

УДК 532.536

Б.Ж. АБДИКАРИМОВ

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ НЕОДНОРОДНЫХ ДВОЙНЫХ РАСТВОРОВ В МАЛЫХ ОГРАНИЧЕННЫХ СИСТЕМАХ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

На основе флуктуационной теории фазовых переходов и анализа экспериментальных данных гравитационного эффекта в макросистемах предложено уравнение состояния вещества и метод определения величин сдвига критических параметров в малых ограниченных системах вблизи критической точки. Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными поведения экстремумов теплоемкости двойного раствора 2,6 лутидин-вода вблизи критической температуры расслоения в малых ограниченных системах.

В настоящее время наряду с интенсивными исследованиями критического состояния вещества в макросистемах [1-4] актуальным является изучение свойств малых ограниченных систем, размер которых L близок к величине радиуса корреляции R_c вблизи критической точки (КТ). Для таких систем М. Фишером [5,6] предложены уравнения для R_c и термодинамического потенциала $\Phi_{\text{синг}}$ в виде

$$\begin{aligned} R_c &= L f_{R_c}(x, y) = L f_{R_c}(at^{1/\nu}, b\Delta\mu L^{1/\xi}) \\ \Phi_{\text{синг}} &= -L^{-d} f_{\Phi_{\text{синг}}}(x, y) = \\ &= -L^{-d} f_{\Phi_{\text{синг}}}(at^{1/\nu}, b\Delta\mu L^{1/\xi}) \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь f_{R_c} , $f_{\Phi_{\text{синг}}}$ – масштабные функции переменных x и y ; $t = (T - T_k(L))/T_k(L)$; $\Delta\mu = (\mu - \mu_k(L))/\mu_k(L)$; $T(L)$, $\mu_k(L)$ – критические значения температуры и химического потенциала малых ограниченных систем; ν и ξ – критические показатели радиуса корреляции [1]. В общем виде при $L \Rightarrow R_c$ вид функций f_{R_c} и $f_{\Phi_{\text{синг}}}$ – не определен. Лишь в случае $L \Rightarrow \infty$ уравнения (1) переходят в уравнения флуктуационной теории фазовых переходов (ФТФП) [1]. Для ограниченных систем ($L \Rightarrow R_c \sim t^{-\nu}$, $L \Rightarrow R_c \sim \Delta\mu^{-\xi}$) согласно (1) [5,6] следуют соотношения, $t \sim L^{-1/\nu}$ и $\Delta\mu \sim L^{-1/\xi}$, что должно привести к изменению критических параметров $T_k(L)$ и $\mu_k(L)$ таких ограниченных систем.

Экспериментальные исследования малых ограниченных систем вблизи КТ действительно обнаружили [7,8] сдвиги температур максимумов теплоемкости ограниченных систем относительно температуры максимума теплоемкости макросистемы.

Целью данной работы является определение уравнения состояния вещества в малых наносистемах и величин сдвига их критических параметров. Для этого использованы результаты многочисленных экспериментальных исследований макронеоднородных систем в гравитационном поле вблизи КТ, которые проводятся на кафедре молекулярной физики Киевского национального университета [9-13] имени Тараса Шевченко.

Эти исследования показали, что макронеоднородная система вблизи КТ в поле гравитации Земли состоит из непрерывного высотного распределения малых флуктуационных систем, размер которых $L = 2R_c$ изменяется в пределах ве-

личин $L = (10^2 - 10^4) \text{ Å}$ [9,10]. Индивидуальные характеристики этих малых систем вблизи КТ определяют и непременно влияют на разнообразные свойства макронеоднородной системы.

Рассмотрим краткий перечень обнаруженных особенностей поведения таких систем в поле гравитации Земли вблизи КТ.

1. В работах [9-13] впервые было показано, что действие поля гравитации Земли вблизи КТ приводит к появлению в жидкости внутреннего неоднородного поля $\Delta\mu(h) = (\mu - \mu_k)/\mu_k$, изменение которого по высоте z значительно превышает изменение гидростатического давле-

ния $h = \frac{\rho_k g z}{P_k}$ ($\Delta\mu(h) = (10 - 10^2)h$). Это изменение внутреннего поля зависит от критической температуры вещества ($\Delta\mu(h) \sim T_k^3$), т.е. от сил межмолекулярного взаимодействия. (Здесь $h = \rho_k g z / P_k$; ρ_k , P_k , μ_k – соответственно критические значения плотности, давления, химического

потенциала; z — высота, отсчитанная от уровня критической изохоры при $t>0$, g — ускорение земного тяготения).

Наличие этого неоднородного поля объясняется в [14] действием полей отдельных анизотропных флуктуаций [15,16]. Отсюда следует, что радиальное изменение внутреннего поля флуктуаций $\Delta\mu_\phi(r) \gg \Delta\mu(h) \gg h = \rho g z P^{-1}$.

2. На основе проведенных исследований гравитационного эффекта [9-13] впервые обнаружено, что при уменьшении высоты макросистемы L происходит увеличение критического поля

$$\Delta\mu(h) = (\Delta\mu(L) - \frac{\text{const}}{1-eL^{-1}}) - L^{-x}, x \approx \xi \approx 0.4.$$

Полученные результаты объяснены в [12] на основе ФТФП [1] и теории гравитационного эффекта [11].

Качественно такая же зависимость $\Delta\mu(L)$ для малых ограниченных систем следует из теоретических расчетов М. Фишера [5,6] (1)

$$(\Delta\mu_0(L) \sim L^{-\frac{1}{\xi}}, \xi = 0.4, \sqrt{\xi} = 2.5). \text{ Как видно, для}$$

малых систем зависимость поля $\Delta\mu_\phi(L)$ от L более сильная, чем для систем макроскопических.

3. В работах [17,18] впервые показано, что рассмотренные выше особенности поведения внутреннего поля неоднородного вещества вблизи КТ ($\Delta\mu(h) \gg h$, $\Delta\mu(h) \sim T_k^3$, $\Delta\mu(L) \sim L^{-\frac{1}{\xi}}$) приводят к неожиданной немонотонной температурной зависимости различных оптических, термодинамических, корреляционных характеристик неоднородного вещества в гравитационном поле: интенсивности рассеянного света $I(t) \sim \beta_T(t) \sim R_C(t)^{2-\eta}$, сжимаемости $\beta_T(t)$, радиуса корреляции $R_C(t)$ при постоянных полях $\Delta\mu(h) \neq 0$ (Рис. 1.). Максимальные значения этих характеристик неоднородного вещества соответствуют не критической температуре T_k , а температурам $T > T_k$ ($t > 0$). При увеличении поля $\Delta\mu(h)$ температуры максимумов t_m также увеличиваются.

Исходя из взаимосвязи $\Delta\mu(L) \sim L^{-\xi}$ [10,11], полученные данные (Рис. 1.) можно трактовать как немонотонные температурные зависимости сжимаемости, радиуса корреляции вещества в

камерах различного линейного размера L . Т.е., увеличению поля $\Delta\mu(h)$ соответствует уменьшение линейного размера системы. При этом, как видно из рис. 1., уменьшается сжимаемость, радиус корреляции системы и увеличивается температура t_m экстремумов этих характеристик вещества.

Экспериментально подобные немонотонные температурные зависимости были обнаружены позднее [7,8] при исследовании теплоемкости в малых ограниченных системах. Для примера на рис. 2. приведены немонотонные температурные зависимости теплоемкости в двойном растворе 2,6 лутидин-вода вблизи критической температуры расслоения. Как видно, при уменьшении размера системы увеличивается температура максимума t_m и уменьшается максимум теплоемкости. Такие же немонотонные температурные зависимости для теплоемкости наблюдаются и вблизи λ -перехода ⁴He в малых ограниченных системах [7]. Как видим, эти результаты качественно повторяют зависимости $\beta_T(t)$, $R_C(t)$, показанные на рис. 1. для макронеоднородных систем в поле гравитации Земли.

Таким образом, представленные выше экспериментальные данные однозначно свидетельствуют о прямой взаимосвязи свойств малых ограниченных систем [5-8] вблизи КТ со свойствами систем макроскопических, которые описываются масштабными уравнениями ФТФП [1-4]. Это сопоставление подтверждает выводы М. Фишера [5,6] о том, что масштабные уравнения (1) при $L \rightarrow \infty$ должны перейти в масштабные уравнения ФТФП. Тогда на основе [1,2] и [5,6] можно предложить следующие уравнения радиуса корреляции $R_C(t, \mu)$ и термодинамического потенциала $\Phi_{\text{синг}}(t, \mu)$ (1) вдоль трех предельных термодинамических направлений: критической изохоры $Z_1^* = \Delta\mu/t^{1/\xi} \ll 1$; границы раздела фаз $t < 0$, $Z_1^* = \Delta\mu/|t|^{1/\xi} \ll 1$; критической изотермы $Z_2^* = t/\Delta\mu^{1/\xi} \ll 1$

$$R_C^{-1} = (L f_{R_C})^{-1} = tv \left(\sum_{n=0}^{\infty} a_n Z_1^{*2n} \right),$$

$$\Phi_{\text{синг}} = L^{-d} f_{\Phi_{\text{синг}}} = C_0 t^{3v} \left(\sum_{n=0}^{\infty} a_n Z_1^{*2n} \right)^3;$$

$$R_C^{-1} = (L f_{R_C})^{-1} = |t|v \left(\sum_{n=0}^{\infty} b_n Z_1^{*n} \right),$$

$$\Phi_{\text{синг}} = L^{-d} f_{\Phi_{\text{синг}}} = C \int_0^{\infty} |t|^{3\nu} \left(\sum_{n=0}^{\infty} b_n Z_1^{*n} \right)^3 ; \quad (2)$$

$$R_c - 1 = (L f_{R_c}) - 1 = \Delta \mu_{\xi}^c \left(\sum_{n=0}^{\infty} d_n Z_2^{*n} \right) ,$$

$$\Phi_{\text{синг}} = L^{-d} f_{\Phi_{\text{синг}}} = C \int_0^{\infty} \Delta \mu_{\xi}^c \left(\sum_{n=0}^{\infty} d_n Z_2^{*n} \right)^3 .$$

При этом в уравнениях (2) при переходе от систем макроскопических ($L > 2R_c$) к малым, ограниченным ($L \approx 2R_c$) нужно последовательно учитывать и изменение зависимости химического потенциала $\Delta \mu(L)$ от линейного размера системы L . Так, если для систем макроскопических, согласно [10,11] $\Delta \mu \sim L^{-\zeta}$ ($\zeta \approx 0,4$), то для ограниченных, согласно М.Фишеру [5,6], эта зависимость значительно возрастает ($\Delta \mu \sim L^{-1/\xi}$, $1/\xi \approx 2,5 \gg \zeta \approx 0,4$).

Исходя из (2) можно найти термические и калорические уравнения состояния вещества в ограниченных системах: $\Delta p = d\Phi/d\mu$; $\beta_T = dp/d\mu = d^2\Phi/d\mu^2$; $\Delta s = d\Phi/dt$ и $C = ds/dt = d^2\Phi/dt^2$.

Анализ этих уравнений показывает, что как и в системах макроскопических [10,11], в малых ограниченных системах также должны наблюдаться немонотонные температурные зависимости $\beta_T(t)$, $R_c(t)$, теплоемкости $C_v(t)$ при постоянных значениях линейного размера L , что подтверждается экспериментально в работах [7,8] (рис. 2.). В связи с этим уравнения (2) были использованы для расчетов сдвигов критических температур в малых ограниченных системах $\delta t_k(L) = (T_k(\infty) - T_k(L)) / T_k(\infty) \sim L^{-\zeta}$.

Приравнивая радиусы корреляции малых ограниченных систем на критической изохоре ($t_1 > 0$) и границе раздела фаз ($t_1 < 0$) ($R_c(t_1 > 0) = R_c(t_1 < 0)$) на основе уравнения (2) приходим к соотношению

$$\left(\frac{b_1}{b_0} \frac{a_0}{a_1} \right) \frac{t_1^{2/\xi}}{|t_2|^{2/\xi}} = d_0^{-1/\xi} \left(\frac{L}{2} \right)^{-1/\xi} , \quad (3)$$

из которого находим величину сдвига критической температуры $\delta t_k(L)$:

$$\delta t_k(L) = \left(\frac{b_1}{b_0} \frac{a_0}{a_1} \right)^{-\nu/2} d_0^{-1/2\nu} a_0^{-1/2\nu} \left(\frac{L}{2} \right)^{-1/\nu} = A L^{-1/\nu} \quad (4)$$

и критического значения химического потенциала в малых ограниченных системах

$$\Delta \mu_{\xi}(L) = \left(\frac{d_1}{d_0} \frac{a_0}{a_1} A d^{1/\nu} a_0^{-2/\xi} \right)^{1/2} (L)^{-1/\xi} \quad (5)$$

Используя величины параметров a_0 , b_0 , d_0 [19,20] масштабных уравнений состояния (2), величина сдвига критической температуры (4) может быть представлена в виде

$$\delta t_k(L) \approx 0,8 \left(\frac{2a_0^{-1}}{L} \right)^{1/\nu} \quad (6)$$

В этом соотношении параметр $a_0^{-1} = r_0 = 5 \text{ \AA}^0$ [21,22] определяет амплитуду радиуса корреляции вещества вдоль направления критической изохоры. Рассчитанные по формуле (6) величины сдвигов критических температур были сопоставлены с результатами экспериментальных исследований теплоемкости раствора 2,6-лутидин-вода вдоль направления критической изохоры в малых ограниченных системах [8]. Эти данные представлены на рис. 2. Согласно этим данным, сдвиги температур максимумов теплоемкости в порах

размером $L_1 = 2500 \text{ \AA}^0$ и $L_2 = 1000 \text{ \AA}^0$ относительно температуры максимума теплоемкости макроскопического образца равны соответственно:

$\Delta T_1(L_1 = 2500 \text{ \AA}^0) \approx 0,07 \text{ K}$ и $\Delta T_2(L_2 = 1000 \text{ \AA}^0) \approx 0,3 \text{ K}$. Расчеты сдвигов критических температур ограниченных систем, проведенные по формуле (6), равны соответственно $\Delta T_{1k} = \delta t_k(L_1) \cdot T_k \approx 0,05 \text{ K}$ и $\Delta T_{2k} = \delta t_k(L_2) \cdot T_k \approx 0,2 \text{ K}$ ($T_k = 309 \text{ K}$).

Как видим, теоретические расчеты сдвига критических температур, проведенные в данной работе на основе уравнений (2) ФТФП [1,2] и М. Фишера [1] [5,6] по формуле (6) близки к результатам экспериментальных исследований [8]. Эта близость величин теоретических расчетов $\delta t_k(L)$ по формуле (6) к экспериментальным данным свидетельствует о том, что предложенные уравнения (2) ФТФП [1,2] могут быть с успехом использованы в малых наносистемах [5,6] вблизи КТ.

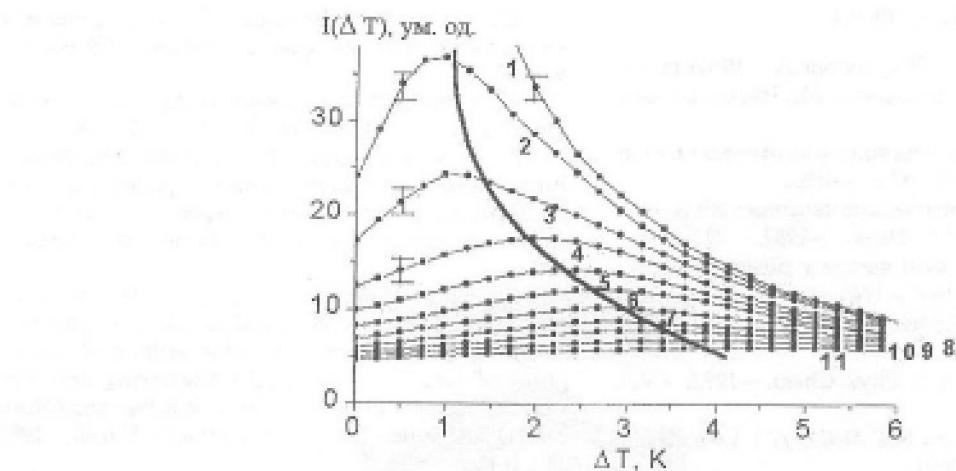


Рис. 1. Немонотонные температурные зависимости интенсивности рассеянного света $I(t) - \beta_r(t)$ и сжимаемости $\beta_r(t)$ неоднородного фреона-113 при постоянных полях $\Delta\mu(h) \neq 0$.

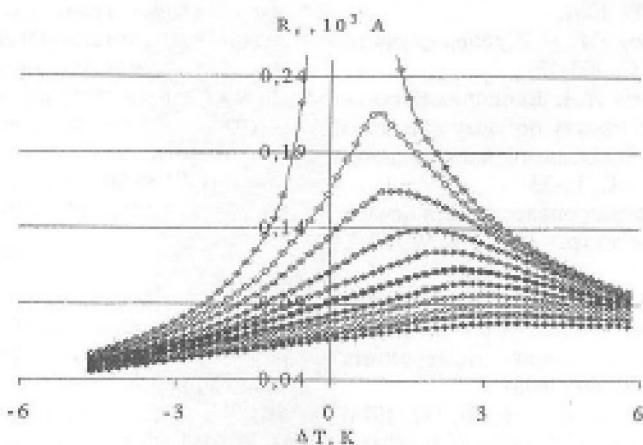


Рис. 2. Немонотонные температурные зависимости радиуса корреляции $R_c(t)$ неоднородного фреона-113 при постоянных полях $\Delta\mu(h) \neq 0$.

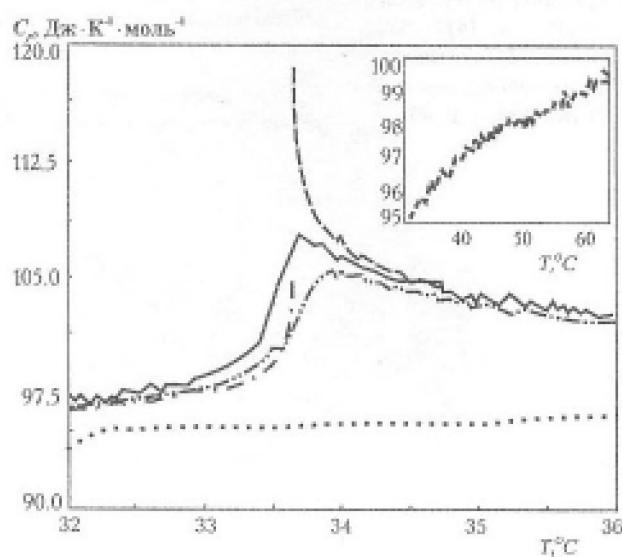


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости в малых ограниченных системах вблизи критической температуры расслоения двойного раствора 2,6-нитрофенол-вода [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. – М.: Наука, 2-е изл., перераб. 1982. – 382 с.
2. Стени Г. Фазовые переходы и критические явления. Пер. с англ.–М.: Мир, 1973. – 419с.
3. Алисиков М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. – М.: Наука. – 1987. – 271 с.
4. Булавін Л.А. Критичні явища у рідинах. – Київ: вид. центр “Квіт. ун-т”, 1997. – 174 с.
5. M.E. Fisher, M.N. Barber. // Phys. Rev. Lett. 1972. – 28 – 1516.
6. K. Binder // Annu. Rev. Phys. Chem. – 1992. – Vol. 43 – P. 33-59.
7. J.A. Lipa, M. Coleman D.A. Striker // J. Low. Temp. Phys. 124 (3-4) 443-460, 2001.
8. Воронов В.П., Бузейко В.М. // ЖЭТФ. – 1998. – Т. 113, № 3. – С. 1071.
9. Альохін О.Д., Булавін Л.А., Рудников С.Г. // УФЖ. 1996. – Т. 41, № 11-12. – 1059-1061.
10. Альохін О.Д., Рудников С.Г. // Журнал фізичних досліджень. 2004, Т.8, № 2, С. 103-121.
11. Альохін О.Д., Булавін Л.А. Експериментальні дослідження гравітаційного ефекту поблизу критичної точки. // Наукові записки Київського національного університету. 2004. – Т. 11. – С. 11-33.
12. Алексин А.Д. Критическая опалесценция неизотропных систем // Оптика и спектр. - 1985. - Т. 59, № 3.- С.
13. Алексин А.Д. Энергия флуктуаций вблизи критической точки. // УФЖ. – 1988. – Т. 33, № 1. – С. 152-155.
14. Алексин А.Д. Вестник Киевского университета. Серия физ.-мат. науки. 4, 357-360 (2003).
15. Андреев А.Ф. Письма в ЖЭТФ 19(12), 713 (1974).
16. Алексин А.Д. Письма в ЖЭТФ 34(3), 108 (1984).
17. Алексин А.Д., Крупский И.Л., Чапай А.В. Свойства вещества в точках экстремумов восприимчивости при постоянных полях в окрестности критического состояния // ЖЭТФ. – 1972. – Т. 63, вып. 4(10). – С. 1417-1420.
18. Альохін О.Д., Рудников С.Г. Властивості неоднорідної речовини в гравітаційному полі вздовж лінії екстремумів сприйнятливості // УФЖ. 1995. – Т. 40, № N 9. – С. 941-944.

19. Алексин А.Д., Цебенко А.В., Шиманский Ю.И. // Сборник Физика жидкого состояния 1979. Вып. 7, С. 97-102.

20. Алексин А.Д., Шиманский Ю.И. // Инж.-Физ. Журн. Известия вузов 1980 Т. 39. № 6. С. 1084-1089.

21. Голубовский Н.Ю. Исследование интегральной интенсивности молекулярного рассеяния света в бинарных жидких растворах в окрестности критической точки расслоения. Дис. канд. физ.-мат наук. Киев. 1970. 120 с.

22. A.D. Alekhin, S.G. Ostapchenko, D.B. Shvidka, D.I. Mal'areenko Spectral kinetic and correlation characteristics of inhomogeneous mixtures in the vicinity of the critical point of stratification. Light Scattering and Photon Correlation Spectroscopy. Edited by E.R.Pike and J.B.Abbiss NATO ASI Series 3. High Technology - Vol.40. - 1997. C. 441-461

Резюме

Фазалық алмасудың флуктуациялық теориясы мен макрорежүйедегі гравитациялық эффект күбілісінің тәжірибелік нәтижелерін саралай келе заттын күй тендеуі мен сыйындық нүктө манындағы шектелген аз жүйедегі сыйындық параметрлердің мысыу шамасын анықтау одісі үсынылған. Алынған шамалар шектелген аз жүйедегі сыйындық температура манындағы лутидин – су косласының жылу сыйымшылығы экстремумының тәжірибелік нәтижелерімен сейкес келеді.

Summary

This work is based on the fluctuation theory of the phase transition and the analysis of the experimental facts of the gravitation effect in the macro system. The equalization of substance's condition is offered and the method of defining the size of the shear's critical parameters in few restricted (limited) systems near the critical point. The results are coordinated with the experimental facts of extrema (behavior) conducted thermal heat capacity of twice solutions 2,6 luithdin- water near the critical temperature of exfoliation in few restricted (limited) systems.

Кошшардинский государственный
университет имени Карказы Ата

Поступила 17.03.09