

УДК 532.536

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

ТЕПЛОЕМКОСТЬ НАНОСИСТЕМ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

(Представлена академиком НАН РК В.К.Бишимбаевым)

На основе флюктуационной теории фазовых переходов в макро- иnano- системах были предложены уравнения теплоемкости наносистем вдоль предельных критических направлений: критической изохоры, критической изотермы, границы раздела фаз. Полученные уравнения согласуются с экспериментальными данными поведения теплоемкости раствора 2,6-лутидин-тяжелая вода в ограниченных наносистемах вблизи критической температуры расслоения.

В настоящее время в продолжение интенсивных исследований критического состояния вещества в макроскопических системах [1,2] значительную актуальность приобрело научное направление изучения малых ограниченных систем, размер которых L близок к величине радиуса корреляции R_c вблизи критической точки (КТ). Для таких систем М. Фишером [3,4] предложены уравнения для R_c и термодинамического потенциала $\Phi_{\text{синг}}$ в виде

$$R_c = L f_{R_c} (x, y) = L f_{R_c} (\alpha | \uparrow | L^{1/v}, b \Delta \mu L^{1/\xi}) \quad (1)$$

$$\Phi_{\text{синг}} = L^{-d} f_{\Phi_{\text{синг}}}$$

$$(x, y) = L^{-d} f_{\Phi_{\text{синг}}} (\alpha | \uparrow | L^{1/v}, b \Delta \mu L^{1/\xi}) \quad (2)$$

Здесь f_{R_c} и $f_{\Phi_{\text{синг}}}$ – масштабные функции переменных x и y ; $\uparrow = (T - T_k)/T_k$; $\Delta \mu = (\mu - \mu_k)/\mu_k$; T_k , μ_k – критические значения температуры и химического потенциала; v и ξ – критические показатели радиуса корреляции [1]. В общем случае

при $L \rightarrow R_c$ вид функций f_{R_c} , $f_{\Phi_{\text{синг}}}$ – не определенный. Но в случае $L \rightarrow \infty$ уравнения (1), (2) переходят к уравнениям флюктуационной теории фазовых переходов (ФТФП) [1]. Для ограниченных систем ($L \rightarrow R_c \sim |\uparrow|^{-v}$, $L \rightarrow R_c \sim \Delta \mu^{-\xi}$) исходя из (1) [3-4] находим, что $\Delta \mu \sim L^{-1/\xi}$ и $|\uparrow| \sim L^{-1/v}$.

Объективную информацию о свойствах вещества в этих малых ограниченных системах можно получить, изучая особенности поведения неоднородных макроскопических систем в гравитационном поле вблизи КТ. Дело в том, что именно такая неоднородная система состоит из непрерывного высотного распределения малых флу-

туационных систем, размер которых $L = 2R_c$ изменяется в пределах величин $L = (10^2 - 10^4) \text{ \AA}$. А индивидуальные характеристики этих малых ограниченных систем определяют и непременно влияют на свойства всей макроскопической системы.

Этот вывод подтверждается анализом свойств макро неоднородных систем в поле гравитации Земли и свойств наносистем вблизи КТ, проведенный в работах [5,6].

Исходя из подобного поведения систем макро-неоднородных и наносистем вблизи КТ на основе ФТФП [1,2] и [3,4], в работах [5,6] были предложены следующие уравнения радиуса корреляции $R_c(\uparrow, \mu)$ и термодинамического потенциала $F_{\text{синг}}$ наносистем: вдоль направления критической изохоры $Z_1^* = |\Delta \mu| / |\uparrow| v / \xi \ll 1$

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

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

вдоль направления границы раздела фаз $Z_1^* = \Delta \mu / |\uparrow| v / \xi \ll 1$, $\uparrow < 0$

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

$$F_{\text{синг}} = L^{-d} f_{\Phi_{\text{синг}}} = |\uparrow| 3v \left(\sum_{n=0}^{\infty} b_n Z_1^{*n} \right)^3; \quad (4)$$

вдоль направления критической изотермы $Z_2^* = \uparrow / \Delta \mu \xi / v \ll 1$

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

$$F_{\text{синг}} = L^{-d} f_{\Phi_{\text{синг}}} = |\Delta\mu|^3 \xi \left(\sum_{n=0}^{\infty} d_n Z_2^{*n} \right)^3 . \quad (5)$$

При этом в уравнениях (3)–(5) при переходе от систем макроскопических ($L \gg 2R_c$) к малым, ограниченных ($L \rightarrow 2R_c$) нужно постепенно учитывать и изменение зависимости химического потенциала $\Delta\mu(L)$ от линейного размера системы L . Так, если для систем макроскопических, согласно [6] $\Delta\mu \sim \text{const}/(1-\varepsilon L-1) \sim L - \xi$ ($\xi \approx 0,4$), то для ограниченных, согласно М.Фишеру [3,4], эта зависимость значительно возрастает ($\Delta\mu \sim L-1/\xi$, $|t| \sim L-1/v$).

Тогда на основе (3)–(5) можно найти термические и калорические уравнения состояния вещества в ограниченных системах: $\Delta\rho = d\Phi/d\mu$; $\beta_T = d\rho/d\mu = d^2\Phi/d\mu^2$; $\Delta s = d\Phi/dT$ и $C_v = ds/dT = d^2\Phi/dT^2$. В общем же случае уравнения состояния ограниченных систем ($L \geq 2R_c$) [3,4] можно представить с помощью уравнений параметрического скейлинга [7].

Исходя из вида масштабных функций f_{R_c} (3)–(5) можно констатировать, что в малых ограниченных системах ($L \rightarrow 2R_c$), как и в системах макроскопических ($L \gg 2R_c$), температурные производные (dR_c/dt) $\Delta\mu$ при постоянных полях $\Delta\mu$ в различных предельных случаях $Z_1^* \ll 1$ и $Z_1^* \gg 1$ ($Z_2^* \ll 1$) имеют разные знаки: $[dR_c(Z_1^* \ll 1)/dt]\Delta\mu < 0$ и $[dR_c(Z_1^* \gg 1)/dt]\Delta\mu > 0$. Т.е. температурная зависимость радиуса корреляции $R_c(t)$, сжимаемости $\beta_T(t) \sim R_c^2 - \eta$, как и систем макроскопических [5,6], являются немонотонными с максимумами в закритической области температур $t > 0$. На основе того, что в ограниченных системах $\Delta\mu \sim L-1/\xi$ [3,4], можно спрогнозировать, что такие же самые немонотонные зависимости $R_c(t)$ и $\beta_T(t)$ будут наблюдаться и при постоянных размерах L ограниченных систем. Т.е. эти зависимости в закритической области температур $t > 0$ будут иметь вид такой, как для систем макроскопических.

Для проверки вида предложенных уравнений (3)–(5) необходимо привлечь результаты экспериментальных исследований свойств наносистем вблизи КТ. На данное время наиболее интенсивно исследуется калорическая характеристика

наносистем – теплоемкость. Такие опыты проводятся как в земных условиях [8], так и в космосе [9,10]. Эти данные показаны на рис. 1–3.

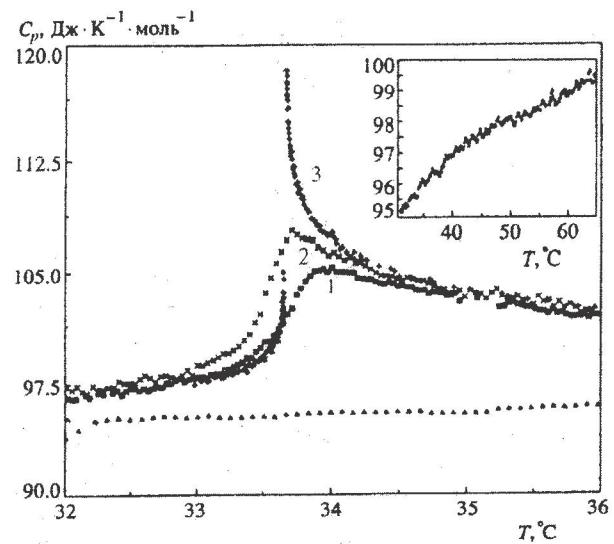


Рис. 1. Немонотонные температурные зависимости теплоемкости в земных условиях в малых ограниченных системах вблизи критической температуры расслоения двойного раствора 2,6-лутидин – тяжелая вода [8] размера:
1 – $L = 1000 \text{ \AA}$; 2 – $L = 2500 \text{ \AA}$
3 – макроскопического образца

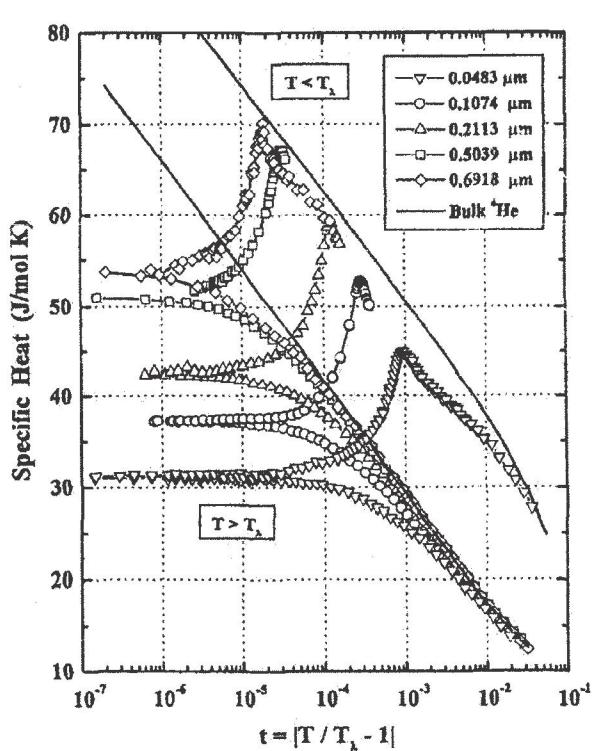


Рис. 2. Немонотонные температурные зависимости теплоемкости ${}^4\text{He}$ в космических условиях в малых ограниченных системах [9]

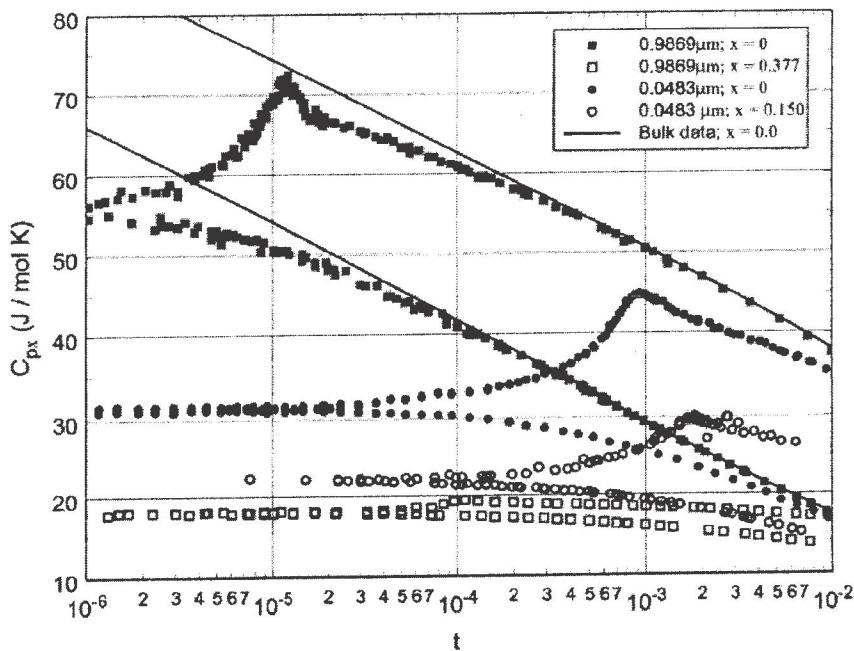


Рис. 3. Немонотонные температурные зависимости теплоемкости ^3He и $^{^3\text{He}\cdot 4\text{He}}$ в космических условиях в малых ограниченных системах [10]

Из этих данных следует немонотонная температурная зависимость теплоемкости наносистем при постоянных линейных размерах системы $L \sim \Delta\mu - \xi$. При увеличении линейных размеров системы L , что приводит к уменьшению химического потенциала $\Delta\mu$, теплоемкость системы увеличивается. Качественно такой самый результат следует из поведения сжимаемости неоднородных систем при постоянных значениях химического потенциала $\Delta\mu \sim h$ [5,6].

Для анализа этих данных в данной работе на основе уравнений (3)-(5) были предложены уравнения теплоемкости наносистем в критическом состоянии вдоль предельных критических направлений: критической изохоры, критической изотермы, границы раздела фаз, которые имеют вид

1) $Z^* << 1, t > 0$

$$C_v = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial t^2} \right)_\mu = 3C_0 a_0^2 t^{3v-2} ((3v-1)v a_0 + a_2 (3v-2\beta\delta)(3v-2\beta\delta-1) \left(\frac{\Delta\mu}{t^{\beta\delta}} \right)^2 + \dots) \quad (6)$$

2). $Z^* \gg 1, t < 0$ и $t > 0$

$$C_v = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial t^2} \right)_\mu = 6C_0 \Delta\mu^{\frac{3\xi - \frac{2}{\beta\delta}}{\beta\delta}} (d_2 d_0 + d_1^2) d_0 + d_1 (6d_2 d_0 + d_1^2) \left(\frac{t}{\Delta\mu^{\frac{1}{\beta\delta}}} \right) + \dots \quad (7)$$

3) $Z^* \ll 1, t < 0$

$$C_v = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial t^2} \right)_\mu = 3C_0 b_0^2 |t|^{3v-2} ((3v-1)v b_0 + b_1 (\beta\delta - 3v)(\beta\delta - 3v + 1) \left(\frac{\Delta\mu}{|t|^{\beta\delta}} \right) + \dots) \quad (8)$$

Здесь согласно (1), (2) $|\Delta\mu| \sim L^{-1/\xi}$ и $|t| \sim L^{-1/v}$.

Проанализируем полученные результаты на основе данных, показанных на рис. 1. Как видно из рис. 1, вблизи направления критической изохоры $Z^* \ll 1$ при постоянной высоте системы $L (L \sim \Delta\mu - \xi)$, при приближении к критической температуре ($t \rightarrow 0$) теплоемкость наносистем увеличивается ($C_v \sim t^{-\alpha_t}$, $\alpha_t = 2-3v$). При постоянной температуре $t = \text{const}$ увеличение размера наносистемы приводит к увеличению теплоемкости вещества.

Такая самая зависимость теплоемкости системы от линейного размера системы L и температуры t наблюдается и вблизи направления критической изотермы $Z^* \gg 1$. Т.е. при увеличении L C_v также увеличивается. Но в этом случае при приближении к критической температуре ($t \rightarrow 0$) C_v уменьшается. Тогда, исходя из (6), (7) в критической области температур ($t > 0$) температурная зависимость теплоемкости $C_v(t)$ имеет немонотонный характер.

По всей видимости, экспериментальные данные, приведенные на рис. 1, подтверждают вид уравнений $C_v(t, L)$ (6)-(8), полученных на основе ФТФП макро- [1] иnano- [3,4] систем вблизи КТ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. - М.: Наука, 2-е изд. - 1982. - 382 с.
2. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. - Москва, 1987. - 272 с.
3. M.E. Fisher, M.N. Barber. // Phys. Rev. Lett. 1972. - 28 - 1516.
4. K. Binder // Annu. Rev. Phys. Chem. - 1992. - Vol. 43 - P. 33-59.
5. Алексин А.Д., Булавин Л.А. Свойства нанофлуктуационных дисперсных систем вблизи критической точки. // Физика аэродисперсных систем. Одесса. - 2006. Вып. 43. С. 55-66.
6. Алексин А.Д. Взаимосвязь свойств макронеоднородных и нанофлуктуационных систем вблизи критической точки // Современные проблемы молекулярной физики. Сборник научных работ. Киевский университет 2006. С. 160-168

7. Schofield P. Parametric representation of the equation of state near a critical point // Phys. Rev. Lett.- (1969). V.22, N 12.(P.606.

8. Воронов В.П., Булейко В.М. // ЖЭТФ. - 1998. - Т. 113, № 3. - С. 1071.

9. S. Mehta, M.O. Kimball, F.M. Gasparini Superfluid Transition of ${}^4\text{He}$ for Two-Dimensional Crossover, Heat Capacity, and Finite-Size Scaling // J. Low. Temp. Phys. 114 (5-6) 467-521, 1999.

10. M.O. Kimball, F.M. Gasparini Critical Behavior and Scaling of Confined ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$ mixtures // J. Low. Temp. Phys. 126 (1-2) 103-108, 2002.

Резюме

Фазалық алмасудың флуктуациялық теориясы негізінде макро және наножүйелерде сындық шекті бағыттар бойынша (сындық изохора, сындық изотерма, фазалар бөлігі шекарасында) жылу сыйымдылығының тендеуі ұсынылады. Бұл тендеу сындық нүктө маңында шектелген наножүйедегі 2,6-лутидин - ауыр су қоспасы үшін алынған тәжірибелік нәтижелермен сәйкес келеді.

Summary

On the basis of the fluctuation theory of phase transitions and equations of macro- and nano- systems, the equations of heat capacity for nano-systems have been proposed along the limiting critical directions: critical isochore, critical isotherm, phase interphase. The obtained equations are in agree with the experimental data of the behavior of the heat capacity of the solution 2,6-lutidine- heavy water in the confined nano- systems near the critical consolute temperature.

¹Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

²Кызылординский государственный университет имени Коркыт Ата, Кызылорда, Казахстан

Поступила 10.08.09