

*А. Д. АЛЕХИН, Б. Ж. АБДИКАРИМОВ, Е. Г. РУДНИКОВ, Б. Т. ЕЛЕУСИНОВ*

## **ТЕПЛОЕМКОСТЬ НЕОДНОРОДНОГО ВЕЩЕСТВА В ГРАВИТАЦИОННОМ ПОЛЕ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ**

На основе флуктуационной теории фазовых переходов и теории гравитационного эффекта проведены исследования высотной и температурной зависимостей теплоемкости неоднородного вещества в поле гравитации Земли вблизи критической точки. Полученные результаты свидетельствуют о немонотонных полевых и температурных зависимостях теплоемкости пространственно неоднородного вещества, что подтверждается экспериментальными исследованиями теплоемкости в макро- и ограниченных системах в земных условиях и условиях микрографитации космического полета.

Ранее в серии работ [1-4] были представлены результаты экспериментальных исследований корреляционных и термодинамических свойств пространственно неоднородных систем в поле гравитации вблизи критической точки. В этих работах различными экспериментальными ме-

дами: молекулярного рассеяния света, рефрактометрическим, рассеяния медленных нейтронов – впервые показано, что высотное изменение внутреннего поля  $|\Delta U| \gg |\Delta \mu| = (\mu - \mu_k)/\mu_k$  в неоднородной системе в этих условиях значительно превышает высотное изменение гидростатического

$$\text{давления } h = \frac{\rho_k g \cdot z}{P_k} \quad (\Delta\mu(h) = (10 \div 10^2)h).$$

Здесь  $\rho_k, p_k, \mu_k$  – соответственно критические значения плотности, давления, химического потенциала;  $g$  – ускорение свободного падения;  $z$  – высота, отсчитанная от уровня критической изохоры.

В этих работах впервые обнаружено, что величина этого неоднородного внутреннего поля  $|\Delta U| = |\Delta\mu|$  зависит от: сил межмолекулярного взаимодействия и критической температуры вещества ( $\Delta U(T_k) = \Delta\mu(T_k) \sim T_k^3$ ), от линейного размера системы ( $\Delta U(L) = \Delta\mu(L) \sim \frac{\text{const}}{L + \alpha L} \sim L^{-\zeta}$ ), от средней плотности заполнения системы веществом ( $\Delta U(\bar{\rho}) = \Delta\mu(\bar{\rho})$ ). На основании этих неопровергнутых фактов условие равновесия неоднородных систем вблизи КТ во внешнем поле  $h$  необходимо представить в виде [4]

$$\Delta\mu(T_k, L, \bar{\rho}) = \Delta U(T_k, L, \bar{\rho}) \gg h. \quad (1)$$

Именно реальное наличие такого значительного высотного изменения внутреннего неоднородного поля  $\Delta\mu(T, L, \rho) \gg h$  приводит к неожиданной немонотонной температурной зависимости корреляционных и термодинамических свойств неоднородных жидкостей вблизи КТ. Так, в работах [4-6] впервые было показано, что действие такого неоднородного поля  $\Delta\mu(h) \gg h$  приводит также к немонотонной температурной зависимости интенсивности рассеянного света  $I(t) \sim \beta_r(t) - R_c(t) 2-\eta$ , сжимаемости  $\beta_T(t)$ , радиуса корреляции  $R_c(t)$  и флуктуационной части свободной энергии  $F_\phi(t) = C_\phi R_c - 3(t)$  [7] неоднородного вещества при постоянных полях  $\Delta\mu(h) \neq 0$ . При этом максимальные значения этих характеристик неоднородной системы соответствуют не критической температуре вещества  $T_k$ , а температурам  $T > T_k$ .

Исходя из представленных выше немонотонных температурных зависимостей корреляционных свойств неоднородного вещества во внешнем поле  $h$ , можно предположить, что аналогичная немонотонная температурная зависимость может характеризовать и такую калорическую характеристику вещества, как теплоемкость. В связи с этим целью данной работы является

исследование калорической характеристики сист-

емы – изохорной теплоемкости  $C_v = \frac{\partial^2}{\partial t^2} F_\phi(Z^*)$  неоднородного вещества в гравитационном поле вблизи КТ.

Ранее изучение теплоемкости неоднородного вещества в гравитационном поле было проведено в работе [8] на основе классической теории критических явлений [9].

При этом расчеты были проведены с использованием классического условия равновесия системы во внешнем поле  $|\Delta\mu| = |h|$ , которое, согласно Л. Д. Ландау [9], может быть использовано только вдали от КТ для несжимаемых жидкостей, без учета флуктуаций.

Возвращение к этому вопросу стимулировали современные интенсивные исследования теплоемкости как в макро-, так и в нанограниценных системах в земных условиях [10] и условиях микрографитации космического полета [11-14].

Для решения поставленной задачи на основе флуктуационной теории фазовых переходов (ФТФП) [7] был использован вид поверхности свободной энергии системы  $F_\phi(t, \Delta\mu(h)) = C_0 R_c^{-3}(t, \Delta\mu(h)) = C_0 t^{1/\zeta} [\Phi(Z_1^*)]^3$  в поле гравитации Земли [3, 4]. Здесь  $\Phi(Z_1^*)$  – масштабная функция масштабного параметра  $Z_1^* = \Delta\mu/t^{1/\zeta}$  ФТФП [7].

Исходя из вида масштабной функции вещества  $\Phi(Z_1^*)$  [7], в гравитационном поле были найдены уравнения теплоемкости  $C_v(t, h) = d^2 F / dt^2$  неоднородной жидкости вдоль трех предельных критических направлений – границы раздела фаз ( $Z_1^* \ll 1, t < 0$ ), критической изохоры ( $Z_1^* \ll 1, t > 0$ ), критической изотермы ( $Z_2^* \ll 1, t < 0$  и  $t > 0$ ). Асимптотические разложения масштабных функций  $\Phi(Z_i^*)$  [7] вдоль этих направлений соответственно имеют вид:

$$\begin{aligned} \Phi_1(Z_1^*) &= \left( \sum_{n=0}^{\infty} b_n (Z_1^*)^n \right)^3; \\ \Phi_1(Z_1^*) &= \left( \sum_{n=0}^{\infty} a_{2n} (Z_1^*)^{2n} \right)^3; \\ \Phi_2(Z_2^*) &= \left( \sum_{n=0}^{\infty} d_n (Z_2^*)^n \right)^3. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь  $-Z_1^* = (Z_2^*) = \Delta\mu/|t|^{1/\zeta}$  – масштабный параметр,  $t = (T - T_k)/T_k$ ,  $\Delta\mu(h) = (\mu - \mu_k)/\mu_k = d\mu/dh \cdot h \gg h$ .

Как было показано выше, величина химического потенциала  $\Delta\mu$  и производной  $d\mu/dh$ , согласно (2), зависит от критической температуры вещества, линейных размеров системы и средней плотности его заполнения  $\Delta\mu(T_c, L, \bar{\rho})$ .

Тогда на основе (2) теплоемкость неоднородного вещества в этих случаях имеет вид:

1)  $Z_1^* \ll 1, t < 0$

$$C_v(h, t) = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial t^2}\right)_\mu = C_0 b_0^2 |t|^{3v-2} 3(vb_0(3v-1) + b_1(\beta\delta - 3v)(\beta\delta - 3v + 1)\left(\frac{\Delta\mu}{|t|^{\beta\delta}}\right) + \dots) \quad (3)$$

2)  $Z_1^* \ll 1, t > 0$

$$C_v(h, t) = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial t^2}\right)_\mu = C_0 a_0^2 t^{3v-2} 3(va_0(3v-1) + a_2(3v-2\beta\delta)(3v-2\beta\delta-1)\left(\frac{\Delta\mu}{t^{\beta\delta}}\right)^2 + \dots) \quad (4)$$

3)  $Z_2^* \ll 1, t < 0$  и  $t > 0$

$$C_v(h, t) = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial t^2}\right)_\mu = C_0 \Delta\mu^{\frac{3v-2}{\beta\delta}} 6(d_0(d_2 d_0 + d_1^2) + d_1(6d_2 d_0 + d_1^2)\left(\frac{t}{\Delta\mu^{\frac{1}{\beta\delta}}}\right) + \dots) \quad (5)$$

Полученные результаты (3)-(5) приводят к следующим выводам о поведении теплоемкости неоднородной системы вблизи КТ.

1) в докритической области температур ( $t < 0$ ) согласно (3) и (5) при приближении к уровню границы раздела фаз  $z=0$  ( $\Delta\mu=0$ ) или к критической температуре ( $t=0$ ) величина теплоемкости неоднородного вещества монотонно увеличивается как в случае  $Z_1^* = \Delta\mu/t^{\beta\delta} \ll 1$ , так и в случае  $Z_2^* \ll 1$ ;

2) в отличие от температур  $t < 0$ , в закритической области температур ( $t > 0$ ) вблизи термодинамического направления  $Z_1^* = \Delta\mu/t^{\beta\delta} \ll 1$  при отдалении от уровня критической изохоры ( $\Delta\mu=d\mu/dh-h=0$ ,  $z=0$ ) теплоемкость неоднородного вещества не уменьшается, а наоборот, возрастает (в формуле (4) произведение  $(3v-2\beta\delta)(3v-2\beta\delta-1) > 0$ ). Однако, как видно из (5), вдоль термодинамического направления  $Z_2^* \ll 1$  при увеличении полевой переменной  $\Delta\mu=d\mu/dh-h$  теплоемкость неоднородного вещества

уменьшается. Таким образом, на закритических изотермах  $C_v(z, t)$  неоднородного вещества должна наблюдаться немонотонная полевая-высотная зависимость теплоемкости с максимумом не на уровне критической изохоры ( $\Delta\mu=0$ );

3) кроме того, согласно (4) и (5) при  $t>0$  на постоянных высотах  $z$  ( $\Delta\mu=\text{const}$ ) теплоемкость неоднородного вещества вблизи различных направлений  $Z_1^* \ll 1$  и  $Z_1^* \gg 1$  ведет себя различным образом. Так, при приближении к критической температуре  $t \rightarrow 0$  в случае  $Z_1^* \ll 1$   $C_v(z, t)$  возрастает при уменьшении  $t$ , а в случае  $Z_1^* \gg 1$ , теплоемкость  $C_v(z, t)$ , наоборот, уменьшается. Это приводит уже к немонотонной температурной зависимости изobar теплоемкости ( $\Delta\mu=\text{const}$ ) с максимумом в области температур  $t \neq 0$ . Лишь при  $z=0$  ( $\Delta\mu=0$ ) максимум теплоемкости соответствует критической температуре неоднородного вещества ( $t=0$ ).

Вывод о немонотонной температурной зависимости теплоемкости вещества с максимумами в закритической области температур подтверждается экспериментальными исследованиями температурных зависимостей камерах неоднородного аргона в гравитационном поле вблизи КТ в различной высоте [15], рис. 1. теплоемкости.

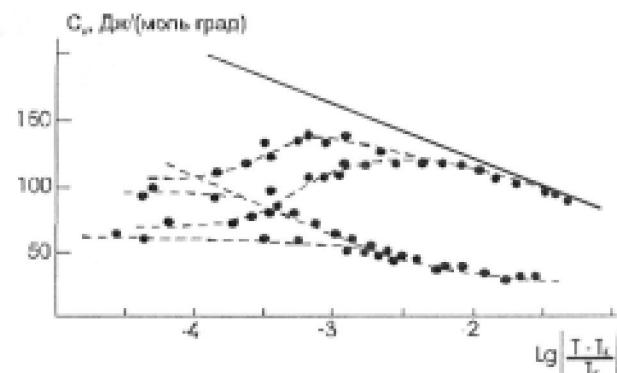
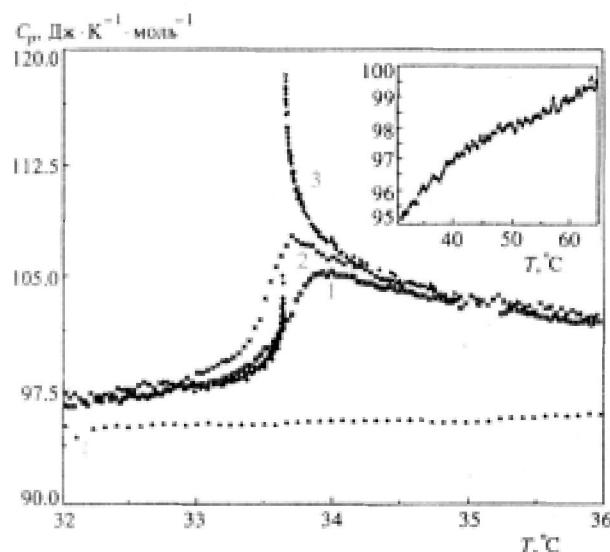


Рис. 1. Немонотонные температурные зависимости теплоемкости  $C_v(z, t)$

Такая же немонотонная температурная зависимость теплоемкости вещества следует из результатов исследований двойного раствора 2,6-лутидин-вода в малых порах при постоянных линейных размерах  $L$  этих пор вблизи критической температуры расслоения (рис. 2) [10].

[15] для неоднородного аргона при отсутствии перемешивания в камере высотой  $L=2$  см выше (1)  $T > T_c$  и ниже (2)  $T < T_c$ ; и в камере высотой  $L=8$  см выше (3)  $T > T_c$  и ниже (4)  $T < T_c$ ;



**Рис. 2.** Немонотонные температурные зависимости теплоемкости в малых ограниченных системах вблизи критической температуры расслоения двойного раствора 2,6-лутидин – тяжелая вода [10] размера:  
1 –  $L = 1000 \text{ \AA}$ ; 2 –  $L = 2500 \text{ \AA}$   
и макроскопического образца

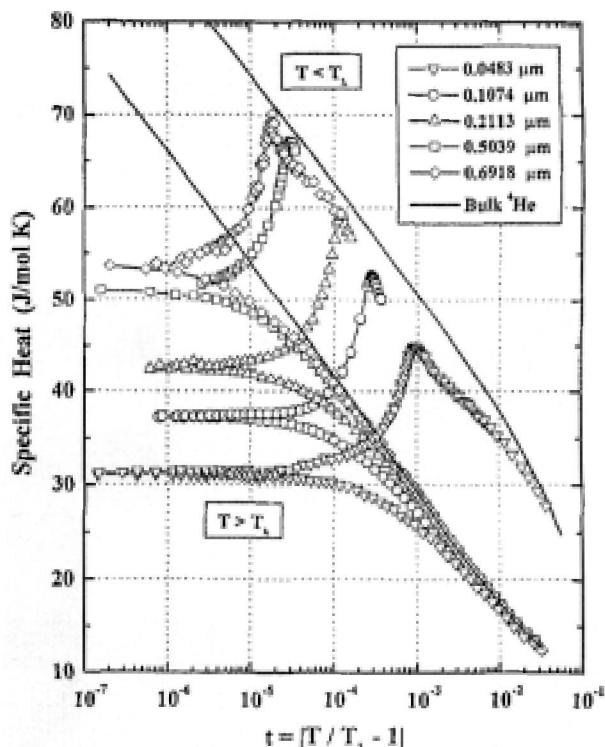
сплошными линиями показаны данные при перемешивании в калориметре высотой  $L=8 \text{ см}$ .

В этом случае, согласно работ М. Фишера [16], постоянному линейному размеру системы  $L$  соответствует постоянное поле  $\Delta\mu$  ( $\Delta\mu(L) \sim L^{-1/\xi}$ ,  $\xi=0,4$ ).

Исходя из проведенных нами теоретических расчетов  $C_v(\Delta z, t)$  (3)-(5), немонотонные температурные зависимости теплоемкости неоднородного вещества можно ожидать не только в земных условиях [10, 15] (рис. 1, 2), но и в условиях микрогравитации космического полета [11-14].

Экспериментальные исследования свойств жидкостей на околоземных орбитальных станциях [17, 18] свидетельствуют о значительной неоднородности вещества в этих условиях вблизи точек фазового перехода I и II рода. В работах [11-14] обнаружены также и немонотонные температурные зависимости теплоемкости вещества в наносистемах в условиях микрогравитации космического полета. Действительно, на рис. 3, в качестве примера, представлены немонотонные температурные зависимости теплоемкости  ${}^4\text{He}$  [11] при постоянных линейных размерах  $L$  системы.

Аналогичные немонотонные зависимости  $C_v(t)$  получены для  ${}^3\text{He}$  и растворов  ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$  [14].



**Рис. 3.** Зависимость аномалии теплоемкости для системы  ${}^4\text{He}$  от температуры [11]

В работах [12, 13] показано, что для этих ограниченных систем справедлива модель М. Фишера [16]. Тогда и для этих данных согласно [16], постоянный линейный размер системы  $L$  соответствует постоянному полю  $\Delta\mu$ : ( $\Delta\mu_\phi(L) \sim L^{-1/\xi}$ ).

Таким образом, на основе проведенных расчетов и полученных результатов (3)-(5) можно сделать вывод, что теплоемкость неоднородного вещества в поле гравитации Земли вблизи КТ имеет немонотонные температурную и полевую (высотную) зависимости в закритической области температур ( $t>0$ ) с максимумами на высотах  $h\neq 0$ . Лишь при  $t=0$ ,  $h=0$  максимальное значение температурных и высотных зависимостей теплоемкости соответствует критической точке.

Проведенные расчеты полностью подтверждаются экспериментальными исследованиями теплоемкости неоднородного вещества как в земных условиях, так и в условиях космоса, как в макросистемах, так и вnanoфлуктуационных системах вблизи КТ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Алексин А.Д. Сжимаемость вещества и гравитационный эффект вблизи критической точки // УФЖ. 1983. Т. 28, № 8. С. 1261–1263.
2. Алексин А.Д., Булавин Л.А., Рудников Е.Г. Гравитационный эффект и величина внутреннего неоднородного поля в веществе вблизи критической точки // УФЖ. 1996. Т. 41, № 11-12. С. 1059-1061.
3. Алексин А.Д., Рудников Е.Г. Гравитационный эффект в высокотемпературных жидкостях вблизи критической точки // Журнал физических исследований. 2004. Т. 8, № 2. С. 103-121.
4. Алексин А.Д., Дорош А.К., Рудников Е.Г. Критическое состояние вещества в поле гравитации Земли. Киев: Политехника, 2008. 404 с.
5. Алексин А.Д., Крупский Н.П., Чалый 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.
6. Алексин А.Д., Рудников Е.Г. Свойства неоднородного вещества в гравитационном поле вдоль линии экстремумов восприимчивости // УФЖ. 1995. Т. 40, № 9. С. 941-944.
7. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 2-е изд., перераб. 1982. 382 с.
8. Воронель А.В., Гиттерман М.Ш. Гидростатический эффект вблизи критической точки жидкости // ЖЭТФ. 1960. Т. 39, вып. 4(10). С. 1162-1164.
9. Ландау Л.Д., Лишиц Э.М. Статистическая физика. 3-е изд., доп. М.: Наука, 1976. 584 с.
10. Воронов В.П., Бугайко В.М. Экспериментальное исследование поведения теплоемкости в конечных системах в окрестности критической точки смешения // ЖЭТФ. 1998. Т. 113, № 3. С. 1071-1081.
11. Kimball M.O., Mehta S., Gasparini F.M. Specific Heat Near the Superfluid Transition of a 0,9869  $\mu\text{m}$   $^4\text{He}$  Film // Journal of Low Temperature Physics. 2000. V. 121, N 1/2. P. 29-51.
12. Mehta S., Kimball M.O., Gasparini F.M. Superfluid Transition of  $^4\text{He}$  for Two-Dimensional Crossover, Heat Capacity, and Finite-Size Scaling // Journal of Low Temperature Physics. 1999. V. 114, N 5/6. P. 467-521.
13. Diaz-Avila M., Kimball M.O., Gasparini F.M. Behavior of  $^4\text{He}$  Near  $T\lambda$  in Films of Infinite and Finite Lateral Extent // Journal of Low Temperature Physics. 2004. V. 134, N 1/2. P. 613-618.
14. Kimball M.O., Gasparini F.M. Critical Behavior and Scaling of Confined  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  Mixtures // Journal of Low Temperature Physics. 2002. V. 126, N 1/2. P. 103-108.
15. Новиков И.И. Избранные труды. М.: Физматлит, 2007. 318 с.
16. Fisher M.E., Barber M.N. Scaling Theory for Finite-Size Effects in the Critical Region // Phys. Rev. Lett. 1972. 28. P. 1516-1519.
17. Земсков В.С., Шульгина И.Л., Титков А.Н. Исследование кристаллов твердых растворов германий-кремний-сурьма, полученных в эксперименте «Универсальная печь» программы Союз-Аполлон // Физ. тверд. тела. 1979. Т. 21, вып. 4. С. 987-1000.
18. Straub J., Nitsche K. Isochoric heat capacity  $C_v$  at the critical point of  $\text{SF}_6$  under micro- and earth-gravity: Results of the german spacelab mission D1 // Fluid Phase. Equilibria. 1993. V. 88. P. 183-208.

## Резюме

Гравитациялық және фазалық алмасудың флуктуациялық теориялары негізінде сындық нүкте маңындағы жердің гравитациялық өрісінде біртекті емес заттардың жылу сыйымдылығының білктікке және температурага байланыстырылығы зерттелінген. Алынған нәтижелер бойынша біртекті емес заттардың жылу сыйымдылығының білктікке және температураға біркелкі емес байланыстырылығы анықталынған. Бұл мәліметтер жылу сыйымдылығының жер бетіндегі макро және шектелген жүйелер үшін, космос әлеміндегі микрогравитация жағдайындағы тәжірибелік зерттеулермен дәлелделінген.

## Summary

The field and temperature dependences of heat capacity of inhomogeneous substance under the Earth gravity near the critical temperature have been investigated in the work on the basis of fluctuation theory of phase transitions and gravity effect theory. Obtained results show that the field and temperature dependences of heat capacity are nonmonotonic. This result is confirmed by experimental studies of heat capacity for macro systems and confined systems both under Earth condition and under conditions of microgravity of space flight.

Кызылординский государственный  
им. Коркыт Ата

Поступила 19.09.09г.