

ВЛАСТИВОСТІ НЕОДНОРІДНОЇ РЕЧОВИНИ В ГРАВІТАЦІЙНОМУ ПОЛІ ПОБЛИЗУ КРИТИЧНОЇ ТОЧКИ РІДИНА-ПАРА

О.Д.Альохін, Л.А.Булавін

*Національний університет ім. Т.Шевченка,
фізичний факультет, кафедра молекулярної фізики,
пр. акад. Глушкова, б, 252022 Київ-22, Україна*

Отримано 23 січня 1995

Проведені експериментальні дослідження висотної та температурної залежності інтенсивності розсіяного світла $I(z, t)$ і градієнта показника заломлення $\frac{dn(z, t)}{dz}$ неоднорідних індивідуальних рідин і розчинів поблизу критичної точки (КТ) рідина-пара.

Аналіз цих даних показав, що просторова неоднорідність досліджуваним нами систем настільки велика, що може бути викликана неоднорідним полем ($U > h$), що на два порядки перевищує гравітаційне поле ($U(h) \cong 10^2 h = 10^2 \rho_k g z P_k^{-1}$).

По експериментальних даних $I(h, t)$ досліджені кореляційні властивості неоднорідної речовини в гравітаційному полі поблизу КТ рідина-пара. Одержані дані дозволили вперше побудувати масштабну функцію радіуса кореляції $R_c(h, t)$ в гравітаційному полі, провести перевірку придатності масштабного рівняння стану речовини до неоднорідних систем, що знаходяться в гравітаційному полі поблизу КТ рідина-пара.

На закритичних ізотермах $I(h, t)$ і $\frac{dn(h, t)}{dz}$ вперше виявлена лінія екстремумів сприйнятливості неоднорідної речовини при постійних полях h . Вздож цієї лінії термодинамічні та кореляційні властивості неоднорідної речовини одночасно поєднують в собі особливості поведінки систем уздовж трьох критичних напрямків – критичної ізотерми, критичної ізохори, межі пошлу фаз.

На основі моделі Ван-дер-Ваальса і флуктуаційної теорії фазових перетворень одержане розширене рівняння стану речовини поблизу КТ, що підтверджується існуючими експериментальними даними. За допомогою цього рівняння і висотної асиметрії хімічного потенціалу $\Delta\mu(h)$ пояснена виявлена експериментально діаметрально протилежна висотна асиметрія інтенсивності розсіяного світла $I(h, t) \sim \frac{d\rho}{d\mu(h, t)}$ і градієнта показника заломлення $\frac{dn}{dz(h, t)} \sim \frac{d\rho}{dh(h, t)}$ неоднорідної речовини.

1. Вступ

Проблема фазових перетворень II роду і критичних явищ в рідинах в даний час є однією з актуальних і фундаментальних проблем фізики конденсованого стану речовини. Вона об'єднує широке коло таких зовсім несхожих між собою фізичних об'єктів, як класичні та квантові рідини, феромагнетики і бінарні сплави, сегнетоелектрики, напівпровідники та ін. При наближенні до точки фазового перетворення у всіх цих системах однаково зростає внесок кооперативних ефектів, що обумовлено дуже сильною кореляцією флуктуацій на великих відстанях. Необмежене зростання радіусу кореляції R_c призводить до появи особливих сингулярних властивостей речовини поблизу критичних точок (КТ) вказаних об'єктів. До них необхідно віднести явища надпровідності та надтекучості, необмежене зростання теплоємності та сприйнятливості системи, значне зростання розсіяння світла та нейтронів, практичне зникнення макродифузії в речовині, прямування до нуля поверхневого натягу рідини та інше.

Слід, однак, зауважити, що значні успіхи, досягнуті на даний час в експериментальному і теоретичному дослідженні критичного стану речовини, в основному відносяться до систем просторово однорідних, що знаходяться в нульовому чи постійному зовнішньому полях. Однак, в реальних умовах проведення експерименту при наявності поля земного тяжіння справді рівноважною системою є система просторово неоднорідна.

Систематичні і цілеспрямовані дослідження саме таких неоднорідних, але рівноважних систем поблизу КТ проводяться на кафедрі молекулярної фізики Київського університету методами розсіяння світла та нейтронів, рефрактометричним, п'езометричним способами. Подібні дослідження вкрай необхідні, бо можуть дати відповідь на цілий ряд ще не розв'язаних питань.

1. Чи зміняться вказані вище унікальні властивості речовини під дією значних зовнішніх неоднорідних полів?
2. Чи з'являться нові особливості поведінки неоднорідних систем, на відміну від систем просторово однорідних в критичному стані?
3. Чи можна застосувати до таких просторово неоднорідних систем в неоднорідному полі відомі наслідки сучасних теорій фазових перетворень однорідних систем?

Щоб відповісти на ці питання, необхідно провести дослідження особливостей поведінки оптичних, термодинамічних, кореляційних та кінетичних властивостей суттєво неоднорідних індивідуальних рідин та подвійних розчинів в гравітаційному полі поблизу КТ рідина-пара; вивчити природу сильної просторової неоднорідності речовини в рівноважному стані під дією гравітаційного поля; перевірити придатність застосування сучасної теорії фазових перетворень [1-5] до суттєво неоднорідних систем поблизу КТ рідина-пара.

В роботах І.Р.Юхновського і його учнів [3,6-8] за допомогою методу колективних змінних вперше запропоновано масштабне рівняння стану речовини поблизу критичної точки, обчислена величина флуктуаційної частини вільної енергії системи, визначені межі флуктуаційної області, де може бути використане масштабне рівняння стану речовини. Використовуючи метод колективних змінних з базисним урахуванням короткодіючих взаємодій в роботах цієї наукової школи [6-8] показано як критичні індекси змінюються від класичних [1] до ренормгрупових [5]. Експериментальні дослідження речовини в гравітаційному полі поблизу КТ допоможуть розглянути ці

питання і в неоднорідних системах.

Об'єктами дослідження були обрані індивідуальні молекулярні рідини (н-пентан, циклопентан, діетиловий ефір, фреон-113) та подвійні розчини (н-пентан – циклопентан, н-пертан – бензол, н-пентан – бромбензол, н-пентан – бромистий етил, н-пентан – фреон-113) різних концентрацій, бо проведений нами аналіз існуючих експериментальних даних поблизу КТ показав, що саме в складних молекулярних рідинах з високою критичною температурою явище гравітаційного ефекту проявляється значно сильніше, ніж в простих речовинах з низькою критичною температурою.

2. Особливості поведінки неоднорідної речовини в гравітаційному полі поблизу КТ

Методами розсіяння світла та рефрактометричним методом були досліджені висотні та температурні залежності інтенсивності розсіяного світла $I(z, t)$ та показника заломлення $\frac{dn(\text{ябе})}{dz}$ вказаних вище неоднорідних індивідуальних рідин та подвійних розчинів поблизу КТ рідина-пара [9-11]. Дослідження проводились при температурах вище і нижче критичної в області $|t| = \frac{T - T_k}{T_k} = 10^{-2} - 10^{-4}$ (T_k - критична температура), де експериментально чітко спостерігалась просторова неоднорідність речовини. Виміри $I(z, t)$ проводились для трьох довжин хвиль світла $\lambda_1 = 435,8 \text{ нм}$, $\lambda_2 = 546,1 \text{ нм}$, $\lambda_3 = 632,8 \text{ нм}$.

Одержані залежності $I(z, t)$ показані на рис. 1. Відлік висоти z ведеться від рівня з максимальним значенням інтенсивності розсіяного світла ($z = 0$). Цьому рівню при $T \geq T_k$ відповідає критична густина ρ_k і критична концентрація c_k досліджуваної системи, а при $T < T_k$ - межа поділу фаз рідина-пара. На висотах $z < 0$, $\rho > \rho_k$, при $z > 0$, $\rho < \rho_k$. З одержаних даних $I(z, t)$ випливає, що в індивідуальних речовинах і подвійних розчинах інтенсивність розсіяного світла суттєво змінюється з висотою. При цьому висотна залежність $I(z)$ продовжує проявлятися до температур $|t| \leq 10^{-2}$ вище і нижче критичної. Особливо різка висотна залежність $I(z)$ спостерігається поблизу T_k . Так, при $|t| \leq 10^{-4} - 10^{-5}$ в інтервалі висот $z = (0-2) \text{ см}$ $I(z)$ змінюється майже на два порядки. Така різка висотна залежність інтенсивності розсіяного світла є прямим свідченням суттєвої просторової неоднорідності флукуаційної структури середовища поблизу КТ. Аналіз висотних залежностей $I(z)$ свідчить також про висотну асиметрію інтенсивності розсіяного світла. Так, в індивідуальних рідинах і подвійних розчинах на висотах $z \approx 1 \text{ см}$ $I(\rho > \rho_k, z < 0)$ на 10-15% перевищує $I(\rho < \rho_k, z > 0)$.

Паралельно з вивченням $I(z, t)$ рефрактометричним методом досліджувалась також висотна та температурна залежність градієнта показника заломлення $\frac{dn(z, t)}{dz}$ вказаних вище об'єктів при температурах $T > T_k$ і $T < T_k$ [12,13]. Одержані висотні залежності $\frac{dn(z, t)}{dz}$ (рис. 2) аналогічні висотним залежностям $I(z, t)$. Нами вперше було виявлено, що висотна асиметрія похідної $\frac{dn(z)}{dz}$ діаметрально проти-

лежна висотній асиметрії інтенсивності розсіяного світла. Виявилось, що на висотах $z > 0$, на відміну від $I(z)$, значення $\frac{dn}{dz}$ перевищують значення $\frac{dn}{dz}$ на висотах $z < 0$.

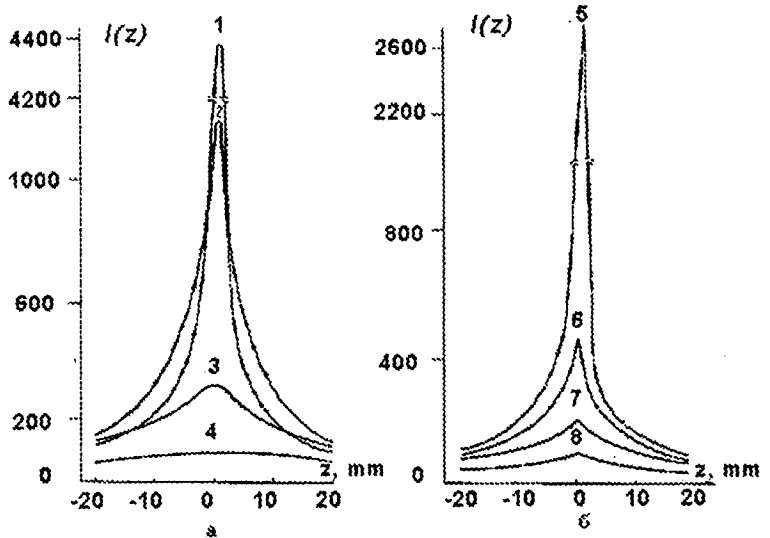


Рисунок 1. Висотні залежності інтенсивності розсіяного світла ($\lambda = 546.1$ нм) в неоднорідному подвійному розчині н-пентан-бензол ($x = 38.6\%$) в гравітаційному полі поблизу КТ рідина-пара в області температур $t >$: 1 – $t = 2 \cdot 10^{-5}$; 2 – $7.8 \cdot 10^{-4}$; 3 – $2.8 \cdot 10^{-3}$; 4 – $8.4 \cdot 10^{-3}$; $t <$ 5 – $2 \cdot 10^{-5}$; 6 – $5 \cdot 10^{-4}$; 7 – $1.1 \cdot 10^{-3}$; 8 – $1.8 \cdot 10^{-3}$.

За даними інтенсивності розсіяного світла в наближенні Релея-Ейнштейна $I_{pe} \sim \frac{d\rho}{d\mu}$ і градієнта показника заломлення $\frac{dn}{dz} \sim \frac{d\rho}{dz} \sim \frac{d\rho}{d\mu}$ вперше були проведені дослідження температурної і польової залежності стисливості $\frac{d\rho(p\text{бе})}{d\mu}$ неоднорідних індивідуальних рідин і подвійних розчинів в гравітаційному полі вздовж критичних напрямків - критичної ізохори ($t > 0, z = 0$) $\frac{d\rho}{d\mu}(z = 0, t > 0) \sim t^{-\gamma}$, критичної ізотерми $\frac{d\rho}{d\mu}(t = 0) \sim h^{(1-\delta)/\delta}$; межі поділу фаз $\frac{d\rho}{d\mu}(z = 0, t < 0) \sim t^{-\gamma}$.

Одержані значення критичних індексів γ^+ , γ^- , δ наведені в таблиці 1. Як видно, в межах похибок експерименту вони співпадають між собою для всіх досліджених неоднорідних об'єктів оптичними методами і методами розсіяння повільних нейтронів [14-18] і узгоджуються із значеннями для однорідних систем поблизу КТ рідина-пара [19].

Проведені нами дослідження дозволили виявити цілий ряд особливостей поведінки різних оптичних та термодинамічних власти-

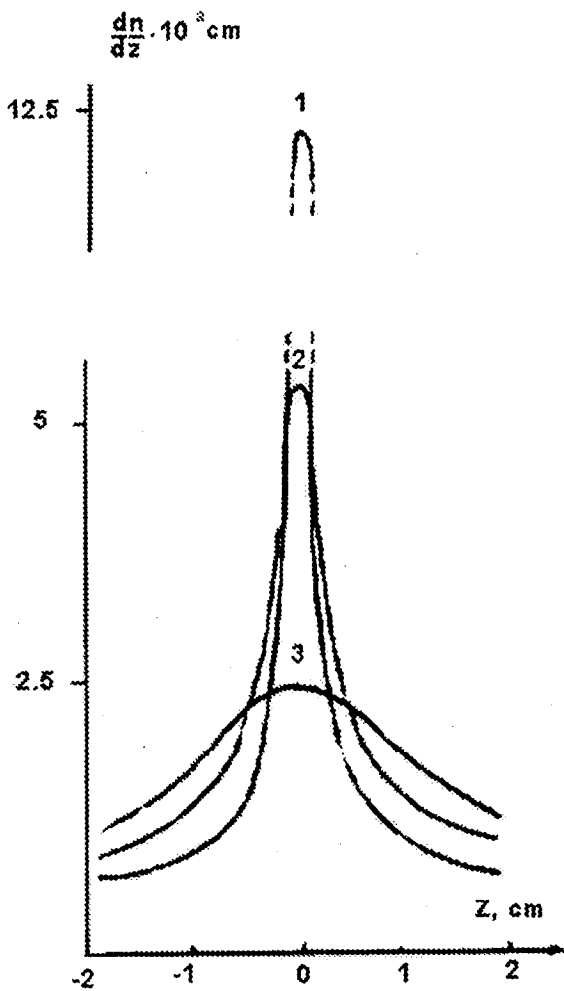


Рисунок 2. Висотна залежність градієнта показника заломлення $\frac{dn(z,t)}{dz}$ н-пентана в області температур $t > 0$: 1 – $t = 0.32 \cdot 10^{-3}$; 2 – $0.87 \cdot 10^{-3}$; 3 – $1.4 \cdot 10^{-3}$.

Речовина	$\chi^{(+)}$	$\chi^{(-)}$	δ	$\nu^{(+)}$	$\nu^{(-)}$	ξ
Н-пентан	1.25±0.05	1.20±0.1	4.9±0.3	0.64±0.03	0.64±0.03	0.41±0.02
Циклопентан	1.23±0.05	1.20±0.1	5.0±0.3	0.62±0.03	0.62±0.03	0.40±0.02
Діетиловий ефір	1.23±0.05	1.22±0.08	4.8±0.3	0.63±0.03	0.63±0.03	0.41±0.02
Фреон-113	1.23±0.05	1.22±0.08	4.7±0.3	0.62±0.02	0.62±0.02	0.41±0.02
Н-пентан-циклопентан ($\chi=0.182$)	1.24±0.05	1.20±0.05	5.0±0.3	0.62±0.02	0.62±0.02	0.40±0.02
Н-пентан-бензол ($\chi=0.268$)	1.26±0.04	1.28±0.06	5.0±0.3	0.64±0.02	0.64±0.02	0.41±0.02
Н-пентан-фреон-113 ($\chi=0.6$)						0.40±0.03
Н-пентав-бромбензол ($\chi=0.042$)	1.20±0.10	1.20±0.1	4.8±0.3			0.40±0.03

Таблиця 1. Поведінка сприйнятливості $d\rho(h,t)/d\mu$ і радіусу кореляції $R_c(h,t)$ неоднорідних індивідуальних речовин та подвійних розчинів в гравітаційному полі вздовж граничних критичних напрямків: критичної ізохори – $d\rho/d\mu \sim t^{-\chi^{(+)}}$, $R_c \sim t^{-\nu^{(+)}}$, межі поділу фаз – $d\rho/d\mu \sim t^{-\chi^{(-)}}$, $R_c \sim t^{-\nu^{(-)}}$, критичної ізотерми $d\rho/d\mu \sim h^{(1-\delta)/\delta}$, $R_c \sim h^{-\xi}$.

востей поведінки різних оптичних та термодинамічних властивостей неоднорідних систем в гравітаційному полі в близькому околі критичної точки.

1. Аналіз висотних залежностей $I(z)$ і $\frac{dn(z)}{dz}$ в неоднорідній речовині поблизу КТ (рис. 1) та співставлення їх з даними $P - V - T$ вимірів дозволяє зробити висновок, що просторова неоднорідність досліджених систем настільки велика, що може бути викликана лише неоднорідним полем $U(h)$, зміна якого на два порядки перевищує зміну гравітаційного поля ($U(h) \approx 10^2 h$) [20].

2. В таких неоднорідних системах вперше виявлена [21,22] немонотонна температурна залежність інтенсивності розсіяного світла $I(t)$ поблизу КТ на висотах $z \neq 0$ (рис. 3). На відміну від однорідних систем, максимальне значення $I_M(t, z \neq 0)$ спостерігається не при критичній температурі $t = 0$, а при $t = t_M > 0$. При зміні висоти z температура максимуму $I_M(t)$ змінюється за законом $T_M \sim z^{\beta\delta}$.

Властивості неоднорідної рідини в гравітаційному полі вздовж цього напрямку $t_M \sim z^{\beta\delta}$ одночасно поєднують в собі особливості поведінки рідини вздовж трьох критичних напрямків - критичної ізохори, критичної ізотерми, межі поділу фаз. Тобто вздовж цієї лінії температурні залежності радіусу кореляції $R_c \sim t_M^{-\nu}$, густини $\Delta\rho \sim t_M^\beta$, стисливості $\frac{d\rho}{d\mu} \sim t^{-\gamma}$ такі, як на критичній ізохорі чи на межі поділу фаз; польові $R_c \sim h^{(1-\delta)/2\delta}$, $\Delta\rho \sim h^{1/\delta}$, $\frac{d\rho}{d\mu} \sim h^{(1-\delta)/\delta}$ – як на критичній ізотермі.

3. Завдяки проведеній нами серії експериментів [23, 24] виявлено, що оптичні та термодинамічні властивості неоднорідних подвійних

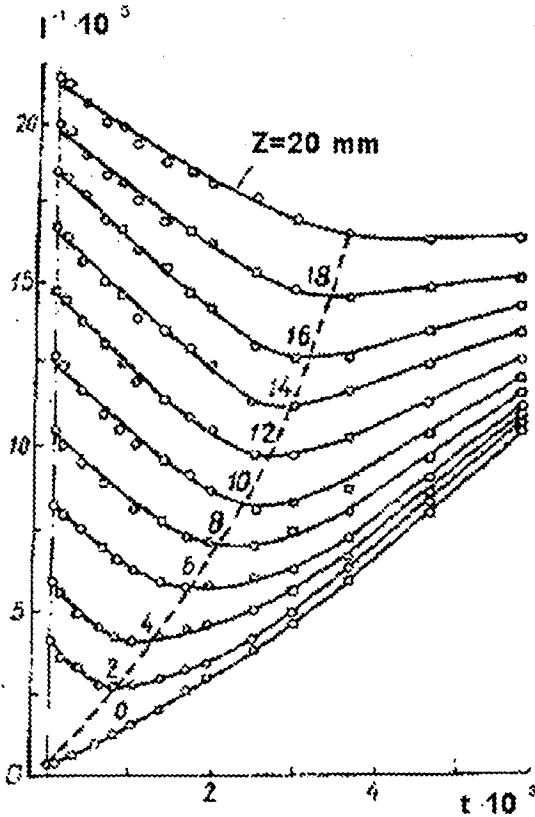


Рисунок 3. Температурні залежності оберненої інтенсивності розсіяного світла ($\lambda = 546.1$ нм) у неоднорідному фреоні -113 на різних фіксованих висотах при $t > 0$: 1 – $z = 0$ мм; 2 – $z = 2$ мм; 3 – 4 мм; 4 – 6 мм; ... 11 – 20 мм.

розчинів поблизу КТ залежать від середньої густини $\bar{\rho}$ заповнення камери розчином однієї концентрації. Експериментальні дослідження $I(z, t)$ і $\frac{dn(z, t)}{dz}$ в подвійних розчинах н-пентан – бромбензол, н-пентан – бромистий етил, н-пентан – фреон-113 показали, що при зміні $\bar{\rho}$ змінюється критична температура розчину (рис. 4), критичні концентрація і густина, висотна залежність градієнта показника заломлення $\frac{dn(z)}{dz}$ та інтенсивності розсіяного світла $I(z)$ (рис. 5) неоднорідної речовини.

3. Кореляційні та термодинамічні властивості просторо-неоднорідних систем в гравітаційному полі поблизу КТ

Одержані нами експериментальні дані $I(z, t)$, $\frac{dn(z, t)}{dz}$ були використані для дослідження кореляційних та термодинамічних властиво-

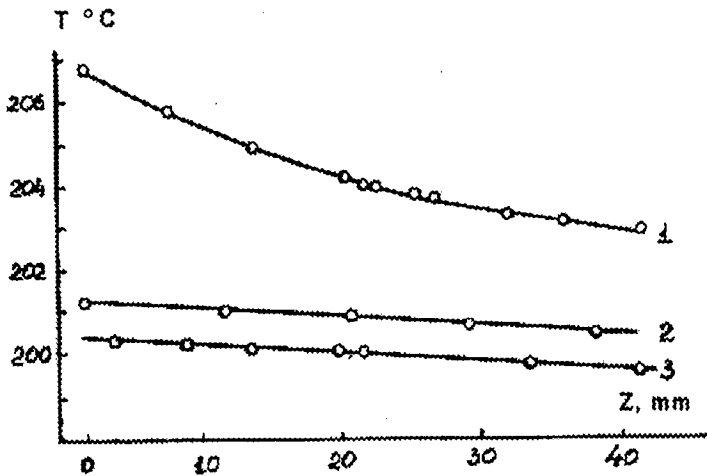


Рисунок 4. Залежність критичної температури подвійного розчину від висоти зникнення межі поділу фаз: 1- бромбензол - н-пентан; 2 - фреон-113 - н-пентан; 3 - бромистий етил - н-пентан.

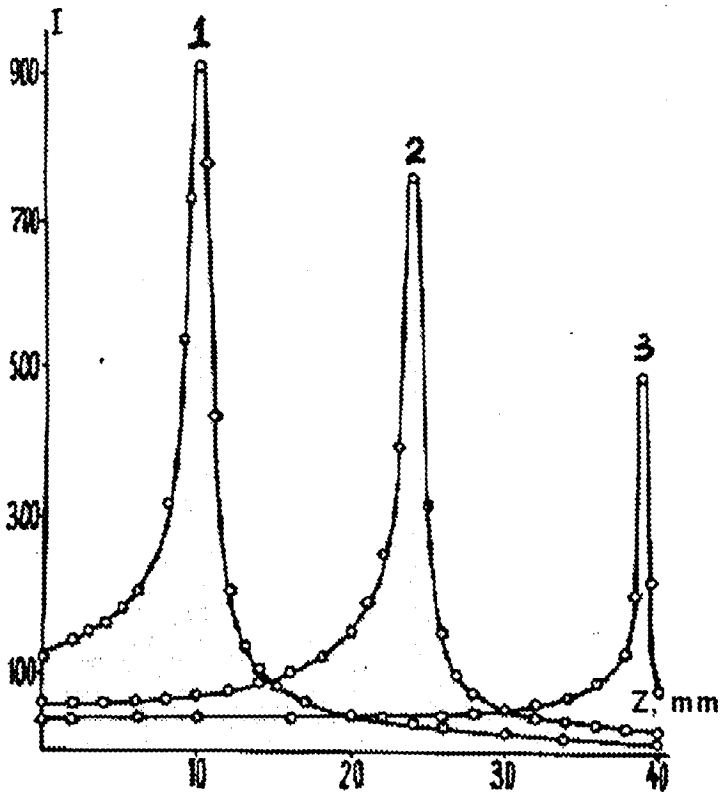


Рисунок 5. Висотна залежність інтенсивності розсіяного світла при критичній температурі розчину н-пентан - бромбензол при різних густинах заповнення оптичної ячейки (1 - $\rho_1 = 0.214 \text{ г/см}^3$; 2 - $\rho_2 = 0.248 \text{ г/см}^3$; 3 - $\rho_3 = 0.289 \text{ г/см}^3$).

стей просторово неоднорідних систем в гравітаційному полі поблизу КТ.

Згідно сучасної теорії фазових перетворень всі термодинамічні властивості речовини поблизу КТ визначаються флуктуаційною частиною вільної енергії системи $F_{\Phi} = CR_c^{-3}$, яка є основою для знаходження масштабного рівняння стану речовини. Для знаходження величини F_{Φ} необхідні експериментальні дані температурних і польових залежностей радіусу кореляції $R_c(t, \Delta\mu)$. Однак, на даний час обмежуються лише дослідженнями температурних залежностей $R_c(t)$ вздовж напрямків критичної ізохори та межі поділу фаз. Польових залежностей радіусу кореляції в широкому okolí критичної точки не вивчалось.

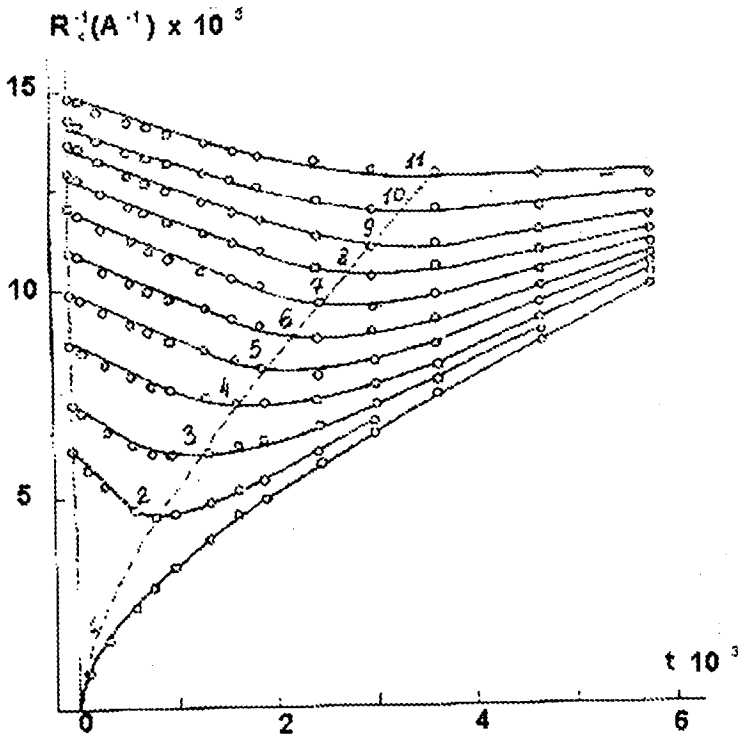


Рисунок 6. Температурна залежність оберненого радіусу кореляції R_c^{-1} у фреоні-113 на різних фіксованих висотах z при $t > 0$: 1 - $z = 0$ мм; 2 - $z = 2$ мм; 3 - 4 мм; 4 - 6 мм; ... 11-20 мм.

Нами явище гравітаційного ефекту вперше використовується для вивчення польових та температурних залежностей радіусу кореляції $R_c(h, t)$ поблизу КТ в індивідуальних рідинах та подвійних розчинах [25, 26]. Величина радіусу кореляції $R_c(h, t)$ (рис. 6) розраховувалась з використанням висотної та температурної залежності інтенсивності розсіяного світла $I(z, t)$ (рис. 3) за формулою

$$R_c(z, t) = \frac{1}{K} \left[(I_k I(z, t))^{1=\eta/2} - 1 \right]^{-1/2}, \quad (1)$$

де I_k - інтенсивність розсіяного світла під кутом 90° при $z = 0$ і $t = 0$; $k = 4\mu/\lambda \sin(\theta/2)$; $\eta = 0,06$.

Розраховані таким чином висотні та температурні залежності $R(z, t)$ вздовж напрямків критичної ізохори, межі поділу фаз, критичної ізотерми описувались співвідношеннями

$$R_{c1} = r_1 t^{-\nu}; \quad R_{c2} = r_2 |t|^{-\nu}; \quad R_{c3} = r_3 h^{-\xi}. \quad (2)$$

Параметри рівнянь (2) для досліджених нами об'єктів наведені в таблиці 1. Як видно, критичні показники ν і ξ для всіх досліджених неоднорідних індивідуальних рідин і подвійних розчинів в гравітаційному полі в межах похибок експерименту співпадають між собою і узгоджуються з існуючими літературними даними поведінки $R_c(t)$ вздовж напрямків критичної ізохори і межі поділу фаз.

Надалі одержані нами дані були використані для побудови масштабної функції радіуса кореляції в широкому околі КТ [22,26]

$$R_c^{-1} = t^\nu \Psi_1(z_1^*) = \Delta \mu^\xi \Psi_2(z_2^*), \quad (3)$$

де $(z_1^*) = (z_2^*)^{-1/\beta\delta} = ht^{-\beta\delta}$ – масштабний параметр.

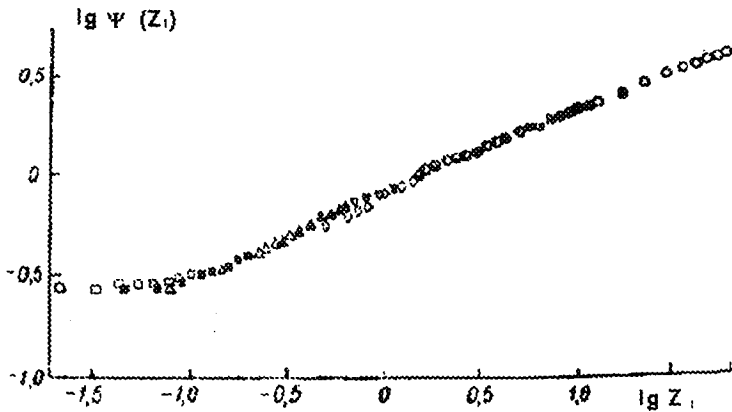


Рисунок 7. Масштабна функція радіуса кореляції $\Psi(z_1^*)$; $(R_c t^\nu)^{-1}$ неоднорідного фреону-113 в гравітаційному полі поблизу критичної точки рідина-пара при $T > T_k$.

Згідно флуктуаційної теорії фазових перетворень, перехід від звичайних змінних $\Delta \mu \sim h, \Delta \rho, t$ до масштабного параметру z_1^* повинен трансформувати поверхню $R_c^{-1}(h, t)$ (рис. 6) в лінію $\Psi_1(z_1^*)$. На рис. 7 показано вигляд масштабної функції $\Psi_1(z_1^*)$, побудованої за експериментальними даними $R_c(h, t)$. Як видно, у всьому інтервалі значень параметра z_1^* експериментальні точки лягають на єдину лінію, що і є експериментальним підтвердженням масштабної гіпотези. Одержані дані $R_c(h, t)$ були використані також для перевірки виду масштабних функцій $\Psi_1(z_1^*)$ і $\Psi_2(z_2^*)$ неоднорідної речовини в гравітаційному полі поблизу напрямків критичної ізохори $\Psi_1(z_1^*) = \sum_{n=0} a_n z_1^{*2n}$; межі поділу фаз $\Psi_1(z_1^*) \sum_{n=0} b_n z_1^{*n}$; критичної ізотерми $\Psi_2(z_2^*) \sum_{n=0} d_n z_2^{*n}$.

Ще надало нам можливість знайти межу флуктуаційної області в неоднорідній системі: $t_\Phi \leq 10^{-2}$ і $h_\Phi \leq 10^{-5}$, яка співпадає з межою

утворення гравітаційного ефекту. За даними $R_c(h, t)$ нами розрахована величина флуктуаційної частини вільної енергії неоднорідної речовини в гравітаційному полі $F_\Phi = \int C_0 R_c^{-3}(h) dv$ ($C_0 = (1 \pm 0.2) 10^{22} \text{см}^3$) [27]. Теоретично координати флуктуаційної області t_Φ і величина $F_\Phi = C R_c^{-3}$ були розраховані І.Р.Юхновським методом колективних змінних [3] для систем просторово однорідних. Одержані нами результати узгоджуються з висновками І.Р.Юхновського [3].

Виходячи з припущення, що в гравітаційному полі зміна хімічного потенціалу $\Delta\mu(h) = (\mu - \mu_k)\mu_k^{-1} \sim h = \rho_k g z P_k^{-1}$, масштабне рівняння стану індивідуальних рідин в гравітаційному полі має вигляд [28]:

$$\Delta\mu = t^{\beta\delta} \sigma(y) = \Delta\rho^\delta f(x) \sim h. \quad (4)$$

Тут $y = \Delta\rho/t^\beta$, $x = t\Delta\rho^{-1/\beta}$ - масштабні параметри масштабних функцій $\sigma(y)$ і $f(x)$ [1-3]; μ_k , P_k , ρ_k - критичні значення хімічного потенціалу, тиску, густини; z - висота, відрахована від рівня речовини з критичною густиною.

Для перевірки справедливості застосування співвідношень (4) при апроксимації експериментальних даних в неоднорідних системах були використані висотні залежності інтенсивності релеєвського розсіяння світла $I_{pe} \sim \frac{d\rho}{d\mu} \sim \frac{d\rho}{dz}$ та градієнта показника заломлення

$\frac{dn}{dz} \sim \frac{d\rho}{dz}$. Інтегруючи ці залежності, можна одержати з точністю до постійного множника k залежності $\Delta\rho \sim \int I_{pe} dz$ від h .

На рис.8 показані залежності масштабної функції $f(x) \sim h/(k\Delta\rho)^\delta$ від масштабного аргумента $x = t(k\Delta\rho)^{-1/\beta}$ для неоднорідних індивідуальних рідин - циклопентана (1), н-пентана (4) та розчинів н-пентан-циклопентан двох концентрацій c ($c_1 = 38,6\% - (2)$; $c_2 = 18,2\% - (3)$) [25]. Як видно, в повному узгодженні з масштабним рівнянням (4) всі досліджені ізотерми $k\Delta\rho(z, t)$ в масштабних координатах співпадають, утворюючи в широкому інтервалі значень аргумента x єдині масштабні криві $f(x)$. Подібні масштабні функції були побудовані для неоднорідних розчинів н-пентан-бензол різних концентрацій. [24,25]. Методом розсіяння повільних нейтронів масштабні функції неоднорідних індивідуальних рідин та подвійних розчинів були розраховані в роботах [29-32].

Таким чином, використання явища гравітаційного ефекту дозволило показати, що масштабне рівняння стану знаходить підтвердження і в суттєво неоднорідних системах в гравітаційному полі поблизу КТ рідина-пара.

При аналізі одержаних експериментальних даних нами була виявлена діаметрально протилежна висотна асиметрія інтенсивності розсіяного світла $I(z)$ і градієнта показника заломлення $\frac{dn}{dz}$ неоднорідної речовини. Для пояснення цього незвичного факту було розроблене розширене рівняння стану речовини поблизу КТ. Згідно сучасної теорії фазових перетворень флуктуаційна частина термодинамічного потенціалу поблизу КТ представляється у вигляді $F_{0\Phi} = C_0 R_c^{-3} = nk_T$, що подібна до рівняння стану ідеального газу. (Тут

$n = VR_c^{-3}$ – число незалежних між собою флуктуаційних кластерів в об'ємі V).

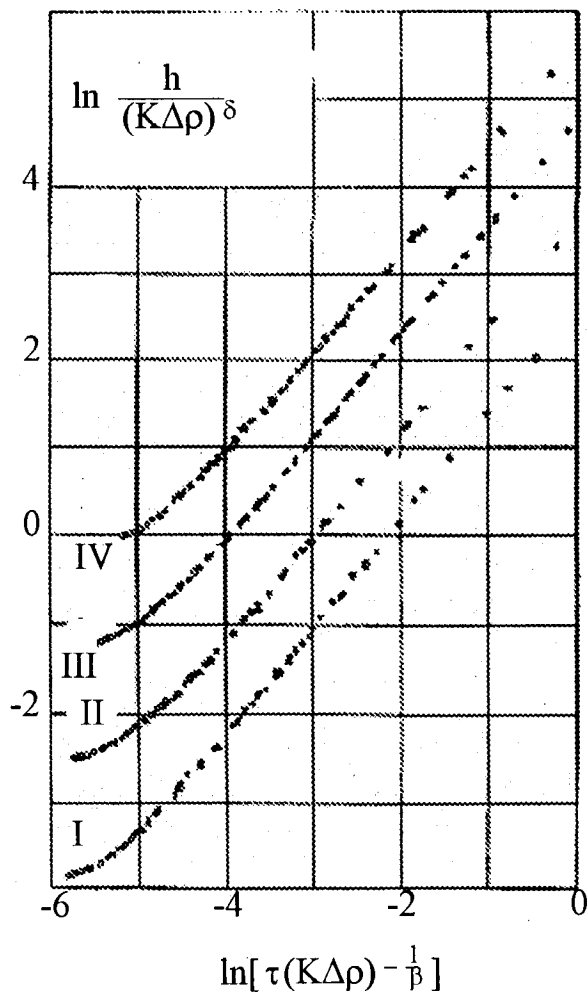


Рисунок 8. Вигляд масштабного рівняння стану неоднорідних індивідуальних речовин – н-пентану (IV) і циклопентану (I) і подвійних розчинів н-пентан – циклопентан (II,III) в гравітаційному полі поблизу критичної точки рідина-пара при $t > 0$.

Використовуючи ідеї Ван-дер-Ваальса, тобто враховуючи особистий об'єм флуктуацій $V_\Phi = 4/3\pi R_c^3$ і сили взаємодії між ними на відстанях $r > R_c$ можна одержати формулу для флуктуаційної частини термодинамічного потенціалу у вигляді [33]

$$F_{1\Phi} = \frac{C_0 R_c^{-3}}{\omega} \left(1 + \frac{1-\omega}{\omega} |\Delta\rho_0| \right) - a C_0^2 R_c^{-4}, \quad (5)$$

$$\Delta\rho_0 = \frac{dF_{0\Phi}}{d\mu} = \frac{d}{d\mu} C_0 R_c^{-3}; \quad \omega = 1 - V_0/V_k; \quad V_0 = nb - \text{особистий об'єм}$$

одного моля речовини; a – параметр, що залежить від сил взаємодії між кластерами на відстанях $r > R_c$.

Згідно (5) рівняння стану речовини $\Delta\rho(\Delta\mu, t) = dF_{\Phi 1}/d\mu$ уздовж межі поділу фаз і критичної ізотерми запишуться відповідно у вигляді

$$\Delta\rho(t < 0) = \pm B_0|t|^\beta + B_1|t|^{2\beta} + B_2|t|^{\beta+\nu}, \quad (6)$$

$$\Delta\rho(t = 0) = \pm D_0\Delta\mu^{3\xi-1} \left[1 + \frac{3\xi + 1/\delta}{3\xi} D_0 \frac{1-\omega}{\omega} \Delta\mu^{1/\delta} + \dots \right]. \quad (7)$$

Формули (6), (7) узгоджуються з результатами деяких розширених рівнянь стану рідини, одержаних раніше іншими дослідниками і підтверджуються існуючими експериментальними даними $P - V - T$ вимірів поблизу КТ. Використання ідей Ван-дер-Ваальса дозволяє виявити фізичний зміст параметрів розширеного рівняння стану (6), (7) і оцінити їх величину. Так коефіцієнти B_n і D_n в цих рівняннях визначаються густиною речовини всередині флуктуації густини і сил взаємодії між кластерами флуктуацій. Аналіз експериментальних даних ряду речовин – CO_2 , C_2H_6 , Ar та інш. за допомогою рівнянь (6), (7) показав, що параметр $\omega \approx (0.5 \div 0.7)$. Звідси випливає, що густина речовини в малому об'ємі $V_\Phi = 4/3\pi R_c^3$ всередині флуктуації $\rho_\Phi = \rho_k(1-\omega)^{-1} \approx (2 \div 3)\rho_k$ [33].

Виходячи з висотної асиметрії хімічного потенціалу в гравітаційному полі $\Delta\mu(h) = A_1h + A_2h^2$ за допомогою розширеного рівняння критичної ізотерми (7) нами були розраховані висотні залежності градієнта густини [34]

$$\frac{d\rho}{dh} = -\frac{1}{\delta} \left| \frac{A_1}{D_0} \right|^{1/\delta} |h|^{(1-\delta)/\delta} \left\{ 1 - \frac{\delta_1 - \delta + 1}{\delta} \left| \frac{D_1}{D_0} \right| \times \left| \frac{A_1}{D_0} \right|^{\frac{\delta_1 - \delta}{\delta}} \cdot h^{\frac{\delta_1 - \delta}{\delta}} - \frac{1 + \delta}{\delta} \frac{A_2}{|A_1|} h \right\}, \quad (8)$$

$$I(h) \sim \frac{1}{\delta} \left| \frac{A_1}{D_0} \right|^{1/\delta} |h|^{(1-\delta)/\delta} \left\{ 1 - \frac{\delta_1 - \delta + 1}{\delta} \left| \frac{D_1}{D_0} \right| \times \left| \frac{A_1}{D_0} \right|^{\frac{\delta_1 - \delta}{\delta}} \cdot h^{\frac{\delta_1 - \delta}{\delta}} - \left(2 - \frac{1 + \delta}{\delta} \right) \left| \frac{A_2}{A_1} h \right| h \right\} \quad (9)$$

в гравітаційному полі уздовж критичної ізотерми неоднорідної речовини.

З рівнянь (8), (9) випливає, що асиметрія висотної залежності інтенсивності розсіяного світла $I(h)$ діаметрально протилежна асиметрії градієнта густини $\frac{d\rho(h)}{dh}$ неоднорідної речовини поблизу критичної точки пароутворення. Цей результат, що випливає з розширеного масштабного рівняння стану [33], отриманий нами з врахуванням взаємодії флуктуацій на відстанях $r > R_c$, повністю підтверджується проведеними нами експериментами з розсіяння та рефракції світла, а також пропускання та розсіяння нейтронів [35].

4. Флуктуаційний механізм просторової неоднорідності речовини поблизу КТ

Згідно теорії гравітаційного ефекту поблизу КТ для рідин, в яких відсутні флуктуації, висотні зміни хімічного потенціалу $\Delta\mu^* = (\mu - \mu_k)\mu_k^{-1}$, а також стисливості речовини $\frac{d\rho^*}{d\mu^*}$ записуються у вигляді

$$\Delta\mu^*(h) = h; \quad \frac{d\rho^*}{d\mu^*} = \frac{d\rho^*}{dh}. \quad (10)$$

Разом з тим, з сучасних теорій фазових перетворень відомо, що термодинамічні властивості речовини поблизу КТ визначаються флуктуаційною частиною вільної енергії системи $F_\Phi = C_0 R_c^{-3}$. Звідси випливає, що висотні зміни різних фізичних властивостей рідини поблизу критичних точок пов'язані з висотною зміною флуктуаційної частини хімічного потенціалу $\Delta\mu_\Phi(h) = \frac{dF}{d\rho}$. Внаслідок цього, ствердження, що в неоднорідній речовині з великими флуктуаціями виконується рівняння (10), є передчасним і вимагає експериментальної перевірки.

Така перевірка можлива і буде коректною, якщо водночас виміряти стисливість $\frac{d\rho}{d\mu}$ та градієнт густини $\frac{d\rho}{dh}$ в неоднорідній речовині на одному і тому ж об'єкті, на одній експериментальній установці в однакових умовах. Такі виміри були проведені на кафедрі молекулярної фізики Київського університету одночасно двома оптичними методами – розсіяння світла та рефрактометричним. Об'єктами дослідження були n-пентан, діетиловий ефір, фреон-113. Стисливість цих рідин знаходилась за експериментальними даними про висотну та температурну залежність коефіцієнта екстинкції $\tau(z, t)$ в Релеєвській області ($\tau \sim \lambda^{-4}$) за формулою [36,37]

$$\frac{d\rho}{d\mu} = \tau \left[\frac{8\pi^3}{3\lambda^4} k_B T \left(2n_k \frac{dn}{d\rho} \right)^2 \right]^{-1}. \quad (11)$$

Одержані нами дані вздовж критичної ізохори апроксимовані за допомогою виразу

$$P_k \beta_T = \frac{d\rho^*}{d\mu^*} = \Gamma_1 t^{-\gamma_1} \quad (12)$$

Методом найменших квадратів знайдено параметри апроксимації в (12) $\Gamma_1 = (5 \pm 0.5)10^{-2}$; $\gamma_1 = 1.25 \pm 0.08$.

З даних про градієнт показника заломлення за допомогою формули

$$\frac{d\rho^*}{dh} = \frac{d\rho^*}{dn} \frac{dn}{dh} = \Gamma_2 t^{-\gamma_2} \quad (13)$$

нами знайдено градієнт густини вздовж критичної ізохори, причому параметри апроксимації (13) мають величини $\Gamma_2 = (7 \pm 0.5)$, $\gamma_2 = 1.15 \pm 0.08$.

Як видно з одержаних результатів, значення стисливості і градієнта густини, визначені незалежно з двох експериментів за формулами (12), (13), відмінні між собою на два порядки, тобто $\frac{d\rho^*}{dn} \left(\frac{d\rho^*}{d\mu^*} \right)^{-1} =$

$\frac{d\mu}{dh} = \Gamma_2 \Gamma_1^{-1} = 140$. В той же час, в межах похибки визначення критичного показника γ , його значення, одержані за допомогою апроксимацій (12) та (13), співпадають. Тоді висотна зміна хімічного потенціалу $\Delta\mu(h)$ в гравітаційному полі пов'язана з безрозмірною висотою виразом $\Delta\mu(h) \approx 10^2 h$.

Такі ж самі результати для похідної $d\mu/dh$ і $\Delta\mu(h)$ в досліджених об'єктах були одержані при розрахунках висотної залежності стисливості і градієнта густини вздовж напрямку критичної ізотерми [37].

На основі представлених експериментальних результатів можна зробити висновок, що в неоднорідних середовищах поблизу КТ, де визначну роль відіграє флуктуаційна частина вільної енергії системи $F_\Phi = C_0 R_c^{-3}$, величина хімічного потенціалу $\Delta\mu_\Phi(h) = \frac{dF_\Phi}{d\rho}$ значно перевищує польову зміну гравітаційного поля h . Виходячи з одержаного результату $\Delta\mu_\Phi(h) \approx 10^2 h \gg h$, можна зробити припущення, що в неоднорідному середовищі з великими флуктуаціями поблизу КТ під дією гравітаційного поля виникає внутрішнє неоднорідне поле $U(h)$, що на два порядки перевищує зміну гравітаційного поля ($U(h) = \Delta\mu_\Phi(h) \approx 10^2 h$).

До таких самих висновків можна прийти аналізуючи і співставляючи між собою літературні дані PVT – вимірів і дані гравітаційного ефекту, з яких також випливає, що в неоднорідній речовині поблизу КТ висотна зміна хімічного потенціалу $\Delta\mu(h) = (10 \div 10^2)h$ [19, 32, 38-41].

Аналіз представлених вище експериментальних даних $I(z, t)$ та $\frac{dn}{dz}(z, t)$, в неоднорідних індивідуальних рідинах в гравітаційному полі поблизу критичної точки рідина-пара дозволяє зробити ряд висновків.

1. Висотна зміна різних оптичних, термодинамічних, кореляційних властивостей просторово неоднорідних систем в гравітаційному полі пов'язана з висотною зміною флуктуаційної частини хімічного потенціалу $\Delta\mu_\Phi(h) = \frac{dF}{d\rho} \Phi$. Зміна $\Delta\mu_\Phi(h)$ призводить до появи внутрішнього поля, висотна зміна якого на два порядки перевищує зміну гравітаційного поля ($U(h) = \Delta\mu(h) = (10 \div 10^2)h$).

2. Дія цього значного поля призводить до появи цілого ряду відмінних особливостей в поведінці рівноважних і кінетичних властивостей неоднорідної речовини поблизу КТ рідина-пара.

3. Оптичні, термодинамічні, кореляційні властивості суттєво неоднорідних систем поблизу КТ в гравітаційному полі можуть бути опитані масштабним рівнянням стану систем однорідних з урахуванням особистого об'єму флуктуацій густини і сил взаємодії між кластерами флуктуацій на відстанях $r > R_c$.

Література

- [1] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М., Наука, 1976.

- [2] Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М., Наука, 1982.
- [3] Юхновский И.Р. Фазовые переходы II рода. Метод коллективных переменных. Киев, Наукова думка, 1985, 223 с.
- [4] Ма Ш. Современная теория критических явлений. М., Мир, 1980.
- [5] Вильсон К., Когут Дж. Ренормализационная группа и ϵ -разложение. М., Мир, 1975 (Новости фундаментальной физики, выпуск 5).
- [6] Юхновский И.Р., Козловский М.П. Ренормализационная группа в трехмерной модели Изинга. 38 с. / Препринт ИТФ АН УССР Киев, 1978, ИТФ-78-128Р.
- [7] Козловский М.П., Пилюк И.В., Юхновский И.Р. // ТМФ, 1991, том 87, No 2, с. 293-316.
- [8] Козловский М.П., Пилюк И.В., Юхновский И.Р. //ТМФ, 1991. том 87, No 3, с. 434-455.
- [9] Голик А.З., Алехин А.Д., Крупский И.П., Чалый А.В., Шиманский Ю.И. Изучение светорассеяния в однокомпонентных системах вблизи критической точки с учетом гравитационного эффекта. // УФЖ, 1969, том 14, No 3, с. 472-479.
- [10] Алехин А.Д., Крупский И.П. Рассеяние света в критической области парообразования. // Сб. Физика жидкого состояния, 1975, вып. 3, с. 48-67.
- [11] Алехин А.Д., Буджак В.И., Шиманский Ю.И. Критическая опалесценция раствора *n*-пента-бензол в гравитационном поле. // Сб. Физика жидкого состояния, 1977, вып. 5, с. 22-28.
- [12] Алехин А.Д. Оптические и корреляционные свойства фреона-113 вблизи критической точки. // Оптика и спектр., 1978, том 45, No 2, с. 277-281.
- [13] Алехин А.Д., Кондиленко И.И., Коротков П.А., Чалый А.В., Шиманский Ю.И. Дефлексия света на основе гравитационного эффекта вблизи критической точки. // Оптика и спектр., 1977. том 42, No 4, с. 704-709.
- [14] Булавин Л.А., Останевич Ю.М., Симкина А.П. Плотность этана вблизи критической точки жидкость-пар. II. Движение мениска. // УФЖ, 1971, том 15, N 2, с. 182-186.
- [15] Булавин Л.А. Метод определения критических параметров. // Физика жидкого состояния, 1980, N 9.
- [16] Булавин Л.А., Шиманский Ю.И. Об определении критической плотности однокомпонентного вещества. // Физика жидкого состояния, 1980.
- [17] Булавин Л.А., Иваницкий П.Г., Мельниченко Ю.Б., Майсренко А.Н. Нейтронные исследования критических явлений в системе $CO_2 - He$. / Препринт КИЯИ 83-16, Киев, 1983.
- [18] Булавин Л.А., Мельниченко Ю.Б., Шиманский Ю.И. Высотная зависимость концентрации *He* в бинарной системе $CO_2 - He$. // Рукопис. деп. в Укр. ВИНТИ No 762, УК-Д83.
- [19] Анисимов М.А., Рабинович В.А., Сычев В.В. Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ. М., 1990.
- [20] Алехин А.Д. Уравнение гравитационного эффекта вблизи критической точки. // УФЖ, 1981, том 26, No 11. с. 1817-1820.
- [21] Алехин А.Д., Крупский И.П., Чалый А.В. Свойства вещества в точках экстремумов восприимчивости при постоянных полях в окрестности критического состояния. // ЖЭТФ, 1972, том 63, No 10, с. 1417-1420.
- [22] Алехин А.Д., Цебенко А.В., Шиманский Ю.И. О корреляционных свойствах вещества в гравитационном поле вблизи критической точки. // Сб. Физика жидкого состояния, 1979, вып. 7, с. 97-102.
- [23] Алехин А.Д. Влияние гравитационного поля на критические параметры двойных растворов. // УФЖ, 1983, том 28, No 12, с. 1829-1832.
- [24] Алехин А.Д., Абдикаримов Б.Ж., Булавин Л.А. Особенности поведения двойных растворов в гравитационном поле вблизи критической точки жидкость-пар. // УФЖ, 1992, том 37, No 7, с. 1017-1020.

- [25] Алехин А.Д. Поведение радиуса корреляции в гравитационном поле. // ЖЭТФ, 1977, том 72, No 5, с. 1880-1884.
- [26] Алехин А.Д., Шиманский Ю.И. Влияние гравитационного поля на корреляционные свойства вещества вблизи границы раздела фаз. // Изв. вузов. Физика, 1976, вып. II, с. 82-87.
- [27] Алехин А.Д. Энергия флуктуаций вблизи критической точки. // УФЖ, 1988, том 33, No 1, с. 152-155.
- [28] Алехин А.Д., Голик А.З., Крупский И.П., Чалый А.В., Шиманский Ю.И. Рассеяние света і термодинамические свойства растворов в критической области парообразования. // Сб. Физика жидкого состояния, 1973, No 1, с. 65-81.
- [29] Булавин Л.А., Шиманский Ю.И. Масштабная функция гравитационного эффекта в этане. // Известия вузов. Физика, 1982, No 4.
- [30] Булавин Л.А., Мельниченко Ю.Б., Шилов В.В., Липатов Ю.С. Скейлинговая зависимость параметра порядка от температуры в системе полистирол дейтероциклогексан. // Матем. методы для исследования полимеров и биополимеров, Пушкино, 1985.
- [31] Булавин Л.А., Мельниченко Ю.Б., Шиманский Ю.И. Масштабная функция гравитационного эффекта для парциальной плотности компонентов раствора. // Физика жидкого состояния, 1987, No 15.
- [32] Булавин Л.А. Критические характеристики бинарных растворов / В кн. Основы физики воды, с. 70-97. Киев, Наукова думка, 1991.
- [33] Алехин А.Д., Булавин Л.А. Модель Ван-дер Ваальса и расширенное масштабное уравнение состояния вещества. // УФЖ, 1991, том 36, No 3, с. 383-387.
- [34] Алехин А.Д. Полевая асимметрия уравнения критической изотермы и гравитационного эффекта // Известия Вузов. Физика, 1986, вып. I, с. 78-81.
- [35] Булавин Л.А., Мельниченко Ю.Б., Шиманский Ю.И. Асимметрия критической изотермы этана. // Физика жидкого состояния, 1982, вып. 10.
- [36] Алехин А.Д. Сжимаемость вещества и гравитационный эффект вблизи критической точки. // УФЖ, том 28, No 8, с. 1261-1263.
- [37] Алехин А.Д. Сжимаемость вещества и гравитационный эффект вдоль критической изотермы. // Изв. Вузов. Физика, 1985, No 7, с. 104-107.
- [38] Голик А.З., Алехин А.Д., Чалый А.В., Шиманский Ю.И. Исследование гравитационного эффекта вблизи критической точки индивидуальных веществ и растворов. // Уравнение состояния газов и жидкостей. М., Наука, 1975.
- [39] Булавин Л.А., Мельниченко Ю.Б., Шиманский Ю.И. Высотная зависимость концентрации He в бинарной смеси $CO_2 - He$. // Вестник Киевского госуниверситета, физика, 1985, No 28.
- [40] Булавин Л.А., Остаевич Ю.М., Симкина А.П., Стрелков А.В. Плотность этана вблизи критической точки жидкость-пар. 1. Распределение плотности по высоте. // УФЖ, 1971, том 15, No 1.
- [41] Булавин Л.А., Литвиненко В.В., Мельниченко Ю.Б., Шиманский Ю.И. Критические явления в системе $CO_2 - C_2H_6$. // Рукопис. деп. в Укр. ВИНТИ No 1179, УК-Д83.

**CRITICAL LIQUID VAPOUT PHENOMENA
UNDER GRAVITY**

A.D.Alekhin, L.A.Bulavin