УДК 532.536.

О.Д. Альохін, Є.Г. Рудніков

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
фізичний факультет, просп. Глушкова,2, Київ, 03022

Поведінка теплоємності неоднорідних речовин у гравітаційному полі поблизу критичної точки

На основі флуктуаційної теорії фазових переходів досліджені особливості температурної і польової (висотної) поведінки теплоємності неоднорідних рідин в гравітаційному полі поблизу критичної точки. В межах лінійної моделі параметричного рівняння стану знайдено рівняння сингулярної частини теплоємності і проведений розрахунок рівняння лінії максимумів ізохорної теплоємності при сталих температурах вище критичної.

У роботах [1, 2] методами молекулярного розсіяння світла та рефрактометричним уперше було показано, що під дією поля гравітації Землі $h=\rho_к gz/P_к$ в неоднорідній рідині поблизу критичної точки (КТ) виникає неоднорідне внутрішнє поле $\Delta\mu(h)=\frac{\mu(h)-\mu_к}{\mu_к}$, висотна зміна якого значно перевищує зміну гідростатичного тиску $\left(\Delta\mu(h)=\left(10\div10^2\right)h>>h\right)$. (Тут $\rho_к, p_к, \mu_к$ – критичні значення густини, тиску, хімічного потенціалу, g – прискорення вільного падіння, z – висота рівня в камері з речовиною, відлічена від рівня із критичною густиною речовини).

Дія цього неоднорідного поля $\Delta\mu(h)>>h$ приводить до немонотонної температурної залежності інтенсивності розсіяного світла $I(t)\sim\beta_T(t)\sim R_C(t)^2$, стисливості $\beta_T(t)$ [3], радіуса кореляції $R_C(t)$ [4,5] і флуктуаційної частини вільної енергії $F_ф(t)$ [4,5] неоднорідної речовини при постійних полях $\Delta\mu(h)\neq0$. У зв'язку із цим максимальні значення цих характеристик неоднорідної системи відповідають не критичній температурі речовини $t=(T-T_к)/T_к=0$, а температурам $t>0$.

У рамках моделі параметричного скейлінга [6] в [3,5] зроблені висновки, що властивості речовини уздовж цих ліній екстремумів одночасно поєднують у собі властивості речовини уздовж трьох граничних критичних напрямків: критичної ізотерми ($|\theta|=0.845$), критичної ізохори ($\theta=0$), межі поділу фаз ($|\theta|=1$).

У даній роботі на основі виду поверхні вільної енергії системи $F(t,\Delta\mu(h))=C_0R_c^{-3}(t,\Delta\mu(h))$ [4] (рис. 1). проведене дослідження ізохорної теплоємності $C_v=\frac{\partial^2}{\partial t^2}F_ф(Z^*)$ неоднорідних речовин у гравітаційному полі поблизу КТ [7,8].

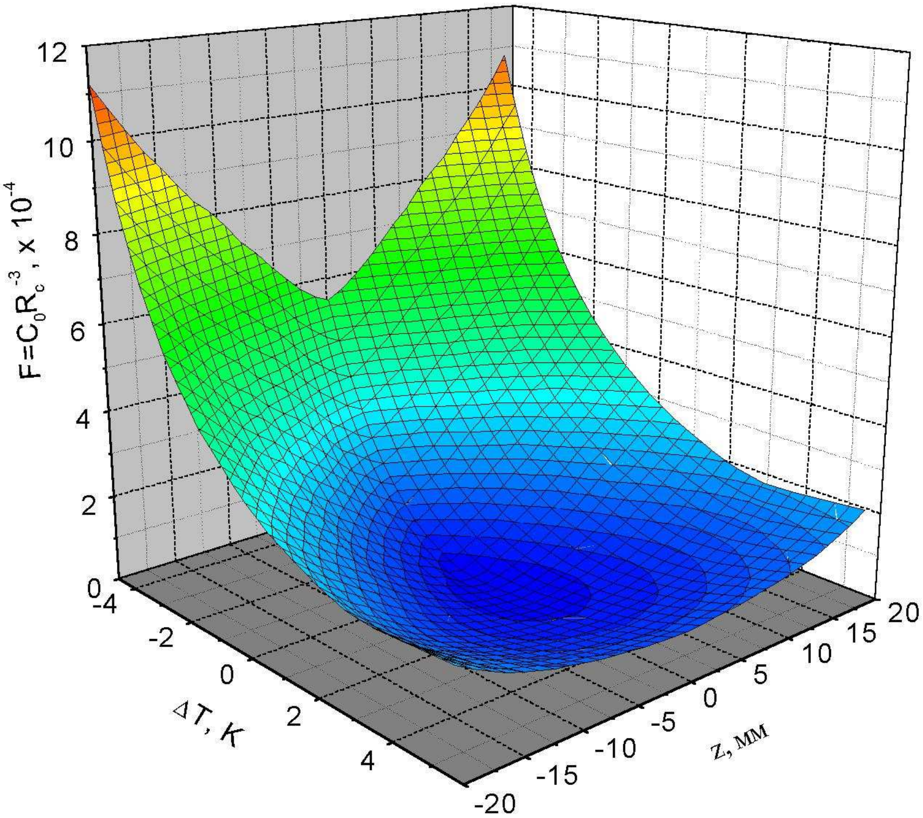

Рис. 1. Поверхня флуктуаційної частини вільної енергії неоднорідного фреону-113 у гравітаційному полі поблизу критичної точки при різних температурах і на різних висотах [4].

Раніше цьому питанню було присвячене вивчення теплоємності неоднорідної речовини у гравітаційному полі [9] на основі класичної теорії критичних явищ. Повернення до цього питання стимулювали сучасні інтенсивні дослідження теплоємності як у макро- так і у нанообмежених системах у космічних умовах [10,11,12].

Згідно флуктуаційної теорії фазових переходів (ФТФП) [13] із виду вільної енергії речовини у гравітаційному полі $F_ф = C_0 R_c^{-3} = C_0 t^{3\nu} \Phi\left(Z_1^*\right)$ (рис. 1.) знайдемо рівняння теплоємності неоднорідної рідини в гравітаційному полі уздовж трьох граничних критичних напрямків – критичної ізохори ($Z_1^* = \Delta\mu / t^{\beta\delta} = (Z_2^*)^{-1/\beta\delta} << 1$, $t > 0$), межі поділу фаз ($Z_1^* << 1, t < 0$), критичної ізотерми ($Z_1^* >> 1$, $Z_2^* << 1$, $t < 0$ та $t > 0$). Для цього використовуємо відповідні асимптотичні розклади масштабних функцій $\Phi\left(Z_1^*\right)$, $\Phi\left(Z_2^*\right)$ [13]

$$\Phi_1\left(Z_1^*\right) = \sum_{n=0}^{\infty} a_{2n}\left(Z_1^*\right)^{2n} \ ; \ \Phi_1\left(Z_1^*\right) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n\left(Z_1^*\right)^{n} \ ; \ \Phi_2\left(Z_2^*\right) = \sum_{n=0}^{\infty} d_n\left(Z_2^*\right)^{n} \quad (1)$$

Тоді на основі (1) теплоємність неоднорідної речовини у цих випадках має вигляд [8]:

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

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

2) $Z^{*}<<1, t<0$

$$C_v = (\frac{\partial^2 F}{\partial t^2})_\mu = 3C_0 b_0^2 t^{3\nu-2}((3\nu-1)\nu b_0 + b_1(\beta\delta-3\nu)(\beta\delta-3\nu+1)(\frac{\Delta\mu}{t^{\beta\delta}}) + ...) \quad (3)$$

3). $Z^{*}>>1$, $t<0$ та $t>0$

$$C_v = (\frac{\partial^2 F}{\partial t^2})_\mu = 6C_0 \Delta\mu^{3\xi-\frac{2}{\beta\delta}}(d_2 d_0 + d_1^2)d_0 + d_1(6d_2 d_0 + d_1^2)(\frac{t}{\Delta\mu^{\frac{1}{\beta\delta}}}) + ...) \quad (4)$$

Схематично вид цих залежностей показаний на рисунках 2 [8].

Отримані результати (2)-(4) приводять до нових висновків стосовно поведінки теплоємності неоднорідної речовини у гравітаційному полі поблизу КТ.

1). У закритичній області температур ($t>0$) поблизу термодинамічного напрямку $Z_1^{*}=\Delta\mu/t^{\beta\delta}<<1$ при віддаленні від рівня критичної ізохори ($\Delta\mu=d\mu/dh\cdot h=0$, $z=0$) теплоємність не зменшується, а навпаки, зростає (у формулі (2) добуток $(3\nu-2\beta\delta)(3\nu-2\beta\delta-1) > 0$). Однак уздовж термодинамічного напрямку $Z_1^{*}>>1$ при збільшенні польовий змінної $\Delta\mu=d\mu/dh\cdot h$ теплоємність неоднорідної речовини зменшується. Таким чином, на закритичних ізотермах $C_v(z,t)$ неоднорідної речовини повинна спостерігатися немонотонна польова – висотна залежність теплоємності з максимумом, що не відповідає рівню критичної ізохори ($\Delta\mu\neq0$).

2) На постійних висотах z ($\Delta\mu$=const) теплоємність неоднорідної речовини поблизу різних напрямків $Z_1^{*}<<1$ і $Z_1^{*}>>1$ поводить себе неоднаково. При наближенні до критичної температури $t\Rightarrow0$ у випадку $Z_1^{*}<<1$ $C_v(z,t)$ зростає при зменшенні t, а у випадку $Z_1^{*}>>1$, навпаки зменшується. Це приводить до немонотонної температурної залежності ізобар теплоємності ($\Delta\mu$=const) з максимумом в області температур $t\neq0$. Лише при $z\Rightarrow0$ ($\Delta\mu\Rightarrow0$) максимум теплоємності відповідає критичній температурі неоднорідної речовини ($t=0$).

3). У докритичній області температур ($t<0$) при віддаленні від рівня межі поділу фаз ($\Delta\mu=0$, $z=0$) величина теплоємності неоднорідної речовини монотонно зменшується як у випадку $Z_1^{*}=\Delta\mu/t^{\beta\delta}<<1$, так і у випадку $Z_1^{*}>>1$ [8].

4) З отриманих результатів слідує, що у закритичній області температур ($t>0$) інтегральна теплоємність $C_v(\Delta z,t)=\int_0^z C_v(z,t)dz$ шарів Δz неоднорідної речовини в гравітаційному полі поблизу напрямку $Z_1^{*}<<1$ монотонно збільшується при $t\Rightarrow0$ ($dC_v/dt<0$). У той же час поблизу напрямку $Z_1^{*}>>1$ при $t\Rightarrow0$ інтегральна теплоємність $C_v(\Delta z,t<0)$ монотонно зменшується ($dC_v/dt>0$). Одержані результати протирічать розрахункам і висновкам робіт [14,15] про зсув температур максимальних значень теплоємності неоднорідних речовин під дією гравітаційного поля.

5). У докритичній області температур ($t<0$) інтегральна теплоємність неоднорідної речовини у всьому діапазоні змін термодинамічних параметрів ($Z_1^{*}<<1$ і $Z_1^{*}>>1$) монотонно збільшується при $|t|\Rightarrow0$ ($dC_v/d|t|<0$).

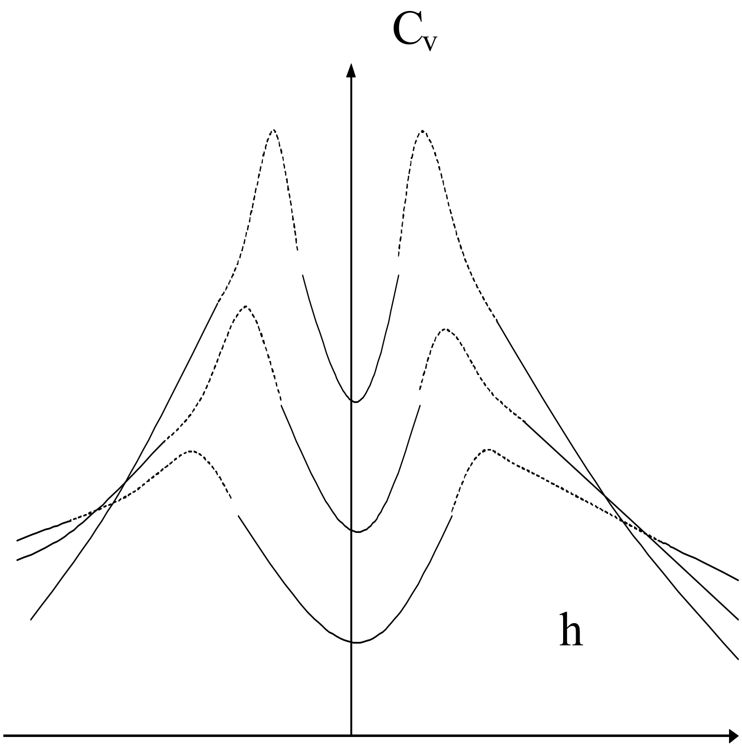

Рис. 2а. Висотні залежності теплоємності неоднорідної речовини в гравітаційному полі в закритичній області температур (t>0).

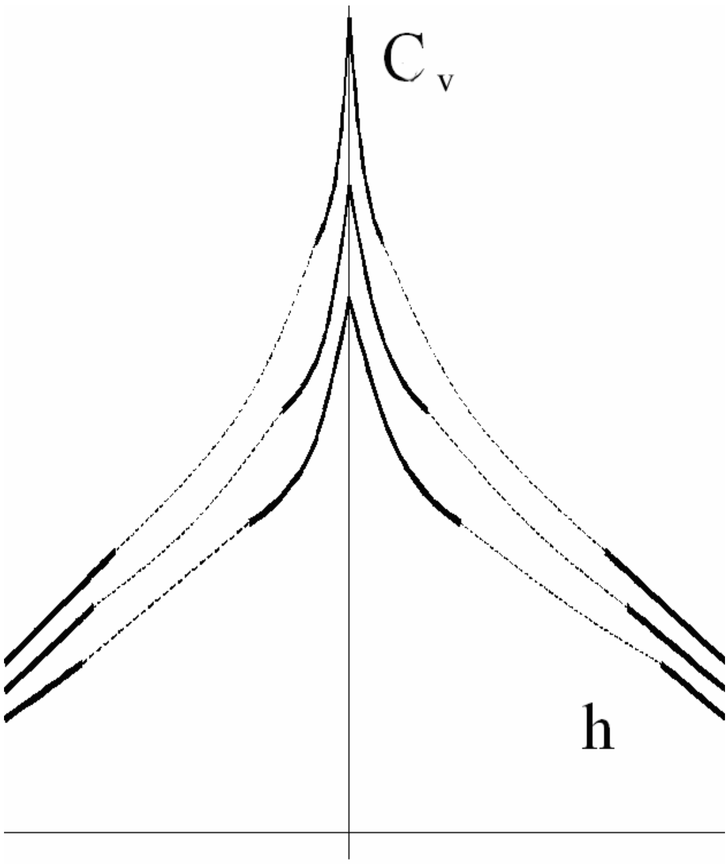

Рис. 2б. Висотні залежності теплоємності неоднорідної речовини в гравітаційному полі у докритичній області температур (t<0).

На основі представлених вище результатів були проаналізовані калоричні властивості неоднорідної речовини уздовж виявлених у роботі особливих ліній екстремальних властивостей теплоємності. Ці дослідження є продовженням проведених раніше вивчень екстремальних властивостей термічних характеристик неоднорідної речовини поблизу КТ [3,4,5].

За аналогією з [3], у даній роботі було розроблене рівняння калоричної характеристики – ізохорної теплоємності $C_v=C_{vh}=(\partial s/\partial t)_\mu=(\partial^2 F_ф/\partial t^2)_\mu$ неоднорідної речовини уздовж виявленої лінії її максимальних значень при постійній температурі t>0.

Ця умова максимумів температурних залежностей ізохорної теплоємності на висотах $h\sim\Delta\mu\neq0$ задовольняє співвідношенню

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial\mu}\right)_t\sim\left(\frac{\partial}{\partial\mu}\frac{\partial s}{\partial t}\right)_t\sim\left(\frac{\partial\Phi(z^*)}{\partial z^*}\right)_t\left(\frac{\partial z^*}{\partial\mu}\right)_t=0 \qquad (5)$$

З (5) слідує, що уздовж лінії екстремальних значень теплоємності речовини масштабна змінна $z_1^*=\Delta\mu t^{-\beta\delta}$ (що є розв'язком рівняння (5)), є сталою величиною. Умова z_1^*=const означає одночасно сталість масштабних функцій $\Phi(z^*)$, $d\Phi/dz^*(z^*)$ і інші уздовж цієї лінії.

Аналогічно [3], розрахунки рівняння ізохорної теплоємності уздовж цієї лінії її екстремальних значень проведемо на базі лінійної моделі параметричного рівняння стану [6].

$$\Delta\mu=ar^{\beta\delta}\theta(1-\theta^2),\ t=r(1-b^2\theta^2),\ \Delta\rho=kr^\beta\theta, \qquad (6)$$

r, θ – змінні; a, k – сталі, якими характеризується дана речовина, $b^2=(\gamma-2\beta)/\left(\gamma(1-2\beta)\right)$.

Тоді на основі (6) масштабний параметр $z_m^*=\Delta\mu t^{-\beta\delta}$ може бути представлений у вигляді

$$z_{m1}^*=\frac{a\theta_{m1}(1-\theta_{m1}^2)}{\left(1-b^2\theta_{m1}^2\right)^{\beta\delta}}=\text{const}, \qquad (7)$$

Звідси слідує, що уздовж лінії екстремальних значень теплоємності речовини (якщо вона існує) виконується умова θ_{m1}=const.

На основі (5) умова екстремуму теплоємності записується у формі

$$\left(\frac{\partial C_v(\theta,r)}{\partial\mu(\theta,r)}\right)_t=\left(\frac{\partial}{\partial\mu(\theta,r)}\frac{\partial s(\theta,r)}{\partial t(\theta,r)}\right)_t=\frac{\left(\partial C_v/\partial\theta\right)_r+\left(\partial C_v/\partial r\right)_\theta(\partial r/\partial\theta)_t}{\left(\partial\mu/\partial\theta\right)_r+\left(\partial\mu/\partial r\right)_\theta(\partial\mu/\partial\theta)_t}=0 \qquad (8)$$

Похідна $(dr/d\theta)_t$ в (8) отримується з умови $t=r(1-b^2\theta^2)$=const.

Для розв'язку цього рівняння в рамках лінійної моделі (ЛМ) параметричного рівняння стану [6] нами спочатку було знайдене рівняння найбільш сингулярної частини теплоємності $C_v(r,\theta)$. Із цією метою були отримані аналітичні вирази для радіуса кореляції $R_c(r,\theta)$, флуктуаційної частини вільної енергії системи $F_ф(r,\theta)\sim R_c^{-3}(r,\theta)$ і ентропії $s(r,\theta)=(\partial F_ф(r,\theta)/\partial t(r,\theta))_{v\mu}$. Потім у рамках ЛМ уперше отримане рівняння для сингулярної частини ізохорної теплоємності $C_v(r,\theta)=(\partial^2 F_\phi(r,\theta)/\partial t^2(r,\theta))_{v\mu}$ у вигляді:

$$C_v(r,\theta)=\frac{(1\text{-}\alpha)\,a\,k\,r^{-\alpha}}{(1+G\theta^2)}, \tag{9}$$

Тут універсальний параметр G залежить тільки від критичних показників і має вигляд

$$G=b^2(2\beta\cdot\delta-1)+\left(1-\frac{2\beta\cdot\delta}{1-\alpha}\right)\times \tag{10}$$

$$\times\frac{2\cdot\chi\cdot[2\beta\cdot\delta+3(1-\alpha)]}{\chi\cdot(1+2\beta\cdot\delta)-(2-\alpha)(2-\eta)+\left[\{\chi\cdot(1+2\beta\cdot\delta)-(2-\alpha)(2-\eta)\}^2+\frac{4}{3}\cdot\chi\cdot[2\beta\cdot\delta+3(1-\alpha)]\cdot(2-\alpha)(2-\eta)\right]^{\frac{1}{2}}}$$

де $\chi=2\gamma\cdot b^2-3$.

У формулі (9), на відміну від $C_v\sim r^{-\alpha}$ [16] врахована залежність теплоємності ще й від кутового параметра θ. Завдяки чому стало можливим розв'язання рівняння (8). Рівняння (8) має розв'язок тільки у закритичній області температур ($t>0$):

$$\theta_m=b^{-2}+\alpha/G=\text{const} \tag{11}$$

Оскільки універсальний параметр χ (10) є різницею зрівняльних величин ($\chi=2(\gamma-2\beta)/(1-2\beta)-3\approx0{,}4$), він істотньо залежить від використаних значень критичних індексів. Для знаходження координати лінії екстремумів теплоємності θ_m у даній роботі використані значення критичних показників $\gamma=1{,}233$, $\delta=4{,}635$, $\beta=0{,}337$, $\alpha=0{,}091$, отримані методом введення малих параметрів [17] у співвідношення ФТФП [13]. Використання даного методу дозволило знайти величини цих критичних показників з похибкою менше 1%. Величини цих показників близькі до їхніх значень у тривимірній моделі Ізінга [18]. Вони найліпше відповідають експериментальним даним, отриманим для неоднорідних речовин у гравітаційному полі поблизу критичної точки [2].

Використовуючи ці величини критичних показників, зроблено висновок, що властивості речовини уздовж лінії екстремумів польових залежностей C_v відповідають універсальному параметру ЛМ $\theta_m=\text{const}=0.829\pm0{,}08$ і одночасно поєднують у собі властивості речовини уздовж трьох граничних критичних напрямків: критичної ізохори $\theta=0$, критичної ізотерми $\theta=0{,}845$ і межі поділу фаз $\theta=1$.

Аналогічним образом можна провести розрахунки координат екстремумів температурної залежності теплоємності на сталих висотах z ($\Delta\mu=\text{const}$).

На основі представлених результатів необхідно зробити наступні висновки

1. У закритичній області температур $t>0$ поблизу термодинамічного напрямку $Z_1^*=\Delta\mu/t^{\beta\delta}\ll1$ при віддаленні від рівня критичної ізохори теплоємність не зменшується, а навпаки, зростає. Однак уздовж термодинамічного напрямку $Z_1^*\gg1$ при збільшенні польовий змінної $\Delta\mu=d\mu/dh\cdot h$ теплоємність неоднорідної речовини зменшується. Таким чином, на закритичних ізотермах $C_v(z,t)$ неоднорідної речовини повинна спостерігатися немонотонна польова – висотна залежність теплоємності з максимумом, що не відповідає рівню кри-

тичної ізохори ($\Delta\mu \neq 0$). Максимальні значення C_v на цих лініях відповідають полям $\Delta\mu \neq 0$ відмінним від критичних. Лише при критичній температурі речовини максимальне значення теплоємності реалізується на рівні критичної ізохори.

2. На основі лінійної моделі параметричного скейлинга отримане рівняння ізохорної теплоємності неоднорідної речовини поблизу лінії її максимальних значень, координата якої відповідає параметру лінійної моделі $\theta_m \approx 0{,}83$.

Література

1. Алехин А.Д., Булавин Л.А., Рудников Е.Г. Гравитационный эффект и величина внутреннего неоднородного поля в веществе вблизи критической точки // Успехи физических наук – 1996. - Т. 41, № 11-12. - С. 1059-1061.
2. Алехин А.Д., Булавин Л.А. // Научные записки КНУ им. Тараса Шевченко. – 2004 – Т.XI. – С. 11-33.
3. Альохін О.Д., Рудніков Є.Г. Властивості неоднорідної речовини в гравітаційному полі вздовж лінії екстремумів сприйнятливості // Успехи физических наук. –1995. –Т.40, № 9. –С. 941–944.
4. Альохін О.Д., Рудніков Є.Г. Кореляційні властивості просторово неоднорідних систем у гравітаційному полі поблизу лінії екстремумів сприйнятливості // Український Фізичний Журнал – 2002. – Т. 47, № 8. – С. 745-750.
5. A.D. Alekhin, E.G. Rudnikov, O.M. Burmistrov Abstracts of International Conference "Physics of liquid matter: modern problems" (PLMMP 2003) September 12-15, 2003.
6. Schofield P. Parametric representation of the equation of state near a critical point // Phys. Rev. Lett.–1969. – V.22, № 12. – P.606.
7. Алехин А.Д., Рудников Е.Г. // Серия: физико-математические науки. – 2005. – Вып. 3. – С. 472-474.
8. Алехин А.Д., Рудников Е.Г. // Серия: физико-математические науки. – 2005. – Вып. 4.– С. 331-334.
9. Воронель А.В., Гитерман М.Ш. Гидростатический эффект вблизи критической точки жидкости // Журнал єкспериментальной и теоретической физики – 1960. – Т. 39, вып. 4(10). – С.1162–1164.
10. J.A. Lipa, M. Goleman D.A. Striker // J. Low. Temp. Phys. 124 (3-4) 443, 2001.
11. J.A. Lipa, D.R. Swanson, J.A. Nissen // Phys. Rev. Lett. 200, 84, 4894-4897.
12. Воронов В.П., Булейко В.М. // Журнал єкспериментальной и теоретическоц физики. – 1998. – Т. 113, № 3. – С. 1071.
13. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. – М.: Наука, 2-е изд., перераб. 1982. – 382 с.
14. Chalyi K.O. // Ukr. J. Phys. 2004. V. 49, N10. – P. 971-974.
15. Chalyi K.O. // Ukr. J. Phys. 2004. V. 49, N11. – P. 1090–1094.
16. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. – М.: Наука. –1987. – 271 с.
17. A.D. Alekhin // Journal of Molecular Liquids. – 2005. – 120 – P. 43-45.

18.Стенли Е. Фазовые переходы и критические явления. Пер. с англ.–М.: Мир, 1973. – 419с.

А.Д. Алехин, Е.Г. Рудников

Поведение теплоемкости неоднородных веществ в гравитационном поле вблизи критической точки

АНОТАЦИЯ

На основе флуктуационной теории фазовых переходов исследованы особенности поведения температурной и полевой (высотной) зависимости теплоемкости неоднородных жидкостей в гравитационном поле вблизи критической точки. В рамках линейной модели параметрического уравнения состояния найдено уравнение сингулярной части теплоемкости и проведен расчет уравнения линии максимумов изохорной теплоемкости при постоянных температурах выше критической

A.D. Alekhin, E.G. Rudnikov

Heat capacity behaviour of inhomogeneous substance under gravity near the critical point

SUMMARY

The field (high-altitude) and temperature peculiarities of heat capacity behaviour of inhomogeneous liquid under gravity have been investigated on the base of fluctuation theory of phase transition. The equation of the singular part of the heat capacity have been obtained within the framework of the linear model of parametric equation of state. The calculation of the equation of the line of the maximums of specific heat at constant volume alone supercritical isotherms have been carried outed.