

УДК 532.536

Теплоемкость неоднородного вещества в гравитационном поле вблизи критической точки

А.Д. Алехин¹, Б.Ж. Абдикаримов², Е.Г. Рудников¹

¹Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
Украина

²Кзылордынский государственный университет им. Коркыт-Ата,
Казахстан

E-mail: alekhin@univ.kiev.ua

На основе флуктуационной теории фазовых переходов и теории гравитационного эффекта проведены исследования высотной и температурной зависимостей теплоемкости неоднородного вещества в поле гравитации Земли вблизи критической точки. Полученные результаты свидетельствуют о немонотонных полевых и температурных зависимостях теплоемкости пространственно неоднородного вещества, что подтверждается экспериментальными исследованиями теплоемкости в макро- и ограниченных системах в земных условиях и условиях микрогравитации космического полета.

Ключевые слова: критическая точка, теплоемкость, радиус корреляции, рассеяние света, флуктуационная теория, микрогравитация.

В серии работ [1–4] представлены результаты экспериментальных исследований корреляционных и термодинамических свойств пространственно неоднородных систем в поле гравитации вблизи критической точки (КТ). В этих работах различными экспериментальными методами: молекулярного рассеяния света, рефрактометрическим, пропускания медленных нейтронов впервые показано, что высотное изменение внутреннего поля $|\Delta U| = |\Delta\mu = (\mu - \mu_k)/\mu_k|$ в неоднородной системе в этих условиях значительно превышает высотное изменение гидростатического давления $h = \frac{\rho_k g z}{P_k} (\Delta\mu(h) = (10 \div 10^2)h)$. Здесь ρ_k, p_k, μ_k — соответственно критические значения плотности, давления, химического потенциала, g — ускорение свободного падения, z — высота, отсчитанная от уровня критической изохоры.

В этих работах впервые экспериментально обнаружено, что величина неоднородного внутреннего поля $|\Delta U| = |\Delta\mu|$ зависит: от сил межмолекулярного взаимодействия и критической температуры вещества ($\Delta U(T_k) = \Delta\mu(T_k) \sim T_k^3$), от линейного размера системы ($\Delta U(L) = \Delta\mu(L) \sim \frac{\text{const}}{1 + \alpha L} \sim L^{-\xi}$, ξ — критический

показатель полевой зависимости радиуса корреляции, от средней плотности заполнения системы веществом ($\Delta U(\bar{\rho}) = \Delta\mu(\bar{\rho})$). На основании этих фактов условие равновесия неоднородных систем вблизи критической точки во внешнем поле h необходимо представить в виде [4]

$$\Delta\mu(T_K, L, \bar{\rho}) = \Delta U(T_K, L, \bar{\rho}) \gg h. \quad (1)$$

Именно реальное наличие такого значительного высотного изменения внутреннего неоднородного поля $\Delta\mu(T, L, \bar{\rho}) \gg h$ приводит к неожиданной немонотонной температурной зависимости корреляционных и термодинамических свойств неоднородных жидкостей вблизи КТ. Так, в работах [4–6] впервые было показано, что действие такого неоднородного поля $\Delta\mu(h) \gg h$ приводит также к немонотонной температурной зависимости интенсивности рассеянного света $I(t) \sim \beta_T(t) \sim R_C(t)^{2-\eta}$, сжимаемости $\beta_T(t)$, радиуса корреляции $R_C(t)$ и флуктуационной части свободной энергии $F_\Phi(t) = C_0 R_c^{-3}(t)$ [7] неоднородного вещества при постоянных полях $\Delta\mu(h) \neq 0$. При этом максимальные значения этих характеристик неоднородной системы соответствуют не критической температуре вещества T_K , а температурам $T > T_K$. Здесь η — критический показатель аномальной размерности корреляционной функции [7].

В качестве примера экспериментальные данные температурной зависимости интенсивности рассеянного света $I(t) \sim \beta_T(t)$, радиуса корреляции $R_C(t)$, свободной энергии $F_\Phi(t) = C_0 R_c^{-3}(t)$ при постоянных полях $\Delta\mu(h)$ на высотах $z = (0 \div 10)$ мм для неоднородного фреона-113 [3, 4] показаны на рис. 1, *a, b, c*.

Исходя из представленных выше немонотонных температурных зависимостей корреляционных свойств неоднородного вещества во внешнем поле h можно предположить, что аналогичная немонотонная температурная зависимость может характеризовать и такую калорическую характеристику вещества, как теплоемкость. Целью настоящей работы является исследование калорической характеристики системы — изохорной теплоемкости $C_v = \frac{\partial^2}{\partial t^2} F_\Phi(Z^*)$ неоднородного вещества в гравитационном поле вблизи КТ.

Ранее изучение теплоемкости неоднородного вещества в гравитационном поле проведено в работе [8] на основе классической теории критических явлений [9]. При этом расчеты проводились с использованием классического условия равновесия системы во внешнем поле $|\Delta\mu| = |h|$, которое, согласно работе [9], может быть использовано только вдали от критической точки для несжимаемых жидкостей, без учета флуктуаций.

Возвращение к этому вопросу стимулировали современные интенсивные исследования теплоемкости как в макро-, так и в нанограниченных системах в земных условиях [10] и условиях микрогравитации космического полета [11–14].

Для решения поставленной задачи на основе флуктуационной теории фазовых переходов (ФТФП) [7] был использован вид поверхности свободной энергии системы $F_\Phi(t, \Delta\mu(h)) = C_0 R_c^{-3}(t, \Delta\mu(h)) = C_0 t^{3\nu} [\Phi(Z_1^*)]^3$ в поле гравитации Земли [3, 4] (см. рис. 1, *c*). Здесь $\Phi(Z_1^*)$ — масштабная функция масштабного параметра $Z_1^* = \Delta\mu/t^{\beta\delta}$ ФТФП [7], ν, β, δ — критические показатели [7].

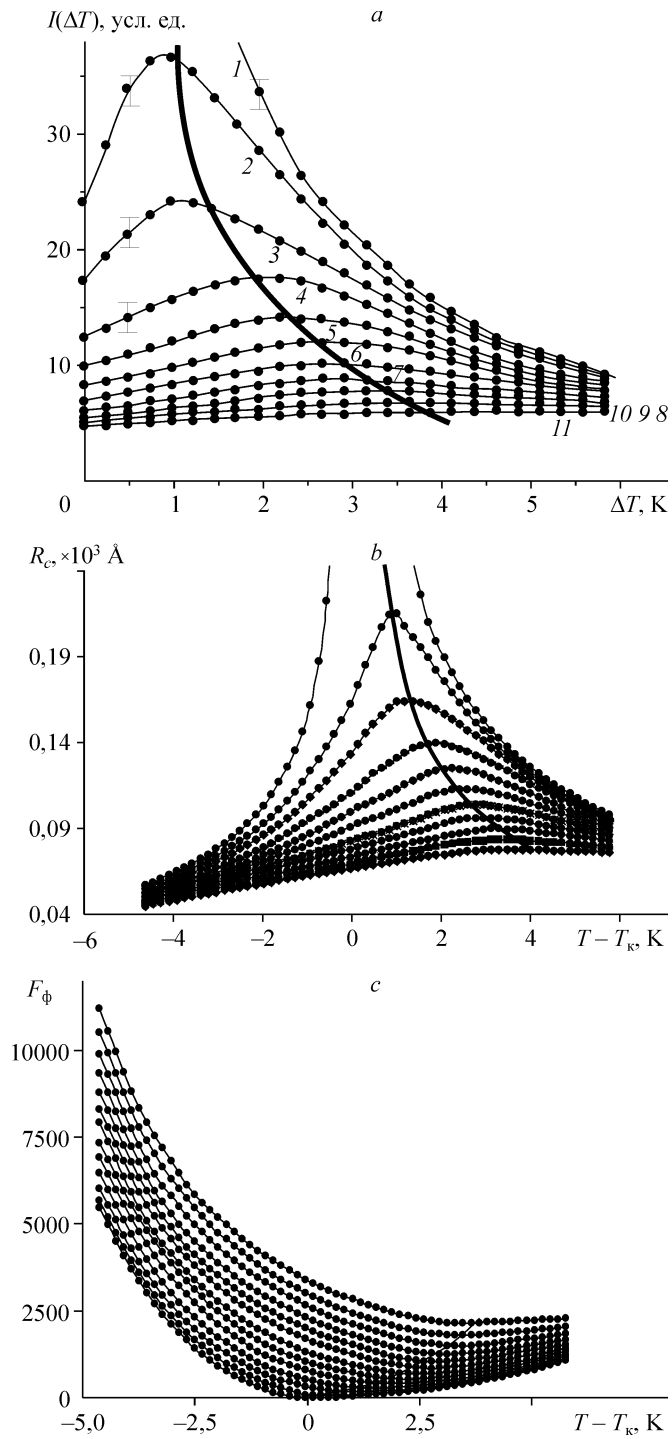


Рис. 1. Температурные зависимости неоднородного фреона-113: *a* — экспериментальные значения интенсивности рассеянного света $I(t) \sim \beta_T(t) \sim R_C(t)^{2-\eta}$, *b* — радиусы корреляции $R_C(t)$, *c* — флуктуационная часть свободной энергии системы $F_\phi(t)$ при постоянных полях $\Delta\mu(h)$ на высотах $z = (0 \div 10)$ мм (сплошной линией указаны линии экстремумов интенсивности рассеянного света $I(t) \sim \beta_T(t)$, радиуса корреляции $R_C(t)$, флуктуационной части свободной энергии системы $F_\phi(t)$).

Исходя из вида масштабной функции вещества $\Phi(Z_1^*)$ [7] в гравитационном поле, найдены уравнения теплоемкости $C_v(t, h) = d^2 F / dt^2$ неоднородной жидкости вдоль трех предельных критических направлений — границы раздела фаз ($Z_1^* \ll 1, t < 0$), критической изохоры ($Z_1^* \ll 1, t > 0$), критической изотермы ($Z_2^* \ll 1, t < 0$ и $t > 0, Z_2^* = t/\Delta\mu^{1/\beta\delta}$). Асимптотические разложения масштабных функций $\Phi(Z_1^*)$ [7] вдоль этих направлений соответственно имеют вид:

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

Здесь $Z_1^* = (Z_2^*)^{-1/\beta\delta} = \Delta\mu/|t|^{\beta\delta}$ — масштабный параметр, $t = (T - T_k)/T_k$, $\Delta\mu(h) = (\mu - \mu_k)/\mu_k = d\mu/dh \cdot h \gg h$. В асимптотических разложениях (2), согласно ФТФП [7], параметры b_1, a_2, d_1 положительны. Это связано с тем, что при отходе от критической точки обратный радиус корреляции системы R_c^{-1} увеличивается.

Как было показано выше, величина химического потенциала $\Delta\mu$ и производной $d\mu/dh$, согласно (2), зависит от критической температуры вещества, линейных размеров системы и средней плотности ее заполнения $\Delta\mu(T_k, L, \bar{\rho})$.

Тогда на основе (2) теплоемкость неоднородного вещества в этих случаях имеет вид:

1) $Z_1^* \ll 1, t < 0$,

$$C_v(h, t) = (\partial^2 F / \partial t^2)_\mu = C_0 b_0^2 |t|^{3\nu-2} [3\nu b_0(3\nu-1) + b_1(\beta\delta-3\nu)(\beta\delta-3\nu+1)(\Delta\mu/|t|^{\beta\delta}) + \dots], \quad (3)$$

2) $Z_1^* \ll 1, t > 0$,

$$C_v(h, t) = (\partial^2 F / \partial t^2)_\mu = C_0 a_0^2 t^{3\nu-2} [3\nu a_0(3\nu-1) + a_2(3\nu-2\beta\delta)(3\nu-2\beta\delta-1)(\Delta\mu/t^{\beta\delta})^2 + \dots], \quad (4)$$

3) $Z_2^* \ll 1, t < 0$ и $t > 0$,

$$C_v(h, t) = (\partial^2 F / \partial t^2)_\mu = C_0 \Delta\mu^{3\xi-(2/\beta\delta)} [6(d_0(d_2 d_0 + d_1^2) + d_1(6d_2 d_0 + d_1^2)(t/\Delta\mu^{1/\beta\delta}) + \dots)]. \quad (5)$$

Схематически вид полевой–высотной зависимости теплоемкости неоднородного вещества в поле гравитации Земли $h = \rho_k g z / P_k$ при $t = \text{const}$ показан на рис. 2, а, б.

Полученные результаты (3)–(5) (см. рис. 2) приводят к следующим выводам о поведении теплоемкости неоднородной системы вблизи критической точки:

1) в докритической области температур ($t < 0$) согласно уравнениям (3) и (5) при приближении к уровню границы раздела фаз $z \Rightarrow 0$ ($\Delta\mu \Rightarrow 0$) или к критической температуре ($t \Rightarrow 0$) величина теплоемкости неоднородного вещества монотонно увеличивается как в случае $Z_1^* = \Delta\mu/t^{\beta\delta} \ll 1$, так и в случае $Z_2^* \ll 1$,

2) в отличие от температур $t < 0$, в закритической области температур ($t > 0$) вблизи термодинамического направления $Z_1^* = \Delta\mu/t^{\beta\delta} \ll 1$ при отдалении от уровня критической изохоры ($\Delta\mu = d\mu/dh \cdot h = 0$, $z = 0$) теплоемкость неоднородного вещества не уменьшается, а наоборот, возрастает (в формуле (4) произведение $(3\nu - 2\beta\delta)(3\nu - 2\beta\delta - 1) > 0$). Однако, как видно из (5), вдоль термодинамического направления $Z_2^* \ll 1$ при увеличении полевой переменной $\Delta\mu = d\mu/dh \cdot h$ теплоемкость неоднородного вещества уменьшается. Таким образом, на закритических изотермах $C_v(\Delta z, t)$ неоднородного вещества должна наблюдаться немонотонная полевая–высотная зависимость теплоемкости с максимумом не на уровне критической изохоры ($\Delta\mu \neq 0$),

3) кроме того, согласно (4) и (5), при $t > 0$ на постоянных высотах z ($\Delta\mu = \text{const}$) теплоемкость неоднородного вещества вблизи различных направлений $Z_1^* \ll 1$ и $Z_1^* \gg 1$ ведет себя различным образом. Так, при приближении к критической температуре $t \rightarrow 0$ в случае $Z_1^* \ll 1$ параметр $C_v(\Delta z, t)$ возрастает при уменьшении t , а в случае $Z_1^* \gg 1$, теплоемкость $C_v(\Delta z, t)$ наоборот — уменьшается. Это приводит уже к немонотонной температурной зависимости изобар теплоемкости ($\Delta\mu = \text{const}$) с максимумом в области температур $t \neq 0$. Лишь при $z \rightarrow 0$ ($\Delta\mu \rightarrow 0$) максимум теплоемкости соответствует критической температуре неоднородного вещества ($t = 0$).

Вывод о немонотонной температурной зависимости теплоемкости вещества с максимумами в закритической области температур подтверждается экспериментальными исследованиями температурных зависимостей теплоемкости неоднородного аргона в гравитационном поле вблизи КТ в камерах различной высоты [15] (рис. 3).

Такая же немонотонная температурная зависимость теплоемкости вещества следует из результатов исследований двойного раствора 2,6 — лутидин–вода в малых порах при постоянных линейных размерах L этих пор вблизи критической температуры расслоения (рис. 4) [10].

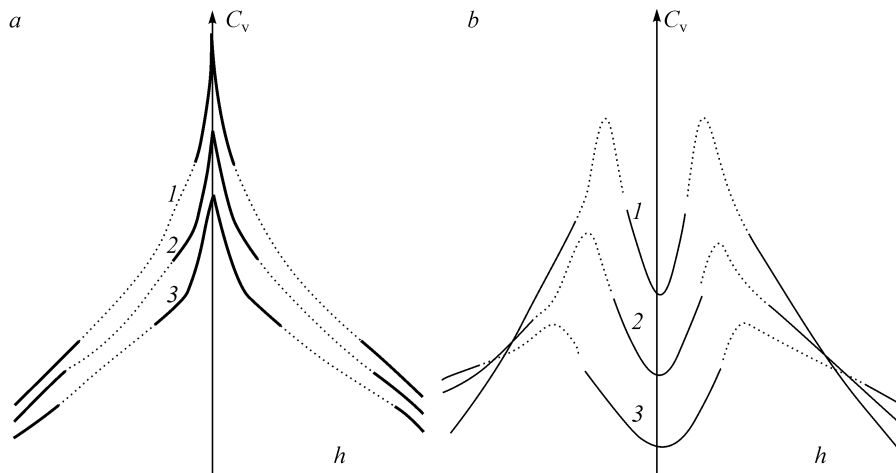


Рис. 2. Схематический вид полевой–высотной зависимости теплоемкости неоднородного вещества в поле гравитации Земли при постоянных температурах t : ($T < T_K$) $|t_1| < |t_2| < |t_3|$ (a), ($T > T_K$) $t_1 < t_2 < t_3$ (b). Сплошные линии — области близкие и далекие по отношению к критической изохоре или границе раздела фаз, пунктирные линии — примерный ход изотерм в промежуточной области.

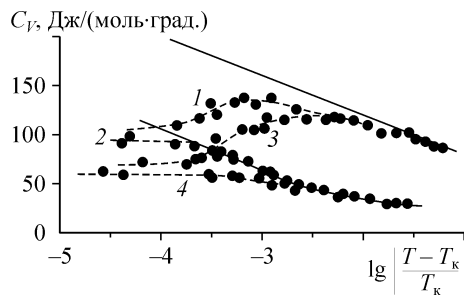


Рис. 3. Немонотонные температурные зависимости теплоемкости $C_v(z, t)$ [15] для неоднородного аргона при отсутствии перемешивания в камере высотой $L = 2$ см выше (1) $T > T_k$ и ниже (2) $T < T_k$, и в камере высотой $L = 8$ см выше (3) $T > T_k$ и ниже (4) $T < T_k$, сплошные линии — данные при перемешивании в калориметре высотой $L = 8$ см.

В этом случае, согласно работе [16], постоянному линейному размеру системы L соответствует постоянное поле $\Delta\mu$: ($\Delta\mu(L) \sim L^{-1/\xi}$, $\xi = 0,4$).

Исходя из проведенных нами теоретических расчетов $C_v(\Delta z, t)$ (3)–(5), немонотонные температурные зависимости теплоемкости неоднородного вещества можно ожидать не только в земных условиях [10, 15] (см. рис. 3, 4), но и в условиях микрогравитации космического полета [11–14].

Экспериментальные исследования свойств жидкостей на околоземных орбитальных станциях [17, 18] свидетельствуют о значительной неоднородности вещества в этих условиях вблизи точек фазового перехода I и II рода. В работах [11–14] обнаружены также и немонотонные температурные зависимости теплоемкости вещества в наносистемах в условиях микрогравитации космического полета. Действительно, на рис. 5 в качестве примера представлены немонотонные температурные зависимости теплоемкости ${}^4\text{He}$ [11] при постоянных линейных размерах L системы.

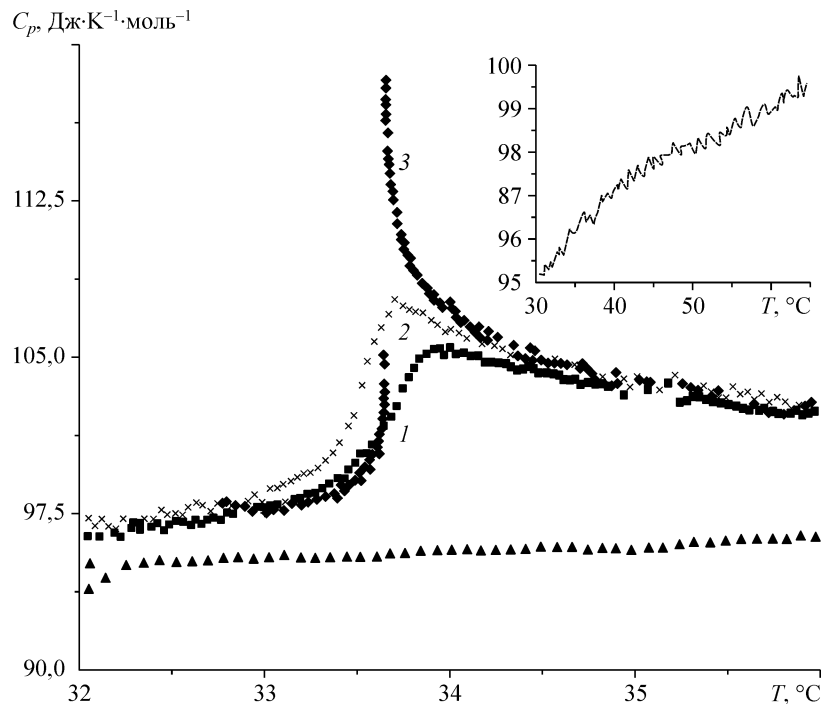


Рис. 4. Немонотонные температурные зависимости теплоемкости в малых ограниченных системах вблизи критической температуры ($\approx 33,65$ °C) расслоения двойного раствора 2,6-лутидин-тяжелая вода [10] размера: $L = 1000$ Å (1), 2500 (2) Å, 3 — макроскопический образец.

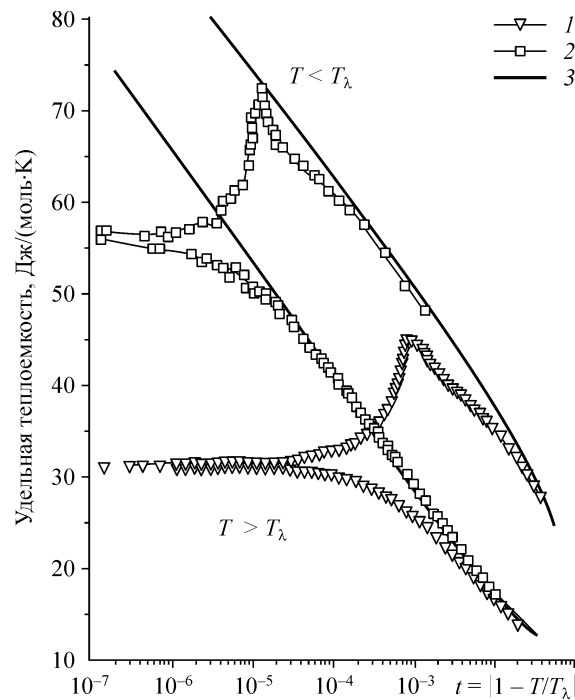


Рис. 5. Зависимость аномалии теплоемкости для системы ${}^4\text{He}$ от температуры [11].

Аналогичные немонотонные зависимости $C_v(t)$ получены для ${}^3\text{He}$ и растворов ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$ [14].

В работах [12, 13] показано, что для этих ограниченных систем справедлива модель из работы [16]. Тогда и для этих данных, согласно [16], постоянный линейный размер системы L соответствует постоянному полю $\Delta\mu$: $(\Delta\mu_\phi(L) \sim L^{-1/\xi})$.

Таким образом, на основе проведенных расчетов и полученных результатов (3)–(5) можно сделать вывод, что теплоемкость неоднородного вещества в поле гравитации Земли вблизи КТ имеет немонотонные температурную и полевою (высотную) зависимости в закритической области температур ($t > 0$) с максимумами на высотах $h \neq 0$. Лишь при $t \Rightarrow 0$, $h \Rightarrow 0$ максимальное значение температурных и высотных зависимостей теплоемкости соответствует критической точке.

Проведенные расчеты полностью подтверждаются экспериментальными исследованиями теплоемкости неоднородного вещества как в земных условиях, так и в условиях космоса, как в макросистемах, так и в нанofлуктуационных системах вблизи КТ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алехин А.Д. Сжимаемость вещества и гравитационный эффект вблизи критической точки // УФЖ. 1983. Т. 28, № 8. С.1261–1263.
2. Алехин 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.
3. Алехин А.Д., Рудников Е.Г. Гравитационный эффект в высокотемпературных жидкостях вблизи критической точки // Журнал физических исследований. 2004. Т. 8, № 2. С. 103–121.
4. Алехин А.Д., Дорош А.К., Рудников Е.Г. Критическое состояние вещества в поле гравитации Земли. Киев.: Политехника, 2008. 404 с.

5. Алехин А.Д., Крупский Н.П., Чалый А.В. Свойства вещества в точках экстремумов восприимчивости при постоянных полях в окрестности критического состояния // ЖЭТФ. 1972. Т. 63, вып. 4(10). С. 1417–1420.
6. Алехин А.Д., Рудников Е.Г. Свойства неоднородного вещества в гравитационном поле вдоль линии экстремумов восприимчивости // УФЖ. 1995. Т. 40, № 9. С. 941–944.
7. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. 2-е изд., перераб. М.: Наука, 1982. 382 с.
8. Воронель А.В., Гитерман М.Ш. Гидростатический эффект вблизи критической точки жидкости // ЖЭТФ. 1960. Т. 39, вып. 4(10). С. 1162–1164.
9. Ландау Л.Д., Лифшиц Э.М. Статистическая физика. 3-е изд., доп. М.: Наука, 1976. 584 с.
10. Воронов В.П., Булейко В.М. Экспериментальное исследование поведения теплоёмкости в конечных системах в окрестности критической точки смешения // ЖЭТФ. 1998. Т. 113, № 3. С. 1071–1081.
11. M.O. Kimball, S. Mehta, F.M. Gasparini Specific Heat Near the Superfluid Transition of a $0,9869 \mu\text{m}$ ^4He Film // J. of Low Temperature Physics. 2000. Vol. 121, No. 1/2. P. 29–51.
12. Mehta S., Kimball M.O., Gasparini F.M. Superfluid Transition of ^4He for Two-Dimensional Crossover, Heat Capacity, and Finite-Size Scaling // J. of Low Temperature Physics. 1999. Vol. 114, No. 5/6. P. 467–521.
13. Diaz-Avila M., Kimball M.O., Gasparini F.M. Behavior of ^4He Near T_λ in Films of Infinite and Finite Lateral Extent // J. of Low Temperature Physics. 2004. Vol. 134, No. 1/2. P. 613–618.
14. Kimball M.O., Gasparini F.M. Critical Behavior and Scaling of Confined ^3He – ^4He Mixtures // J. of Low Temperature Physics. 2002. Vol. 126, No. 1/2. P. 103–108.
15. Новиков И.И. Избранные труды. М.: Физматлит, 2007. 318 с.
16. Fisher M.E., Barber M.N. Scaling Theory for Finite-Size Effects in the Critical Region // Phys. Rev. Lett. 1972. Vol. 28. P. 1516–1519.
17. Земсков В.С., Шульгина И.Л., Титков А.Н. Исследование кристаллов твердых растворов германий–кремний–сурьма, полученных в эксперименте „Универсальная печь” программы Союз-Аполлон // Физика твердого тела. 1979. Т. 21, вып. 4. С. 987–1000.
18. Straub J., Nitsche K. Isochoric heat capacity C_v at the critical point of SF_6 under micro- and earth-gravity: Results of the german spacelab mission D1 // Fluid Phase. Equilibria 1993. Vol. 88. P. 183–208.

Статья поступила в редакцию 4 марта 2009 г.