

ТЕПЛОФІЗИКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

УДК 532.536.

Алехин А. Д.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко

Взаимосвязь уравнений состояния малых флуктуационно-дисперсных систем и гравитационного эффекта в макросистемах в критическом состоянии

На основе флуктуационной теории фазовых переходов макро-систем предложена флуктуационно-дисперсная структура малых ограниченных систем в критическом состоянии. Отличительной особенностью такой структуры является равенство числа флуктуаций параметра порядка $N_f(s)$ в поверхностном слое $s=4\pi l^2$ радиуса l и их числа $N_f(v)$ в объеме $v=4/3 \cdot \pi(l-2R_c)^3$. Оценены линейные размеры такой малой сферической системы и их связь с температурой и химическим потенциалом, подобно соотношениям М. Фишера $t \sim I^{-1/\nu}$, $\Delta\mu \sim I^{-1/\xi}$. Исходя из качественно одинаковых немонотонных температурных зависимостей различных свойств макронеоднородных систем в поле гравитации Земли и малых ограниченных систем в критическом состоянии предложен вид уравнения состояния малых ограниченных систем, апробированный на основе экспериментальных данных.

Вступление. В настоящее время продолжают экспериментальные и теоретические исследования критического состояния вещества как в макроскопических образцах [1-4], линейные размеры которых L значительно превосходят радиус корреляции системы ($L \gg R_c$), так и в малых ограниченных системах размером $l \geq 2R_c$ [5-6]. В современной научной литературе это критическое состояние вещества именуется как сверхкритический (СКФ) [7] или критический флюид (КФ) [8]. Интерес к этим исследованиям, в первую очередь, связан с широким практическим использованием уникальных свойств СКФ в новейших промышленных технологиях [7].

Успешное практическое использование уникальных свойств КФ зависит от адекватного выбора уравнения состояния вещества как в макро- так и в малых ограниченных системах. Для построения такого уравнения состояния макросистем в [4] использованы результаты экспериментальных исследований гравитационного эффекта: высотных и температурных зависимостей градиента плотности $d\rho/dz$, интенсивности рассеянного света $I(z) \sim d\rho/dP(z) \sim \beta_T$, сжимаемости $\beta_T \sim R_c^{2-\eta}$, радиуса корреляции R_c пространственно неоднородного вещества в критическом состоянии, а также данные немонотонных температурных зависимостей малых флуктуационно-дисперсных систем различного размера в критическом состоянии.

1. Структурные характеристики малых флуктуационно-дисперсных систем в критическом состоянии. Ранее в работах [4,8,12] на основе флуктуа-

ционной теории фазовых переходов (ФТФП) [9-11] показано, что физический механизм успешного использования уникальных свойств КФ в современных промышленных технологиях как макро так и малых ограниченных систем связан с флуктуационно-структурными характеристиками КФ: радиусом корреляции R_c , числом флуктуаций параметра в одном моле вещества N_ϕ , плотностью вещества $\rho_\phi \geq 3\rho_k$ внутри малых флуктуационных объемов $v_\phi = 4/3 \pi R_c^3$.

Для малых ограниченных систем М. Фишером [5,6] вблизи критической точки (КТ) предложены уравнения для R_c и термодинамического потенциала $\Phi_{\text{синг}}$ в виде

$$R_c = 1 f_{R_c}(at \cdot l^{1/\nu}, b\Delta\mu \cdot l^{1/\xi}), \quad \Phi_{\text{синг}} = t^{-3} f_{\Phi_{\text{синг}}}(at \cdot l^{1/\nu}, b\Delta\mu \cdot l^{1/\xi}). \quad (1)$$

Здесь f_{R_c} и $f_{\Phi_{\text{синг}}}$ – масштабные функции радиуса корреляции и термодинамического потенциала, $t = (T - T_k)/T_k$; $\Delta\mu = (\mu - \mu_k)/\mu_k$; T_k и μ_k – критические значения температуры и химического потенциала; ν и ξ – критические показатели флуктуационной теории фазовых переходов (ФТФП) [9-11]. Исходя из (1) М. Фишером [5,6] при условии $R_c \rightarrow 1$ предложена связь термодинамических величин $\Delta\mu$ и t с линейным размером ограниченной системы l ($\Delta\mu \sim t^{-1/\xi}$, $t \sim l^{-1/\nu}$).

К сожалению, в [5,6], а также в дальнейших исследованиях [13-20] вид масштабных функций f_{R_c} и $f_{\Phi_{\text{синг}}}$, которые определяют уравнение состояния малых ограниченных систем $l \geq R_c$ вблизи КТ, не установлен.

Для построения такого уравнения состояния вещества следует разработать конкретную физическую модель малых флуктуационно-дисперсных систем. В первую очередь, в таких малых системах необходимо учесть роль поверхностных явлений. В этой модели можно полагать, что число флуктуаций параметра порядка $N(s)$ в поверхностном слое $s = 4\pi l^2$ малой сферической системы радиуса l должно быть сравнимо с числом флуктуаций параметра порядка $N(v)$ в объеме малой системы $v = 4/3\pi (l - 2R_c)^3$, а именно:

$$N(s) = 4\pi l^2 / 4\pi R_c^2 \approx N(v) = 4/3 \pi (l - 2R_c)^3 / 4/3 \pi R_c^3. \quad (2)$$

Из (2) следует соотношение $R_c/l \approx 1 - 6R_c/l$, на основе которого находим связь между размером малой системы l и радиусом корреляции R_c

$$l \approx 10 \cdot R_c \quad (3)$$

Тогда, используя в (3) величину радиуса корреляции $R_c = r_0 \cdot t^{-\nu}$, ($r_0 = (3 \div 5) \text{Å}$, $\nu \approx 2/3$) [4, 21], определим во флуктуационной области температур ($t = 10^{-5} \div 10^{-2}$) размеры малых флуктуационно-дисперсных систем $l = (10^{-1} \div 10) \text{ мкм}$.

Исходя из вида температурной и полевой зависимости радиуса корреляции вдоль термодинамических направлений критической изохоры $R_c \sim t^{-\nu}$ и критической изотермы $R_c \sim \Delta\mu^{-\xi}$, находим взаимосвязь термодинамических параметров t и $\Delta\mu$ малых ограниченных систем с линейным размером системы l

$$t \sim l^{-1/\nu}, \quad \Delta\mu \sim l^{-1/\xi} \quad (4)$$

Как видно, полученный результат (4) полностью соответствует выводам М. Фишера [5,6] (1).

Для дальнейшего описания физической модели малых ограниченных систем воспользуемся результатами исследований еще одной структурной характеристики КФ – плотностью вещества $\bar{\rho}_\phi \geq 3\rho_k$ внутри флуктуационного объема $v_\phi = 4/3 \pi R_c^3$ [12]. Используя этот результат можно сделать вывод об отсутствии гравитационного эффекта внутри крупномасштабных флуктуаций параметра порядка.

Такой же вывод следует из положений ФТФП [9-11], что в малых флуктуационных объемах $v_0 \approx l^3$ вблизи КТ амплитуда флуктуаций параметра порядка

$$\left\langle \left(\frac{\Delta \rho}{\rho k} \right)^2 \right\rangle_{v_0}^{1/2} = \left(\frac{k_B T}{v_0} \beta_T \right)^{1/2}$$

по своей величине сравнима с самим параметром порядка $(\rho - \rho_k) / \rho_k = \rho_k^{-1} \frac{d\rho}{dz} l$ [4, 22] в поле гравитации Земли.

На основе этих соотношений в [4,22] были определены линейные размеры такой пространственно однородной системы $l \leq 10^{-2} t^{1/5}$ (см), в которой флуктуационный характер движения молекул полностью разрушает высотное изменение плотности вещества. Расчеты показали, что во флуктуационном диапазоне температур ($t = (10^{-5} \div 10^{-2})$) вещество становится пространственно однородным в слое вещества высотой $l = (10^{-1} \div 10)$ мкм ($l \gg R_c$). То есть в таких тонких слоях толщиной l явление гравитационного эффекта полностью отсутствует.

Ясно, что результаты теоретических исследований [13-20] требуют экспериментальной проверки, что связано со значительными трудностями. Действительно реально заполнить каждый отдельный малый изолированный объем размером $l = (10^{-1} \div 10)$ мкм, который является лишь частью большой макроскопической экспериментально исследованной системы размером $L \gg l$, критической плотностью вещества ($\bar{\rho} \approx \rho_k$) практически очень сложно. Поэтому и сопоставление результатов этих экспериментов с теоретическими расчетами в лучшем случае может носить качественный характер.

2. Гравитационный эффект – высотное распределение свойств малых пространственно однородных горизонтальных слоев КФ. Необходимо все же отметить, что объективную информацию о свойствах вещества в малых ограниченных системах можно получить, изучая особенности поведения неоднородных макроскопических систем размером $L \gg l$ в гравитационном поле вблизи КТ. Дело в том, что в реальных условиях проведения физического эксперимента вследствие неограниченного возрастания сжимаемости вещества под действием поля гравитации Земли $h = \rho_k g z \cdot P_k^{-1}$ в состоянии равновесия КФ становится пространственно неоднородным по высоте. Исходя из представленных выше в п. 1. расчетов свойств малых ограниченных систем именно такая неод-

нородная макросистема размером $L = (1 \div 10)$ см состоит из непрерывного высотного распределения малых флуктуационных систем - пространственно однородных тонких горизонтальных слоев вещества размером $l = (10^{-1} \div 10)$ мкм [4, 22]. Индивидуальные характеристики этих тонких однородных слоев вещества определяют и непременно влияют на свойства общей макроскопической системы размером $L \gg l$.

Исходя из данных гравитационного эффекта, полученных оптическими методами светорассеяния, рефрактометрическим и нейтронным [4, 23, 24] показывает, что в поле гравитации Земли $h = \rho_{\kappa}gz/P_{\kappa}$ в области температур ($t = (10^{-5} \div 10^{-2})$) в камерах высотой $L \approx (1 \div 10)$ см плотность вещества $\rho(z)$ изменяется на 10÷15%. В то же время, градиент плотности $d\rho/dz(z, t)$ и интенсивность рассеянного света $I(z, t)$ – изменяется с высотой почти на два порядка (z – высота, отсчитанная от уровня с критической плотностью вещества).

Совместный анализ многочисленных экспериментальных данных гравитационного эффекта [4, 25-27], полученных оптическими методами светорассеяния и рефрактометрическим впервые показал, что в неоднородном критическом флюиде под действием поля гравитации Земли $|h| = |\rho_{\kappa}gz/P_{\kappa}|$ возникает внутреннее неоднородное электромагнитное поле, значительно превышающее высотное изменение полевой переменной h

$$|\Delta U| = |\Delta \mu| = |\Delta P| = (10 \div 10^2), \quad |h| \gg |h| \text{ [4, 25-27]},$$

$$\Delta \mu = (\mu - \mu_{\kappa}) \cdot \rho_{\kappa} / P_{\kappa}, \quad \Delta P = (P - P_{\kappa}) / P_{\kappa}.$$

3. Немонотонные температурные зависимости различных свойств макронеоднородных систем в поле гравитации Земли. Анализ данных гравитационного эффекта [4, 25-27] впервые показал также, что действие внутреннего электромагнитного поля $|\Delta U| = |\Delta \mu(h, T_{\kappa}, L)| \gg |h|$ приводит к немонотонной температурной зависимости различных свойств неоднородного вещества в критическом состоянии: интенсивности рассеянного света

$$I(t) \sim d\rho/d\mu \sim R_c^{2-\eta} = (t^{-\nu} \Phi(Z^*))^{2-\eta};$$

сжимаемости $d\rho/d\mu$; радиуса корреляции R_c на различных фиксированных высотах z , то есть при постоянных полях $\Delta \mu(h)$. Здесь $\Phi(Z)$ – масштабная функция масштабного параметра $Z = \Delta \mu / t^{\nu/\xi}$ ФТФП [9-11]. Максимальные значения этих характеристик неоднородного вещества соответствуют не критической температуре T_{κ} , а температурам $T_m > T_{\kappa}$.

В качестве примера, на рис. 1, 2 представлены экспериментальные данные немонотонных температурных зависимостей интенсивности рассеянного света $I(t) \sim \beta_T$ и радиуса корреляции $R_c(t)$ во фреоне-113 при постоянных полях $\Delta \mu(h)$ на высотах $z = (0 \div 20)$ мм, отсчитанных от уровня критической изохоры.

Как видно из рис. 1, 2, максимальные величины этих характеристик неоднородного вещества соответствуют не критической температуре T_{κ} , а температурам $T_M > T_{\kappa}$.

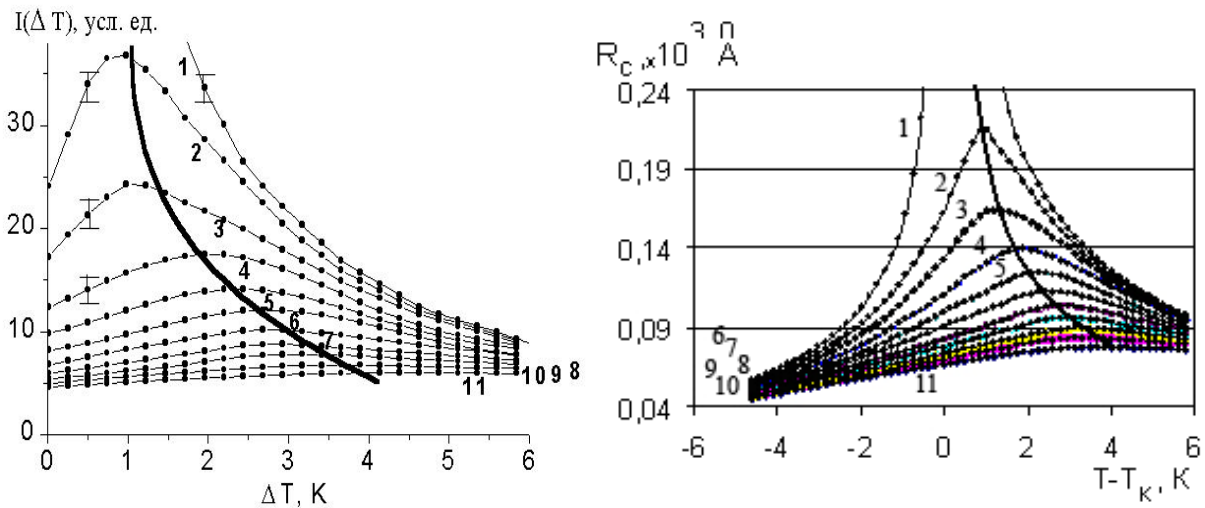


Рис. 1, 2. Температурные зависимости интенсивности рассеянного света $I(t) \sim R_c^{2-\eta}$, рис. 1. и радиуса корреляции $R_c(t)$, рис. 2. при фиксированных полях $\Delta\mu(h) \sim z$ – на фиксированных высотах z неоднородного вещества (фреон-113) в гравитационном поле:

1 – 0 см; 2 – 0.2 см, 3 – 0.4 см, ... , 11 – 2.0 см.

Ранее в работах [4,30] были исследованы свойства неоднородного вещества вдоль этой линии экстремумов интенсивности рассеянного света на высотах $h \neq 0$, что соответствует условию

$$\left(\frac{dI}{dt}\right)_h \sim \left(\frac{d\beta_t}{dt}\right)_h \sim \frac{d\Phi(z^*)}{dz^*} \frac{dz^*}{dt} = 0. \quad (5)$$

Согласно (5) [4,30], вдоль линии экстремальных значений восприимчивости вещества масштабная переменная $z^* = \Delta\mu t^{-\beta\delta}$ ФТФП [9-11] является постоянной величиной. Условие $z^* = \text{const}$ одновременно означает постоянство масштабных функций $\Phi(z^*)$, $d\Phi/dz^*(z^*)$ вдоль этой линии. Тогда, согласно ФТФП, равновесные свойства вещества в этих условиях (5) описываются степенными зависимостями от температуры: радиуса корреляции $R_c \sim t^{-\nu}$, плотности $\Delta\rho = dF_\phi/d\mu \sim t^\beta$, восприимчивости $d\rho/d\mu = d^2F_\phi/d\mu^2 \sim t^{-\gamma}$ как на критической изохоре или границе раздела фаз; и «полевыми» (высотными) зависимостями: радиуса корреляции $R_c \sim h^{-\xi}$, плотности $\Delta\rho(h) \sim |h|^{1/\delta}$, восприимчивости $d\rho/d\mu \sim |h|^{1/\delta-1}$ – как вдоль критической изотермы. Сделанные выводы об указанных свойствах макронеоднородных систем вдоль линий их экстремумов $I(t_m) \sim d\rho/d\mu \sim R_c^{2-\eta} = (t_m^{-\nu} \Phi(z^*))^{2-\eta}$ полностью подтверждаются экспериментально [4, 30].

Исходя из взаимосвязи величины внутреннего поля $\Delta\mu(L) \sim L^{-x}$ ($x=0.4$) [4, 26, 27] в неоднородной макросистеме с линейным размером системы L , полученные данные (рис. 1, 2.) можно трактовать как немонотонные температурные зависимости интенсивности рассеянного света $I(t) \sim R_c^{2-\eta}$ и радиуса корреляции $R_c(t)$ вещества в камерах различного линейного размера L . То есть, уменьшение линейного размера макросистемы L соответствует увеличению поля $\Delta\mu(h)$.

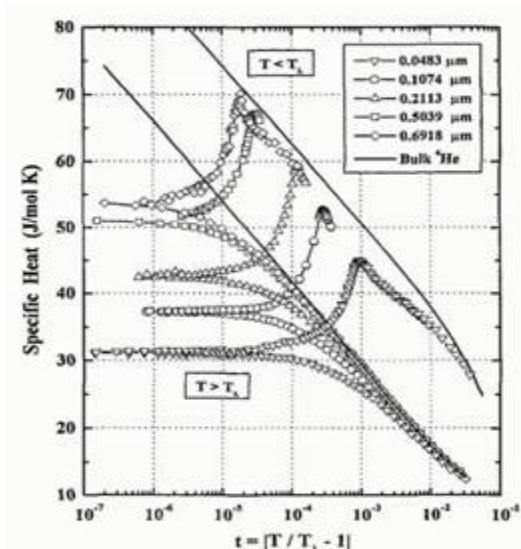


Рис. 3. Зависимость теплоемкости для системы ${}^4\text{He}$ от температуры [33] при различных линейных размерах системы l .

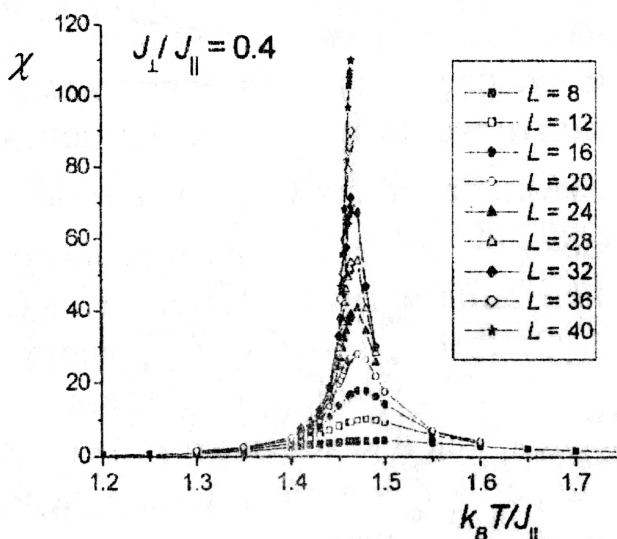


Рис. 4. Температурная зависимость восприимчивости для модели магнитной сверхрешетки Fe_2V_{13} [35] при различных размерах решетки l .

При этом, из рис. 2. видно, что радиус корреляции системы уменьшается, а температура t_m экстремумов увеличивается.

Сделанные выводы подтверждаются экспериментальными данными высотной и температурной зависимости интенсивности рассеянного света $I(L, h, t)$ и радиуса корреляции $R_c(L, h, t)$ в неоднородных пентане и фреоне-113 в камерах различной высоты L : (2, 4, 10) см [4, 26, 27]. Эти данные показали, что при уменьшении высоты камеры L на одинаковых высотах относительно уровня критической изохоры $z = \text{const}$ $I_1(L_1=10 \text{ см}) \sim R_c^{2-\eta} > I_2(L_2=4 \text{ см}) \sim R_c^{2-\eta} > I_3(L_3=2 \text{ см}) \sim R_c^{2-\eta}$. Этот результат свидетельствует о том, что в камерах различной высоты L на одинаковых высотах z относительно уровня критической изохоры выполняется неравенство $\Delta\mu_1(L=10 \text{ см}) < \Delta\mu_2(L=4 \text{ см}) < \Delta\mu_3(L=2 \text{ см})$, подобное условию М. Фишера [5,6] (4).

5. Немонотонные температурные зависимости теплоемкости и восприимчивости в малых ограниченных системах в критическом состоянии. В дальнейшем, гораздо позже, в работах [31-35] и других подобные немонотонные температурные зависимости были получены при исследовании теплоемкости в малых ограниченных системах $l \ll L$. Для примера на рис. 3. приведены немонотонные температурные зависимости теплоемкости в ${}^4\text{He}$ в малых ограниченных системах в условиях невесомости космического полета. Как видно из этих экспериментальных данных, при уменьшении линейного размера системы величина теплоемкости вдоль линии экстремумов $C_v(t_m)$ уменьшается, а температура t_m увеличивается ($C_v(l_2) > C_v(l_1)$ ($l_2 > l_1$, $t_{m2} \sim l_2^{-1/\nu}$, $t_{m1} \sim l_1^{-1/\nu}$).

Количественный анализ этих экспериментальных данных поведения теплоемкости $C_v(t)$ в ${}^4\text{He}$, представленных на рис. 3 показал, что вдоль линии их экстремальных значений величина теплоемкости подчиняется соотношению

$C_v(t) \sim |t|^{-\alpha}$ ($\alpha = 0.12$), подобному направлению критической изохоры. Зависимость $C_v(t, l)$ от линейного размера системы имеет вид $C_v(l) \sim (l^{-1/\nu})^{-\alpha} \sim l^{\alpha/\nu}$. При этом величина критического показателя степени $\alpha/\nu=0.19$, подтверждается экспериментально. Полученный результат согласуется с соотношением М. Фишера [5,6] $t \sim l^{-1/\nu}$ (4) при $\nu=0.636$. То есть, при увеличении линейного размера малой ограниченной системы теплоемкость вещества увеличивается.

Такие же немонотонные температурные зависимости различных термодинамических откликов: теплоемкости $C_v(t, l)$, магнитной восприимчивости $\chi(t, l)$ в тонких магнитных пленках Fe_2V_{13} были получены методом Монте-Карло [35]. Полученные результаты приведены на рис. 4. Из этого рисунка также следует, что при уменьшении линейного размера магнитной системы величина магнитной восприимчивости $\chi(t, l)$ уменьшается, а температура максимума t_m увеличивается.

Подобный анализ был проведен вдоль линии экстремальных значений магнитной восприимчивости $\chi(t, l)$ системы Fe_2V_{13} (рис. 4.) [35].

Анализ этих данных показывает, что температурная зависимость восприимчивости $\chi(t)$ подчиняется соотношению $\chi(t) \sim t^{-\gamma}$ ($\gamma \approx 1.25$), что соответствует термодинамическому направлению критической изохоры. В то же время зависимость $\chi(l)$ от линейного размера l подчиняется соотношению $\chi(l) \sim l^2$. Этот результат соответствует полевой зависимости восприимчивости $\chi(\Delta\mu) \sim |\Delta\mu|^{-2\xi}$ вдоль направления критической изотермы при условии выполнения соотношения М. Фишера $|\Delta\mu| \sim l^{-1/\xi}$ [5,6] (1), (4) для малых ограниченных систем.

Как видим, представленный выше анализ результатов [25-35] (рис. 1-4) однозначно свидетельствует о качественно аналогичном немонотонном температурном поведении различных свойств макро- и малых ограниченных систем при фиксированных значениях критических полей разной природы $\Delta\mu(L, l)$ ($\Delta\mu \sim L^{-x}$, $\Delta\mu \sim l^{-1/\xi}$). Эти экспериментальные данные свидетельствуют о прямой связи свойств малых ограниченных систем вблизи КТ со свойствами систем макроскопических, которые описываются известными масштабными уравнениями ФТФП [9-11] и уравнениями гравитационного эффекта в макросистемах [4,36].

Исходя из этого, вид уравнения состояния радиуса корреляции $R_c(t, \Delta\mu)$ и связанных с ним различных свойств КФ: сжимаемости $\beta_T \sim R_c^{2-\eta} \sim t^{-\gamma}$, теплоемкости $C_V \sim R_c^{\alpha/\nu} \sim t^{-\alpha}$ в малых ограниченных систем необходимо искать на основе ФТФП макросистем [9-11] с использованием соотношений М.Фишера [5,6] $\Delta\mu \sim l^{-1/\xi}$ и $t \sim l^{-1/\nu}$ (1), (4).

В дальнейшем конкретный вид масштабной функции для малых ограниченных систем в более широком интервале параметров $t, \Delta\mu$ может быть представлен с использованием параметрического уравнения состояния вещества [37], полученного в [4, 36] для макронеоднородных систем в критическом состоянии.

6. Физические механизмы немонотонных температурных зависимостей различных свойств макронеоднородных и малых ограниченных КФ.

В настоящей работе эти немонотонные температурные зависимости качественно поясним, используя вид высотной и температурной зависимости интенсивности рассеянного света $I(z,t) \sim (d\rho/dP)_T(z, t)$ и сжимаемости $\beta_T \sim (d\rho/dP)_T(z, t)$ (рис. 1) неоднородной системы в поле гравитации Земли [30].

$$I(z,t) \sim \beta_T \sim \left[at^\gamma + b(\Delta\rho(z,t))^{\delta-1} \right]^{-1} \quad (6)$$

Из (6) следует, что вдали от критической температуры ($t \geq 10^{-2}$), при условии $at^\gamma \gg b(\Delta\rho)^{\delta-1}$ и уменьшении t интенсивность рассеянного света $I(z,t) \sim d\rho/dP$ возрастает. Однако, вблизи критической температуры ($t \approx 10^{-5}$) при условии $at^\gamma \ll b(\Delta\rho)^{\delta-1}$ при увеличении t величина параметра порядка $\Delta\rho(z,t)$ уменьшается (рис. 1). Таким образом, интенсивность рассеянного света $I(z,t) \sim d\rho/dP$ возрастает. Такое поведение сжимаемости вещества β_T приводит к немонотонной температурной зависимости интенсивности рассеянного света $I(z, t) \sim \beta_T(z, t)$. При этом максимальное значение интенсивности рассеянного света будет соответствовать закритической области температур.

Поясним теперь с помощью соотношения (6) немонотонные температурные зависимости различных свойств малых ограниченных систем $l \approx 10R_c$ (3) (рис. 3-4). Для этого воспользуемся схематическим видом двух малых систем сферической формы: радиусами r_1 и r_2 ($r_1 \gg r_2$, $v_1 \sim r_1^3 \gg v_2 \sim r_2^3$).

В образцах $v_1(r_1)$ и $v_2(r_2)$ плотность заполнения критическим флюидом равна критической ($\rho_1(r_1) = \rho_2(r_2) = \rho_c$). То есть, величина параметра порядка в обоих малых объемах $v_1(r_1)$ и $v_2(r_2)$ равна 0 ($\Delta\rho(r_1, r_2) = (\rho(r_1, r_2) - \rho_c)/\rho_c = 0$). При этом число молекул вещества в различных объемах будет различным ($n_1(v_1) \gg n_2(v_2)$).

Эти малые объемы $v_1(r_1) \gg v_2(r_2)$ рассмотрим при трех температурах: 1 – вне флуктуационной области при $t_1 \geq 10^{-1}$; 2 – во флуктуационной области $t_2 \leq 10^{-2}$; 3 – вблизи критической температуры $t_3 = (10^{-5} \div 10^{-4})$. Вдали от критической температуры вне флуктуационной области, согласно ФТФП [9-11], крупномасштабные флуктуации параметра порядка отсутствуют. В этом случае при $t_1 \geq 10^{-1}$ малые сферические объемы $v_1(r_1)$ и $v_2(r_2)$ полностью заполнены молекулами вещества. Во флуктуационной области температур $t_2 \leq 10^{-2} \ll t_1$ в малых объемах $v_1 \gg v_2$ начинается процесс образования и распада флуктуаций параметра порядка.

Необходимо отметить, что некоторая часть молекул вещества, взаимодействующих с внутренней поверхностью ограничивающего объема, не принимает участия в процессе образования и распада флуктуаций параметра порядка. Поэтому количество молекул вещества $n_{\phi 1}(r_1)$ и $n_{\phi 2}(r_2)$, принимающих участие в процессе образования флуктуаций параметра порядка, станет меньше первоначального их количества: ($n_{\phi 1}(r_1) < n_1(r_1)$, $n_{\phi 2}(r_2) < n_2(r_2)$). В результате средняя плотность вещества $\rho^*(t)$ в малых объемах $v_1 \gg v_2$ становится меньше первоначальной критической плотности заполнения веществом ρ_c

$$(\rho_1^*(v_1, t_2) < \rho_c \text{ и } \rho_2^*(v_2, t_2) < \rho_c).$$

В связи с этим величины параметров порядка $\Delta\rho_1 = (\rho_k - \rho_1)/\rho_k > 0$ и $\Delta\rho_2 = (\rho_k - \rho_2)/\rho_k > 0$ в обоих образцах $v_1(r_1)$ и $v_2(r_2)$ становятся отличными от нуля.

Свяжем теперь параметры порядка $\Delta\rho(t, r_1, r_2)$ в ограниченных системах $v_1(r_1)$ и $v_2(r_2)$ с их радиусами r_1 и r_2 . Выше было показано, что величина параметра порядка $\Delta\rho$ зависит от относительного числа молекул в поверхностном слое малого объема $n_s(r)$ и в объеме $n_v(r)$. Для образцов различного размера r_1 и r_2 можно записать: $n_s(r_1) \sim r_1^2$, $n_v(r_1) \sim r_1^3$, $n_s(r_2) \sim r_2^2$, $n_v(r_2) \sim r_2^3$. Исходя из этих соотношений, величины параметров порядка $\Delta\rho(r_1, r_2)$ в различных малых ограниченных системах $v_1(r_1)$ и $v_2(r_2)$ на основе проведенного выше анализа, необходимо представить в виде: $\Delta\rho(r_1, t) \sim n_{s1}/n_{v1} \sim (1/r_1)^x$, $\Delta\rho(r_2, t) \sim n_{s2}/n_{v2} \sim (1/r_2)^x$ ($x = 3 - 1/\xi > 0$). То есть, величина параметра порядка $\Delta\rho(t, r_1)$ в объеме $v_1(r_1)$ будет меньше, чем в объеме $v_2(r_2)$.

Вследствие этого, в точках экстремумов величины теплоемкости $C_v(t_m, r)$ и восприимчивости $\chi(t_m, r)$ подчиняются неравенствам: $C_v(t_m, r_1) > C_v(t_m, r_2)$ и $\chi(t_m, r_1) > \chi(t_m, r_2)$. Этот результат подтверждается экспериментально (рис. 3-4) и согласуется с результатами экспериментальных исследований систем макроскопических $L \gg l$ [4].

Подобный механизм возникновения немонотонных температурных зависимостей различных свойств малых ограниченных систем ($l \ll L$) можно предложить для систем иной формы: тонких плоскопараллельных слоев вещества, а также цилиндрических систем радиуса $r \geq R_c$.

Выводы. Представленные выше результаты экспериментальных и теоретических исследований свойств макро-неоднородных и малых ограниченных систем приводят к следующим выводам.

1. Исходя из анализа прямой взаимосвязи величины параметра порядка $\Delta\rho = (\rho - \rho_k)/\rho_k$ и амплитуды флуктуаций параметра порядка $\sqrt{\langle (\Delta\rho/\rho_k)^2 \rangle_{v_0}}$ ФТФП на основе анализа экспериментальных данных гравитационного эффекта в КФ показано, что в малых ограниченных системах размером $l \approx (0.1 \div 10)$ мкм в области температур $t_3 = (10^{-5} \div 10^{-2})$ явление гравитационного эффекта полностью отсутствует. В связи с этим гравитационный эффект в макроскопических образцах высотой $L = (1 \div 10)$ см $\gg l$ предлагается трактовать как высотное изменение различных свойств тонких горизонтальных пространственно однородных слоев вещества толщиной $l \approx (0.1 \div 10)$ мкм и использовать его для изучения свойств малых ограниченных систем.

2. Показано, что немонотонные температурные зависимости различных свойств малых ограниченных систем размером $l \approx 10 \cdot R_c$ связаны с температурным изменением величины параметра порядка $\Delta\rho$ в ограниченном объеме за счет электромагнитного взаимодействия молекул вещества со стенками, ограничивающими его объем.

3. На основе рассмотренной модели вещества в малых ограниченных системах $l \approx (0.1 \div 10)$ мкм предложена связь величины параметра порядка $\Delta\rho = (\rho - \rho_k) / \rho_k$ ограниченной системы с ее размером r ($\Delta\rho(r) \sim r^{-x}$, $x = 3 - \xi^{-1} > 0$).

4. Исходя из однотипных немонотонных температурных зависимостей различных свойств макронеоднородных систем $L = (1 \div 10)$ см в поле гравитации Земли и свойств малых ограниченных флуктуационно-дисперсных систем $l \approx (0.1 \div 10)$ мкм, на основе ФТФП [9-11] и уравнения гравитационного эффекта [4, 36] предложен вид масштабного уравнения состояния малых ограниченных систем в критическом состоянии, которое апробировано при анализе экспериментальных данных различных свойств ряда малых ограниченных систем.

Литература:

1. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. – М.: Наука, 1987. – 272 с.
2. Анисимов М.А., Рабинович В.А., Сычев В.В. Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 190 с.
3. Иванов Д.Ю. Критическое поведение неидеализированных систем. – М.: Физматлит, 2003 – 248 с.
4. Алехин А.Д., Дорош А.К., Рудников Е.Г. Критическое состояние вещества в поле гравитации Земли. – Киев: Политехника, 2013. – 402 с.
5. M. E. Fisher, M.S. Green // Proceedings of the Enrico Fermi International School of Physics. Academic, New York, 1971.
6. M.E. Fisher, M.N. Barber // Physical Review Letters. 1972. – Vol/ 28 – P. 1516.
7. Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В., Поляков В.С. // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. – 2006. – Том 1, № 1. – С. 27-51.
8. Алехин А.Д., Билоус О.И. Критический флюид в поле гравитации земли // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. – 2014. – №2. – С. 74-82.
9. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. Пер. с англ. – М.: Мир, 1973. – 419с.
10. Ма Ш. Современная теория критических явлений. Пер. с англ. – М.: Мир, 1980. – 298 с.
11. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. – М.: Наука, 1982. – 382 с.
12. Алехин А.Д. Сверхкритический флюид в поле гравитации Земли // Мониторинг. Наука и технологии. – 2011. – Vol. 1(6). – С. 69-78.
13. Landau D. P. Finite-size behavior of the simple-cubic Ising lattice. – Physical Review B. – 1976. – Vol. 14. – 255-262.
14. M. N. Barber, C. Domb and J. L. Lebowitz Finite-size Scaling in Phase Transitions and Critical Phenomena. – Academic Press, 1983. – Vol. 8.
15. V. Privman Size Scaling and Numerical Simulation of Statistical Systems. – World Scientific, 1990.
16. Булавин Л.А., Чалый К.О., Чалый А.В. Специфика критических явлений в малых объемах жидкостей // Украинский физический журнал. – 1995. – 40, № 8. – С. 809-812.

17. Чалый К.О. Критическая опалесценция света в пространственно ограниченных средах с геометрией плоского слоя // Украинский физический журнал. – 1996. – 410, № 10. – С. 931-932.
18. Булавін Л.А., Чалый К.О. Нейтронна оптика мезомасштабних рідин. – К.: Наукова думка, 2006. – 211 с.
19. Булавин Л.А., Гаврюшенко Д.И., Сысоев В.М. Расчет профиля плотности жидкости в плоских несмачиваемых порах // Журнал физической химии. – 1996. – Т. 70, № 3. – С. 559-561.
20. Булавин Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сысоев В.М. Критические явления в неоднородных системах. – «Киевский университет», 1999. – 90 с.
21. Алехин А.Д. Поведение радиуса корреляции в гравитационном поле // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1977. – Т. 72, № 5. – С. 1880-1884.
22. Алехин А.Д. Влияние неизотропности среды на экспериментальные измерения критической опалесценции // Оптика и спектр. – 1980. – Т. 49, №4. – С. 113-118.
23. Булавин Л.А. Свойства жидкостей в критической области. – "Киевский университет", 2002. – 208 с.
24. Шиманский Ю.И., Шиманская Е.Т. Молекулярная физика. – Киев. Киево-Могилянская академия, 2007. – 462 с.
25. Алехин А.Д. Сжимаемость вещества и гравитационный эффект вблизи критической точки // Украинский физический журнал. – 1983. – Т. 28, № 8, – С.1261-1263.
26. Алехин А.Д. Свободная энергия системы и гравитационный эффект вблизи критической точки // Известия вузов. 1983. – № 4. – С. 10-14.
27. Alekhin A.D. Gravity influence on internal field of liquid near the critical point // Journal of Molecular Liquids. – 2006. – V. 127, 1–3. – P. 62–64.
28. Алехин А.Д., Голик А.З., Крупский Н.П., Чалый А.В., Шиманский Ю.И. // Украинский физический журнал. –1968. – Т. 13 – С. 1570.
29. Чалый А.В., Алехин А.Д. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1970. –Т. 39, № 2(8). –С. 337-345.
30. Алехин А.Д., Крупский Н.П., Чалый А.В. Свойства вещества в точках экстремумов восприимчивости при постоянных полях в окрестности критического состояния // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1972. – Т. 63, вып. 4(10). – С. 1417-1420.
31. Воронов В.П., Булейко В.М. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1998. – Т. 113, № 3. – С. 1071.
32. Mehta S., Kimball M.O., Gasparini F.M. Superfluid Transition of ^4He for two-dimensional crossover, Heat Capacity and Finite-Size Scaling // Journal of Low Temperature Physics. 1999 – Vol. 114. – 467p.
33. Kimball M.A., Gasparini F.M. Specific heat of ^4He confined to 9869 Å planar geometry // Physica B. – 2000. – Vol. 284-288. – P. 47-48.
34. Lipa J.A., Goleman M., Striker D.A. // Journal of Low Temperature Physics. – 2001. – 124 (3-4)/ – P. 443.

35. Муртазаев А.К., Хизриев К.Ш., Уздин В.М. «Современные проблемы фазовых переходов и критических явлений». – Махачкала, 2005. – С. 25-37.
36. Алехин А.Д. Взаимосвязь свойств макронеоднородных и нанофлуктуационных систем вблизи критической точки. // Сборник Киевского национального университета «Современные проблемы молекулярной физики». Киевский университет, 2006. – С. 160-168.
37. Schofield P. Parametric representation of the equation of state near a critical point // Physical Review Letters. – 1969. – V.22, № 12. – P.606.

Alekhin A. D.

The relationship between equations of state for small fluctuation-disperse systems and effect of gravity in macro-systems under the critical condition

Summary

The fluctuation-dispersed structure of small limited systems in critical condition is proposed on the basis of macro-systems phase transitions fluctuation theory. A distinctive feature of this structure is the equality of the number of order parameter fluctuations $N_f(s)$ in the surface layer $s=4\pi l^2$ with the thickness l and the number of order parameter fluctuations $N_f(v)$ in volume $v=4/3 \cdot \pi(l-2R_c)^3$. Based on this equation the linear size of a small spherical system have been evaluated, the relationship between the thermodynamic parameters has been determined – the temperature and the chemical potential with the linear size of the system which are similar to relations of M. Fisher $t \sim I^{-1/\nu}$, $\Delta\mu \sim I^{-1/\xi}$. Based on the quality similarities of the non-monotonic temperature dependences of various properties of macroinhomogeneous systems in the Earth gravity field and the non-monotonic temperature dependences of small confined systems properties under critical condition the equation of state has been proposed for small confined systems. This equation has been tested on the basis of experimental data from various properties of small confined systems.

Альо́хін О. Д.

Взаємозв'язок рівнянь стану малих флуктуаційно-дисперсних систем та гравітаційного ефекту в макросистемах у критичному стані

АНОТАЦІЯ

На основі флуктуаційної теорії фазових переходів макро-систем запропонована флуктуаційно-дисперсна структура малих обмежених систем у критичному стані. Відмінною особливістю такої структури є рівність числа флуктуацій параметра порядку $N_f(s)$ в поверхневому шарі $s=4\pi l^2$ радіусу l та їх числа в об'ємі $v=4/3 \cdot \pi(l-2R_c)^3$. Оцінено лінійні розміри такої малої сферичної системи та їх зв'язок з температурою й хімічним потенціалом, подібно до співвідношень М. Фішера $t \sim I^{-1/\nu}$, $\Delta\mu \sim I^{-1/\xi}$. Виходячи з якісно однакових немонотонних температурних залежностей різних властивостей макронеоднорідних систем у полі гравітації Землі та малих обмежених систем у критичному стані запропоновано вигляд рівняння стану малих обмежених систем, який був апробований на базі експериментальних даних.