

УДК 532.536

А. Д. АЛЕХИН, Б. Ж. АБДИКАРИМОВ, Л. А. БУЛАВИН, Е. Г. РУДНИКОВ

ВЛИЯНИЕ КОРРЕЛЯЦИЙ В СИСТЕМЕ И ЕЕ РАЗМЕРОВ НА ВЕЛИЧИНУ ГРАВИТАЦИОННОГО ЭФФЕКТА ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

На основе флуктуационной теории фазовых переходов, ренормгруппового подхода, учета корреляций в системе исследована величина гравитационного эффекта вблизи критической точки. Показано, что величина пространственной неоднородности вещества и градиент химического потенциала зависят от линейных размеров системы: при увеличении высоты образца с веществом гравитационный эффект не увеличивается, а уменьшается. Полученные результаты подтверждаются экспериментально.

Равновесная нанофлуктуационная жидкостная система вблизи критической точки (КТ) в гравитационном поле является пространственно неоднородной вдоль высоты [1]. Анализ и сопоставление гидростатических измерений $\Delta\rho^*(h, t)$ [1-4] с Р-В-Т данными $\Delta\rho^*(\Delta\mu^*, t)$ [5], проведенный в [6-8], показал их существенное количественное расхождение. Было показано, что при одинаковых температурах $t = (T - T_k)/T_k$ одинаковым значениям плотностей $\Delta\rho^*(\Delta\mu^*, t) = (\rho(\Delta\mu^*, t) - \rho_k)/\rho_k$ и $\Delta\rho^*(h, t) = (\rho(h, t) - \rho_k)/\rho_k$ соответствуют разные значения химического потенциала $\Delta\mu^* = (\mu - \mu_k)/\mu_k$ и поля $h = (\rho_k g \cdot \Delta z)/P_k$ ($\Delta\mu^* = (10 \div 10^2)h \gg h$, $d\mu/dh = 10 \div 10^2$). Здесь ρ_k , P_k , μ_k – критические значения плотности, давления, химического потенциала соответственно. Т.е. в неоднородной жидкости вблизи КТ под действием поля гравитации Земли возникает внутреннее поле ΔU , градиент которого $|dU/dh| = |\Delta\mu^*/dh| \gg 1$. Этот вывод нашел свое подтверждение при анализе в [8] многих первоначальных и современных данных по гравитационному эффекту, полученных оптическими и нейтронными методами, на основе модели газа флуктуаций [9].

Аналогичное поведение химического потенциала во внешнем гравитационном поле следует также из ренормгруппового подхода [10-12].

Действительно в флуктуационной области, согласно ренормгрупповому подходу (в Вильсоновском варианте [10,11]) при приближении к КТ

величина $\Delta\mu = (\mu - \mu_k)/\mu_k$, которая для критической точки играет роль переменной критического поля, перенормируется по закону:

$$\Delta\mu^* = \Delta\mu s^{(3-\eta)/2+1}, s \geq 1. \quad (1)$$

Это перенормирование возникает после последовательного выполнения двух операций, которые являются основными моментами в определении ренормализационной группы [12]. 1. Преобразование Каданова для гамильтониана системы и плотности распределения, которое понижает пространственное разрешение «спиновых переменных» σ от некоторого начального b к величине sb . Каждый новый “блочный спин” является средним z^3 “блочных спинов” до преобразования. 2. Масштабное преобразование, “сжатие” системы – сокращение ее размера в s раз. При этом размер блоков системы sb уменьшается до начальной величины b [12].

Перенормирование может проводиться до тех пор, пока размер подсистемы не достигает размера радиуса корреляции R_c ($r \approx R_c$) [10]. Для масштабов $r > R_c$ система уже рассматривается как газ отдельных кластеров флуктуаций или капель [11,12]. Величина параметра порядка $\Delta\rho$, который определяется экспериментально, относится именно к свойствам системы на масштабах $r \approx R_c$.

С (1) и неравенства [13]:

$$(3-\eta)/2+1 > 0. \quad (2)$$

следует [11], что при рассмотрении околоскритической системы, где определяющим является поведение не отдельных молекул, а их коллективное поведение в скоррелированном объеме

$v_c = 4/3 \cdot R_c^3$, перенормирование приводит всегда только к росту $\Delta\mu^*$. В то же время в эксперименте полевая переменная гидростатического давления h является внешней переменной и используется при изучении критического состояния вещества без любого перенормирования. Поэтому в отличие от условия $d\mu/dh = 1$ вдали от КТ, при подходе к критической области величина $d\mu^*/dh > 1$, т.е. она возрастает.

При приближении к КТ величина параметра порядка (безразмерное отклонение плотности от критического значения $\Delta\rho^* = (\rho - \rho_k)/\rho_k$), согласно [10, 11], перенормируется по закону:

$$\Delta\rho^* = \Delta\rho s^{(3+\eta)/2-1}, \quad s \geq 1. \quad (3)$$

Тогда, исходя из (3) и неравенства:

$$(3+\eta)/2-1 = ((3-\eta)/2+1)/\delta > 0, \quad (4)$$

следует [11], что при рассмотрении околокритической системы перенормирование приводит всегда только к росту $\Delta\rho^*$. Т.е., наличие крупномасштабных флуктуаций приводит к увеличению высотного изменения плотности $\Delta\rho^* > \Delta\rho$, сравнительно с классической теорией гравитационного эффекта $\Delta\rho(z)$, где выполняется равенство

$$d\mu^*/dh = (dp/dh)/(dp/d\mu) = 1.$$

Исходя из гипотезы изоморфизма критических явлений [14], при переходе от индивидуальных жидкостей к двойным растворам вблизи критических точек необходимо перейти к изоморфным переменным $\Delta\mu^* \Rightarrow \Delta\mu^{*f}$, $\Delta\rho^* \Rightarrow \Delta\eta^*$. Выбирая как параметр порядка концентрацию раствора $\Delta\eta^* = \Delta x^*$, для упорядочивающего поля (термодинамически сопряженного параметру порядка) необходимо выбрать разность химических потенциалов $\Delta\mu^{*f} = (\mu_1 - \mu_{1k})/\mu_{1k} - (\mu_2 - \mu_{2k})/\mu_{2k}$. Соответствующую полевую переменную обозначим через h^f .

Тогда формулы (1) и (2) могут быть использованы и для двойных растворов заменой переменных: $\Delta\rho^* \Rightarrow \Delta x^*$ и $\Delta\mu^* \Rightarrow \Delta\mu^{*f}$. Исходя из этого, можно сделать вывод, что для производной

$d\mu^{*f}/dh^f$ также является справедливым неравенство $d\mu^{*f}/dh^f > 1$.

Этот теоретический вывод подтверждается экспериментальными данными для двойных растворов вблизи критических точек жидкость-пар [15] и жидкость-жидкость [16].

На основе экспериментальных данных по гравитационному эффекту [1-8] в работах [17, 18] впервые предложен флуктуационный механизм образования внутреннего неоднородного поля $|\Delta U| = |\Delta\mu^*|$ под действием поля гравитации Земли. Это поле связано с высотным распределением флуктуационной части свободной энергии системы $F_\Phi = C_0 R_c^{-3}$ и химического потенциала $\Delta\mu_\Phi^*(h) = dF_\Phi(h)/d\rho \gg h$.

Исходя из флуктуационного механизма пространственной неоднородности вещества в работах [18-20] на базе флуктуационной теории фазовых переходов [13] и теории гравитационного эффекта [8] было показано, что вдоль направления критической изохоры градиент внутреннего поля $d\mu^*/dh$ имеет вид:

$$|d\mu/dh|(L) = 2 \frac{Q^*}{1 - 6eL^{*-1}}. \quad (5)$$

Здесь $Q^* = Q/\rho g$ – сила сопротивления среды, направленная против перемещения центра масс неоднородной системы при стремлении ее к состоянию равновесия, $L^* = (\rho_k g \cdot L)/P_k$, e – константа, что связанная с работой образования внутреннего неоднородного поля флуктуаций в системе. В работах [17-18] показано, что сила Q^* зависит от критической температуры вещества, т.е. от сил межмолекулярного взаимодействия ($Q^* \sim d\mu/dh \sim 1 + \alpha T_k^3$).

Из этого соотношения следует вывод, что при увеличении высоты системы L величина производной $d\mu^*/dh$ для однокомпонентных жидкостей и двойных растворов уменьшается.

В работах [21, 22] исследовалось влияние корреляций флуктуаций на величину гравитационного эффекта вблизи КТ в системах различной

высоты. В этих работах высказывается точка зрения, что величина гравитационного эффекта $\Delta\rho(h)$

$$\Delta\rho(h) = \Delta\rho_{loc}(h) + \Delta\rho_{cor}(h) \quad (6)$$

состоит из локальной части параметра порядка $\Delta\rho_{loc}(h)$, которая описывается уравнением гравитационного эффекта [8], а также вклада в гравитационный эффект от корреляций флуктуаций в системе $\Delta\rho_{cor}(h)$.

$$\begin{aligned} \Delta\rho(h) / \Delta\rho_{loc}(h) &= [1 + \Delta\rho_{cor}(h) / \Delta\rho_{loc}(h)] = \\ &= 1 - \rho_k g / P_k [(L + R_c) sh(z/R_c) - \\ &- z \cdot ch(z/R_c)] \exp(-L/R_c) < 1. \end{aligned} \quad (7)$$

При этом полагалось, что основной причиной пространственной неоднородности вещества является изменение с высотой гидростатического давления $h = \rho_k g z / P_k$. Здесь L – полная высота столбика вещества в камере.

Как видно, на основе (6) и (7) может быть сделан ряд выводов:

1. Наличие корреляций в системе приводит к уменьшению величины гравитационного эффекта, то есть к уменьшению производной $d\mu^*/dh$.

2. В то же время из (7) следует, что при увеличении размеров системы L величина гравитационного эффекта $\Delta\rho(h)$, а значит и производная $d\mu^*/dh$, также возрастают.

Эти выводы противоположны представленным выше теоретическим результатам, полученным на основе флуктуационной теории фазовых переходов [13], теории гравитационного эффекта [8], в рамках ренормгруппового подхода [10-12].

В данной работе, по аналогии с [21, 22], мы также провели расчеты величины гравитационного эффекта $\Delta\rho(h)$ с учетом корреляций в системе. Однако в отличие от [21, 22], согласно [6-8] использован вывод, что причиной пространственной неоднородности жидкости вблизи критической точки является не поле гравитации Земли h , а высотное изменение флуктуационной части химического потенциала $|\Delta\mu_\phi^*(h)| = d\mu^*/dh \cdot h = |dF_\phi(h)/dp| \neq h$ [8]. Кроме того, исходя из условия равновесия системы во внешнем гравитационном поле $\Delta\mu^* \sim -h$ [23], учитывалось, что производная $d\rho/d\mu^* \sim (-dp/dh)$.

Знак производной $d\rho/d\mu^* > 0$ определяется условием термодинамической устойчивости системы и является следствием второго начала термодинамики [23].

Тогда, вместо соотношений (6) и (7), мы получили, что

$$\begin{aligned} \Delta\rho(h) / \Delta\rho_{loc}(h) &= [1 + \Delta\rho_{cor}(h) / \Delta\rho_{loc}(h)] = \\ &= 1 + \rho_k g / P_k [(L + R_c) sh(z/R_c) - \\ &- z \cdot ch(z/R_c)] \exp(-L/R_c) > 1. \end{aligned} \quad (8)$$

Знак вклада корреляций флуктуаций $\Delta\rho_{cor}(h)$ в общую величину гравитационного эффекта $\Delta\rho(h)$ определяется знаком производной $d\rho/d\mu^* > 0$.

Тогда из соотношения (8) следует, что наличие корреляций флуктуаций в системе, в отличие от (7), приводит к увеличению явления гравитационного эффекта $\Delta\rho(h)$.

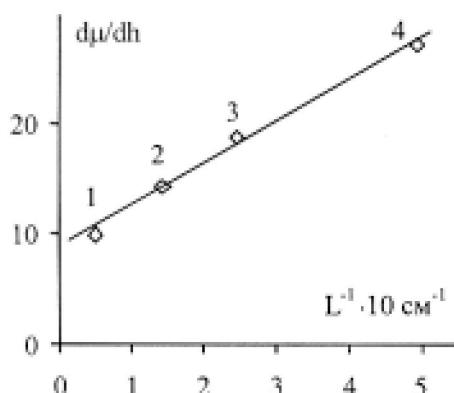
Согласно этой формуле, для случая $L/R_c \gg 1$ градиент химического потенциала $d\mu^*/dh$ может быть представлен в виде

$$|d\mu^*/dh| \sim 1 + L/R_c (1 - R_c/L) \cdot \exp(-L/R_c). \quad (9)$$

Таким образом, как видно из формул (8) и (9), наличие корреляций флуктуаций в системе приводит не к уменьшению [21, 22], а к увеличению как самой величины гравитационного эффекта $\Delta\rho(h, t)$, так и производной $|d\mu^*/dh|$. Кроме того, из этих формул следует, что увеличение высоты системы вблизи критической точки приводит к уменьшению величины гравитационного эффекта $\Delta\rho(h, t)$ и производной $|d\mu^*/dh|$.

Вид соотношения (9) качественно согласуется с видом производной $|d\mu^*/dh|$, полученной раньше в [18-20] на базе флуктуационной теории фазовых переходов и теории гравитационного эффекта. Полученный результат (9) $|d\mu^*/dh|/L$ подтверждается экспериментальными исследованиями явления гравитационного эффекта в двуокиси углерода CO_2 в камерах разной высоты, которые анализировались в [8, 18].

Для примера, на рисунке представлены эти литературные данные для CO_2 в камерах разной высоты [2, 3, 24]. Проведенный нами сравнительный анализ этих данных показал [8], что величины



Зависимость производной $|d\mu / dh|$ в СО₂ от линейного размера оптической камеры L (1 – данные работы [24]; 2, 3 – [3], 4 – [2])

производной $|d\mu / dh|$ в этих четырех камерах значительно отличаются между собой. Наибольшее значение $|d\mu / dh|$ соответствует данным [2] ($L = 2 \text{ см}$), наименьшее значение $|d\mu / dh|$ – данным работы [24] ($L = 20 \text{ см}$).

Таким образом, представленные выше расчеты гравитационного эффекта (8), (9), с учетом корреляционных эффектов в системе [21, 22] согласуются с анализом, проведенным на основе ренормгруппового подхода [10-12] и на основе ФТФП [13] (5). Все эти результаты подтверждаются экспериментальными данными по гравитационному эффекту в камерах различной высоты [2, 3, 24] (рис.) и приводят к выводу, что величина пространственной неоднородности вещества и градиент химического потенциала $d\mu / dh$ зависят от линейных размеров системы. А именно: при увеличении высоты образца с веществом гравитационный эффект не увеличивается, а уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

- Голик А. З., Шиманский Ю. И., Алексин А. Д., Артюховская Л. М., Крупский Н. П., Чалый А. В., Шиманская Е. Г. Исследование гравитационного эффекта вблизи критических точек веществ и растворов // Уравнение состояния газов и жидкостей. М.: Наука, 1975. С. 189-216.
- Palmer H. B. Schlieren studies of the critical region // J. Chem. Phys. 1954. V. 22, N 4. P. 625-634.
- Traube K. Measurements of the variation of density with height in substance near the critical point (liquid-gas) by means of an optical method // VDU-Forschungsheft 487. Beilage zu "Forschung auf dem Gebiete des ingenieurwissenschafts, Ausgabe B. Band 1961, 1-45".
- Lorentzen H. L. Acta Chemica Scandinavica. 1953. V. 7, N 10. P. 1335.
- Анисимов М. А., Рабинович В. В., Сычев В. В. Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ. М.: Энергоиздат, 1990. 190 с.
- Алексин А. Д. Сжимаемость вещества и гравитационный эффект вблизи критической точки // УФЖ. 1983. Т. 28, № 8. С. 1261-1263.
- 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.
- Алексин А. Д., Дорофеев А. К., Рудников Е. Г. Критическое состояние вещества в поле гравитации Земли. Киев, 2008.
- Алексин А. Д., Абдикаримов Б. Ж., Рудников Е. Г. Гравитационный эффект в модели газа флуктуаций вблизи критической точки // УФЖ. 2000. Т. 45, № 10. С. 1181-1183.
- Вильсон К., Когут Дж. Ренормализационная группа и ε-разложение / Пер. с англ. (Сб.: Новости фундаментальной физики. Вып. 5). М.: Мир, 1975. 256 с.
- Ма Ш. Современная теория критических явлений / Пер. с англ. М.: Мир, 1980. 298 с.
- Кадатов Л. П. Критические явления, гипотеза универсальности, скейлинг и капельная модель: Пер. с англ. (Сб.: Новости фундаментальной физики. Вып. 6). М.: Мир, 1975. С. 7-32.
- Патапшинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. 2-е изд. М.: Наука, 1982. 382 с.
- Анисимов М. А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 271 с.
- Алексин А. Д., Абдикаримов Б. Ж., Булавин Л. А. Особенности поведения двойных растворов в гравитационном поле вблизи критической точки жидкость-пар // УФЖ. 1992. Т. 37, № 7. С. 1017-1020.
- Алексин А. Д., Абдикаримов Б. Ж. Восприимчивость двойного раствора и величина гравитационного эффекта вблизи критической температуры расслоения // Физика жидкого состояния. 1992. Вып. 20. С. 93-97.
- Алексин А. Д. Свободная энергия системы и гравитационный эффект вблизи критической точки // Изв. вузов. Физика. 1983. № 4. С. 10-14.
- Алексин А. Д. Критические явления жидкость-пар в гравитационном поле: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.14. Киев, 1994. 296 с.
- Алексин А. Д. Критическая опалесценция неоднородных систем // Изв. вузов. Физика. 1983. № 4. С. 39-45.
- Алексин А. Д. Критическая опалесценция неизотропных систем // Оптика и спектр. 1985. Т. 58, № 3. С. 654-658.
- Булавин Л. А., Гаврюченко Д. А., Сысоев В. М. Критические явления в неоднородных системах. Киев: Киевский университет, 1999. 91 с.
- Булавин Л. А., Гаврюченко Д. А., Сысоев В. М. Химический потенциал системы во внешнем поле // Докл. АН Украины. 1997. № 2. С. 79-83.
- Ландau Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. 3-е изд., доп. М.: Наука, 1976.
- Булавин Л. А. Нейтронные исследования равновесных и кинетических свойств жидкостей: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.14, 01.04.16. Киев, 1989. 371 с.

Резюме

Фазалық алмасудың флуктуациялық теориясы негізінде жүйедегі корреляцияны ескере отырып, сымдық нүктө маңында гравитациялық эффект шамасы зерттелінді. Заттың кеңістікте біртекті еместік шамасы және химиялық потенциалдың градиенті жүйенің сыйықты өлшеміне байланысты екендігі, яғни зат толтырылған үлгінің биiktігі үлгайған сайын гравитациялық эффект шамасы азаятындығы анықталынды. Алынған нәтижелер тәжірибелік мәліметтерге сәйкес келеді.

Summary

On the base of fluctuation theory of phase transition, renormalization group theory and by the taking into account correlation effects the behaviour of three-dimensional inhomogeneity of substance and chemical potential under the external gravity field have been investigated. The results have been compared with experimental data. It has been shown that the value of three-dimensional inhomogeneity of substance and the gradient of chemical potential depend on linear size of system. The gravitation effect does not increase, but it decreases when the height of the sample increases.

Кызылординский государственный
университет им. Коркыт Ата Поступила 19.09.09г.