xi_0 = 0,0428 - 1,25 v_0$$

Из (8) следует важный результат, что величина малого параметра v_0 должна удовлетворять неравенству $v_0 < 0,034$, т.е. величина критического показателя теплоемкости $\alpha_1 = 3v - 2 = 3v_0 < 0,1$.

Рассмотрим теперь известные соотношения ФТФП [1].

$$\beta = \frac{v}{\xi} \frac{1}{\delta} = \frac{v}{\xi} (3\xi - 1) \quad (9)$$

Тогда на основе (2) и (9) находим уравнение, которое определяет малый параметр $\beta_0 = 1/3 - \beta$.

$$\beta_0 = 1/3 - \beta = \frac{25}{6} \xi_0 - \frac{v_0}{2} \quad (10)$$

По всей видимости, знак малого параметра β_0 зависит от величин слагаемых $\frac{25}{6}\xi_0$ и $\frac{v_0}{2}$.

Если величина $\frac{25}{6}\xi_0 > \frac{v_0}{2}$, то $\beta_0 > 0$; если же

$\frac{25}{6}\xi_0 < \frac{v_0}{2}$, то $\beta_0 < 0$. Подставляя (8) в (10), получаем

$$\beta_0 = 0,178 - 4,7 v_0 \quad (11)$$

Используя неравенство $v_0 < 0,034$, из (11) следует вывод, что малый параметр $\beta_0 > 0$. Таким образом, величина критического показателя $\beta > 1/3$.

Перейдем теперь к количественному определению величины критического показателя кривой существования β (1). Для этого используем условие $\beta_0 \approx \xi_0$ и соотношение $v_0 = 19/3 \xi_0$. Тогда из (8) и (11) находим величины малых параметров $v_0 = 0,0295$, $\xi_0 = 0,0045$ и, наконец, $\beta_0 = 0,005 > 0$. Таким образом, величина критического показателя кривой существования (1) $\beta = 1/3 + 0,005 = 0,338$. Этот результат подтверждается данными экспериментов [7-9], где используется явление гравитационного эффекта. В то же время этот результат не согласуется с данными экспериментов [4-6], в которых вещества перед измерениями плотности $\Delta\rho(t)$ (1) тщательно перемешивалось, что выводило систему из состояния равновесия.

Используя полученные результаты для величин малых параметров: $v_0 = 0,0305$; $\xi_0 = 0,0045$; $\beta_0 = 0,05$, на основе (2), находим величины критических показателей температурной и полевой зависимостей теплоемкости ($C_v \sim t^{-\alpha_t}$, $C_v \sim \Delta\mu^{-\alpha_\mu}$) $\alpha_t = 3v_0 = 0,091$; $\alpha_\mu = 3\xi/v - 3\xi = 0,058$ и корреляционной функции $\eta = 2-3(\delta-1)/(\delta+1) = 5-5/\xi = (25/2)\xi_0 + (25/4)\xi_0^2 = 0,062$, радиуса корреляции $v = 0,638$, $\xi = 0,405$. Эти результаты подтверждают также справедливость предложенного в [13] уравнение (7).

Нужно подчеркнуть, что величина критического показателя полевой зависимости изохорной теплоемкости $\alpha_\mu = 0,058$ [13] определена впервые. По всей видимости, по своей величине она несколько меньше величины критического показателя корреляционной функции $\eta = 0,062$ ($\alpha_\mu \leq \eta$),

что подтверждает вывод, который следует из (5).

Полученные на основе [13] и (8), (11) результаты позволили впервые показать, что они удовлетворяют также известному соотношению между критическими показателями ФТФП [1]

$$\frac{\alpha_t}{\alpha_\mu} = \frac{v}{\xi} \quad (12)$$

Действительно, отношение $\alpha_t/\alpha_\mu = 1,57$, а $v/\xi = (2/3-0,034)/(2/5+0,045) = 1,574$.

Далее для сравнения проанализируем, соответствуют ли этому фундаментальному соотношению (12) величины малых критических показателей $\alpha_t = 0,07 \div 0,12$ ($\langle \alpha_t \rangle = 0,095$) и $\eta = 0,03 \div 0,04$ ($\langle \eta \rangle = 0,035$), рассчитанные на основе теоретических подходов [2,3] и экспериментальных данных [5,11,12].

К сожалению, на данное время теоретически [2,3] величина критического показателя α_μ не определена. Не определена она и экспериментально. Однако выше на основе (5) было уже показано, что $\alpha_\mu < \eta$. Тогда согласно [2,3] величина критического показателя α_μ должна удовлетворять неравенству $\langle \alpha_\mu \rangle < \langle \eta \rangle = 0,035$. А значит, и отношение α_t/α_μ должно удовлетворять неравенству $\langle \alpha_t \rangle / \langle \alpha_\mu \rangle > \langle \alpha_t \rangle / \langle \eta \rangle = 2,71$ ($\alpha_t/\alpha_\mu > v/\xi$). Как видим, величина этого отношения значительно превышает величину $v/\xi = 1,574$, полученную на основе [2,3], т.е. при этих величинах критических показателей $\langle \alpha_t \rangle$, $\langle \eta \rangle$ [2,3] соотношение (12) ФТФП [1] не выполняется. Из неравенства $\alpha_t/\alpha_\mu > v/\xi$ следует, что величина $\langle \alpha_t \rangle = 0,095$ – завышена, а $\langle \eta \rangle = 0,035$ – занижена.

В то же время расчеты величин критических показателей ФТФП [1], проведенные на основе нового метода [13], позволили получить следующие результаты.

1. Показано, что величина критического показателя кривой существования $\beta = 0,338 > 1/3$, что подтверждается результатами экспериментов [7-9], в которых явление гравитационного эффекта не устраняется тщательным перемешиванием вещества вблизи КТ.

2. Впервые определена величина критического показателя полевой зависимости теплоемкости вдоль направления критической изотермы $\alpha_\mu = 0,058$;

3. Сделаны уточнения величин малых критических показателей: теплоемкости $\alpha_t = 0,091$ и

корреляционной функции $\eta=0,062$ ($\alpha\mu < \eta$).

4. Полученные на основе уравнений ФТФП [1] величины критических показателей: $v = 0,638$, $\xi = 0,405$, $\alpha_t = 0,091$, $\alpha\mu = 0,058$ удовлетворяют фундаментальному соотношению ФТФП [1]: $\alpha_t/\alpha\mu = v/\xi$.

5. Впервые найдена прямая взаимосвязь между критическими показателями теплоемкости $\alpha_t = 3v_0 = 19\xi_0$, $\alpha\mu = 9/5v_0 = 34/3\xi_0$ и корреляционной функции $\eta = 25/2\xi_0$.

Из этих соотношений следует, что в случае $\eta=0$ ($\xi_0=0$) величины критических показателей α_t и $\alpha\mu$ также принимают нулевые значения ($\alpha_t=0$, $\alpha\mu=0$), т.е. при $\eta=0$ теплоемкость вещества

$$C_v \sim t^{-\alpha_t} \text{ и } C_v \sim \Delta\mu^{-\alpha\mu}, \text{ а также производная}$$

$d^2P/dt^2 \sim d^2/dt^2(t^{2-\alpha_t})$ [1] не имеет степенной расходимости в критической точке. Таким образом, предположение о нулевом значении критического показателя η ($\eta=0$) противоречит основным положением ФТФП [1] и свидетельствует о том, что применение вблизи КТ корреляционной функции Орнштейна-Цернике $G(r) \sim 1/r$ [15] может носить лишь качественный характер.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. - М.: Наука, 2-е изд., перераб. 1982. - 382 с.
2. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. Пер. с англ.-М.: Мир, 1973. - 419с.
3. Ма Ш. Современная теория критических явлений. Пер. с англ.-М.: Мир, 1980.-298 с.
4. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. - М.: Наука. -1987. - 271 с.
5. Анисимов М.А., Рабинович В.А., Сычев В.В. Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ. - М.: Энергоиздат, 1990. - 190 с.
- 6 Cheng Hongyuan, M.A. Anisimov, J.V. Sengers, Fluid Phase Equilibrium **128**, 67 (1997).
7. Артюховская Л.М., Шиманская Э.Т., Шиманский Ю.И. Исследование кривой сосуществования и изотермической сжимаемости бензола вблизи критической точки жидкость-пар // УФЖ -1970. - Т. 15, № 2. - С.1974-1981.
8. Артюховская Л.М. Исследование поведения некоторых термодинамических функций индивидуальных веществ вблизи критической точки жидкость-пар на основе измерений гравитационного эффекта: Дис... канд.физ.-мат.наук -

Киев, 1973. - 220 с.

9. Булавин Л.А. Критические явления в жидкостях. - Киев: "Киевский университет", 1997.-174 с.

10 Голик А.З., Шиманский Ю.И., Алёхин А.Д. и др. Исследование гравитационного эффекта вблизи критической точки индивидуальных веществ и растворов // В сб.: Уравнение состояния газов и жидкостей / К 100-летию уравнения Ван-дер-Ваальса / - М.: Наука, 1975. - С. 189-217.

11. Анисимов М.А., Берестов А.Т., Воронов В.П. и др. // ЖЭТФ. - 1979. - т. 76. - С. 1661.

12. Анисимов М.А., Воронель А.В., Оводовая Т.М. // ЖЭТФ. - 1971. - т. 61. - С. 1092.

13 Alekhin A.D. // Journal of Molecular Liquids. - 2005. - 120 - P. 43-45.

14 Алексин А.Д. Поведение радиуса корреляции в гравитационном поле // ЖЭТФ - 1977. - Т. 72, N 5.- С. 1880-1884.

15 Ландау Л.Д., Лифшиц Э.М. Статистическая физика.3-е изд., доп. - М.: Наука, 1976.-584 с.

Резюме

Жұмыста фазалық алмасудың флуктуациялық теориясы тендеуінде аз параметрлерді енгізуге негізделген сындық көрсеткіштердің шамасын анықтаудың жаңа әдісі қолданылады. Бұл фазалық алмасудың флуктуациялық теориясының сындық көрсеткіштері арасындағы жаңа қатынастарды: заттың жылу сыйымдылығының биіктікке байланыстылығының сындық көрсеткішін анықтауға; бірге жасау қысығы, корреляциялық функция және жылу сыйымдылығының температурага байланыстылығының сындық көрсеткіштерінің шамаларын нактылауға мүмкіндік береді. Бұл нәтижелер сындық нұкте манындағы тәжірибелік жолмен алынған мәліметтермен дәлелденген.

Summary

A new method of critical indices determinate based on small parameters introduction into the equation of fluctuation theory of phase transition have been presented in paper. It allow to proposed the new interrelations among the critical exponents of fluctuation theory of phase transition; to obtained for the first time the critical exponent of field dependence of heat capacity; to define more precisely the critical exponents of coexistence curve, correlation function and temperature dependence of heat capacity. Obtained results are corroborated by experimental studies near the critical point.

¹Кызылординский государственный университет имени Коркыт Ата, Кызылорда, Казахстан

²Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко

Поступила 10.08.09