

УДК 532.536

## Теплоемкость неоднородного вещества в гравитационном поле вблизи критической точки

А.Д. Алехин<sup>1</sup>, Б.Ж. Абдикаримов<sup>2</sup>, Е.Г. Рудников<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,  
Украина

<sup>2</sup>Кзылордынский 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  $\rho_k, p_k, \mu_k$  — 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 ( $\Delta U(L) = \Delta\mu(L) \sim \frac{\text{const}}{1 + \alpha L} \sim L^{-\xi}$ ,  $\xi$  — 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  $\eta$  — 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],  $\nu, \beta, \delta$  — критические показатели [7].

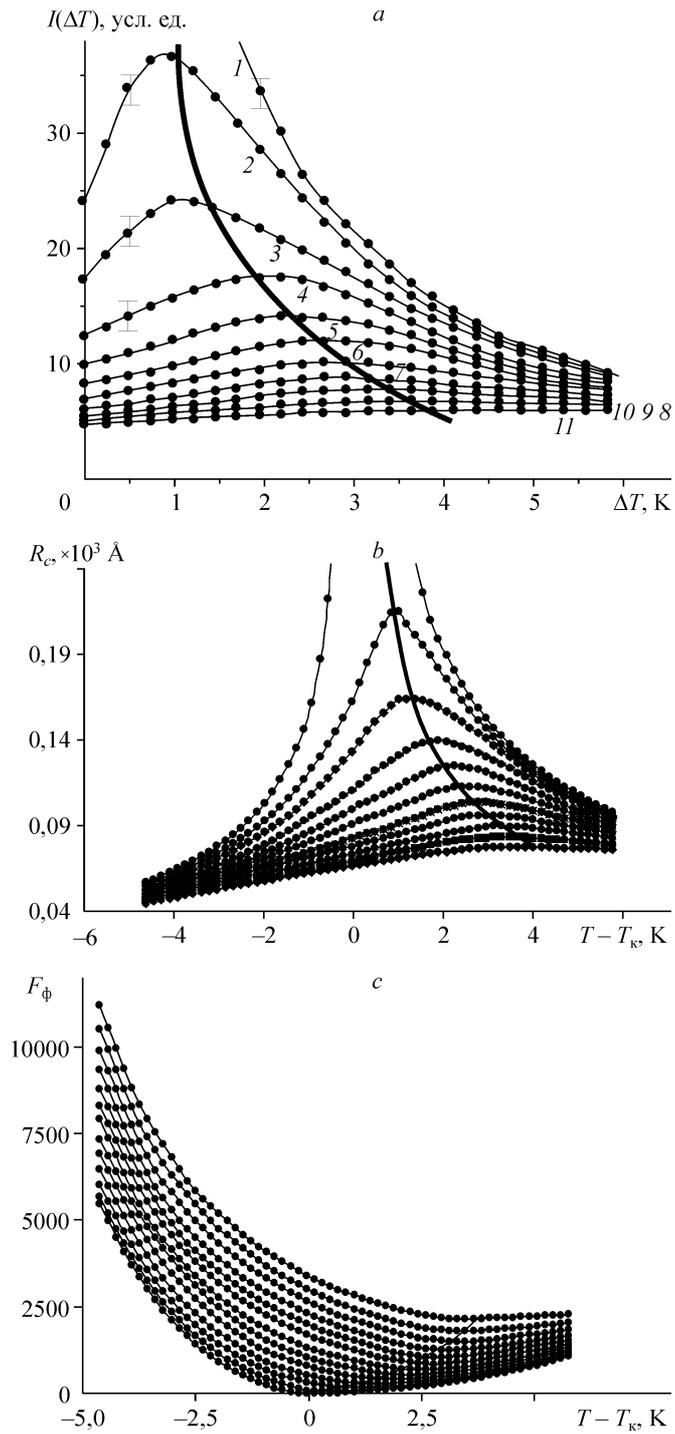


Рис. 1. Температурные зависимости неоднородного фреона-113: *a* — экспериментальные значения интенсивности рассеянного света  $I(t) \sim \beta_T(t) \sim R_C(t)^{2-\eta}$ , *b* — радиусы корреляции  $R_C(t)$ , *c* — флуктуационная часть свободной энергии системы  $F_\phi(t)$  при постоянных полях  $\Delta\mu(h)$  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].

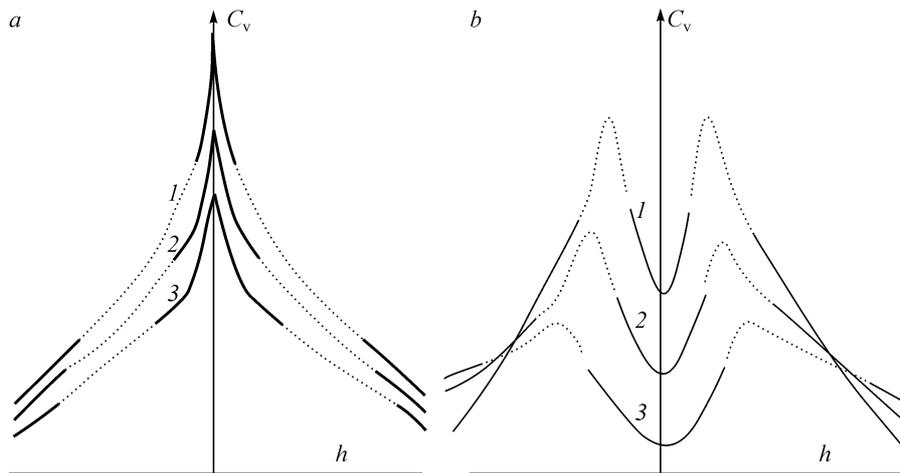


Рис. 2. Схематический вид полевой–высотной зависимости теплоемкости неоднородного вещества в поле гравитации Земли при постоянных температурах  $t$ : ( $T < T_K$ )  $|t_1| < |t_2| < |t_3|$  (a), ( $T > T_K$ )  $t_1 < t_2 < t_3$  (b). Сплошные линии — области близкие и далекие по отношению к критической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

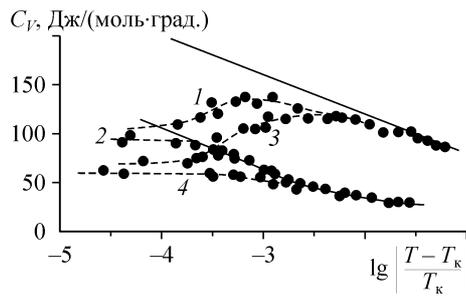


Рис. 3. Немонотонные температурные зависимости теплоемкости  $C_v(z, t)$  [15] для неоднородного аргона при отсутствии перемешивания в камере высотой  $L = 2$  см выше (1)  $T > T_k$  и ниже (2)  $T < T_k$ , и в камере высотой  $L = 8$  см выше (3)  $T > T_k$  и ниже (4)  $T < T_k$ , сплошные линии —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

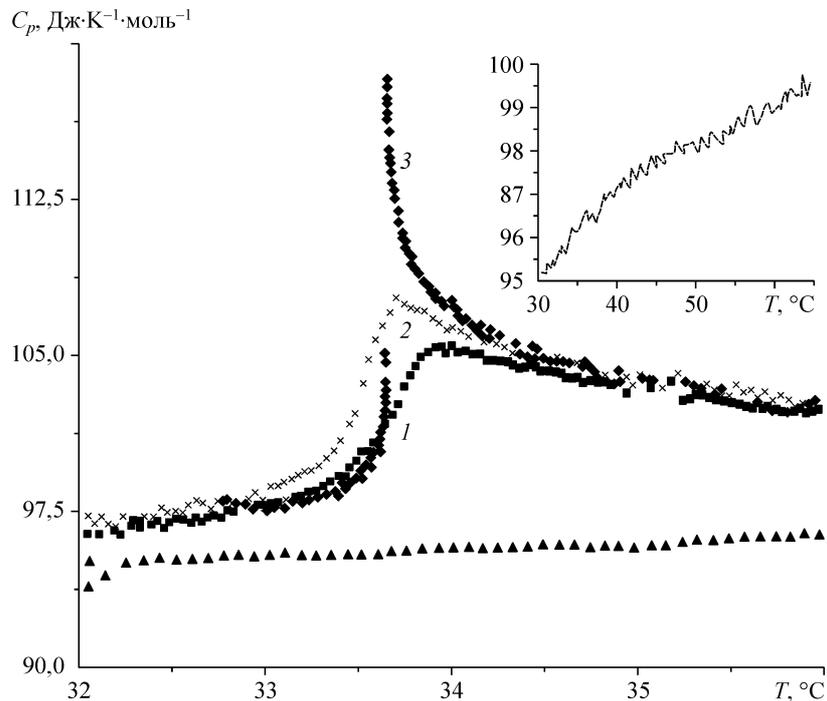


Рис. 4. Немонотонные температурные зависимости теплоемкости в малых ограниченных системах вблизи критической температуры ( $\approx 33,65$  C) расслоения двойного раствора 2,6-лутидин-тяжелая вода [10] размера:  $L = 1000$  Å (1), 2500 (2) Å, 3 — макроскопический образец.

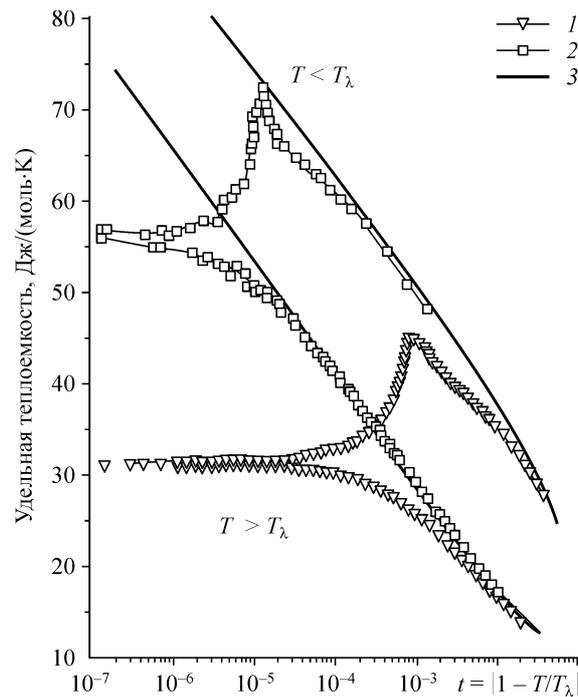


Рис. 5. Зависимость аномалии теплоемкости для системы  ${}^4\text{He}$  от температуры [11].

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 полевую (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  $0,9869 \mu\text{m}$   $^4\text{He}$  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  $^4\text{He}$  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  $^4\text{He}$  Near  $T_\lambda$  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  $^3\text{He}$ – $^4\text{He}$  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  $\text{SF}_6$  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.*