

ПОЛЕВАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РАДИУСА КОРРЕЛЯЦИИ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПАРООБРАЗОВАНИЯ

А. Д. Алексин

Проведено экспериментальное изучение высотной зависимости интегральной интенсивности света, рассеянного двойными растворами н.-пентан-бензол вдоль критической изотермы. Результаты эксперимента использованы для исследования полевой зависимости радиуса корреляции двойных растворов вблизи критического состояния парообразования. Проведена оценка полевой асимметрии радиуса корреляции.

Вблизи критического состояния парообразования индивидуальных веществ и двойных растворов резко возрастают флуктуации параметра порядка системы. Радиус корреляции R_c этих флуктуаций значительно превосходит радиус действия межмолекулярных сил r_0 , а амплитуда таких флуктуаций в объемах $V \sim R_c^3$ сравнима со средними значениями плотности. В этих условиях характер термодинамических свойств вещества целиком определяется взаимодействием этих флуктуаций, а свободная энергия таких систем может быть представлена в виде [1]

$$F(T, \rho) \simeq f_0 \frac{V}{R_c^3} + F_0(T, \rho), \quad (1)$$

где $f_0 \sim k_B T_c$, $F_0(T, \rho)$ — регулярная функция.

Поведение радиуса корреляции вблизи критической точки экспериментально изучается при помощи методов рассеяния видимого и рентгеновского излучения [2]. Однако в этих исследованиях уделяется внимание только температурному поведению R_c вдоль критической изохоры и границы раздела фаз.

Этих данных явно недостаточно для изучения корреляционных свойств в околкритическом состоянии. Для восполнения недостающей информации необходимы полевые исследования радиуса корреляции. В этом плане существенным преимуществом обладают экспериментальные методы, позволяющие исследовать рассеивающую способность вещества, находящегося под действием сил земного тяготения вблизи критического состояния парообразования. Применение этих методов дает возможность проводить не только температурные, но и полевые исследования радиуса корреляции.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального изучения интенсивности рассеянного света под углом 90° с учетом гравитационного эффекта в двойном растворе 26.8 и 38.3 моль% бензола в н.-пентане. Используемая экспериментальная методика и метод обработки экспериментальных данных с учетом вторичного рассеяния представлены в работах [3]. Измерения высотной зависимости интенсивности рассеянного света $I(H)$ проведены при критических температурах соответствующих растворов: $T_{1к} = 490.09$ К, $T_{2к} = 498.86$ К. В качестве критической принималась та температура, при которой интенсивность светорассеяния на высоте $H=0$, где исчезала граница раздела фаз, была максимальной. На этой высоте под действием гравитационного поля реализуются критические значения плотности ρ_k и концентрации x_k . Погрешность в определении интенсивности однократного рассеяния из-

меняется от 2% на высоте $H=20$ мм до 6% на высоте $H=0$. При критической температуре вещество термостатировалось в течение 10–12 ч. с точностью 0.005° .

Результаты эксперимента показывают (рис. 1), что полевая зависимость интенсивности однократного рассеяния $I(H)$ является несимметричной функцией высоты H . Отношение $I(H < 0)/I(H > 0) > 1$ на симметричных относительно $H=0$ уровнях и возрастает при увеличении $|H|$. Высотам $H < 0$ соответствуют плотности $\rho > \rho_k$, а высотам $H > 0$ $\rho < \rho_k$.

Полученные экспериментальные результаты $I(H)$ использованы для исследования полевой зависимости радиуса корреляции. Исходя из вида корреляционной функции $G(r) \sim (1/r^{1+\eta}) \exp(-R_c/r)$, предложенной Фишером [4], и привлекая известную связь между восприимчивостью системы и радиусом корреляции в виде

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial \mu}\right)_T = AR_c^{\frac{3}{2}\eta}, \quad (2)$$

для интенсивности рассеянного света получаем

$$[I(H, t)]^{1+\eta/2} = \frac{cR_c^2}{1+k^2R_c^2}, \quad (3)$$

c — коэффициент, слабо зависящий от полевой переменной H и температуры $t = (T - T_k)/T_k$, $k = (4\pi n/\lambda) \sin(\theta/2)$.

В самой критической точке ($H=0$, $t=0$) интенсивность светорассеяния под углом 90° конечна

$$[I_{кр.}]^{1+\eta/2} = \frac{c}{k^2}. \quad (4)$$

В соотношениях (3) и (4) в показателе степени пренебрегалось величиной $\eta^2/2$ по сравнению с 2 вследствие малости η . Согласно численным расчетам, по 3-мерной модели Изинга критический показатель корреляции

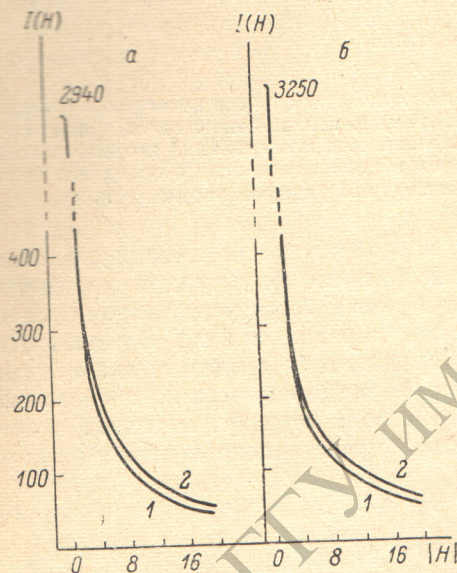


Рис. 1. Критические изотермы интенсивности рассеянного света $I(H)$ ($\lambda=5461 \text{ \AA}$) растворов н.пентан-бензол. а — 26,8, б — 38,3%. Кривая 1 соответствует высотам $H > 0$, 2 — $H < 0$.

онной функции $\eta=0.06$. Этот результат подтверждается недавними экспериментальными исследованиями [5].

Решая уравнение (3) относительно R_c с учетом (4), имеем

$$R_c(H, t) = \frac{1}{k} \left\{ \left[\frac{I_{кр.}}{I(H, t)} \right]^{1+\eta/2} - 1 \right\}^{1/2}. \quad (5)$$

Полевая зависимость радиуса корреляции, рассчитанная по формуле (5), в исследованных растворах представлена на рис. 2. Так же как и интенсивность светорассеяния, R_c является несимметричной функцией высоты H . Отношение $R_c(H < 0)/R_c(H > 0) > 1$ и возрастает при увеличении $|H|$. Полученная полевая асимметрия радиуса корреляции, согласно (4), должна привести к асимметрии различных термодинамических свойств вещества вблизи критической точки.

Для описания экспериментально наблюдаемой асимметрии различных свойств вещества в ряде работ [6–9] были предложены различные варианты расширенного масштабного уравнения состояния индивидуальных веществ. Один из вариантов такого уравнения [9] основан на методе разложения термодинамических функций в ряд по обратному радиусу корреляции. Для бинарных систем теоретические исследования в этом

направлении не проводились, хотя в настоящее время они весьма необходимы.

Для построения уравнения состояния бинарной смеси, находящейся в поле земного тяготения вблизи критического состояния парообразования, наиболее удобно выбирать плотность смеси $\rho = \rho_1 + \rho_2$ как функцию переменных: T — температуры, μ_1 или μ_2 — химических потенциалов компонентов, отнесенных к единице массы, и $\mu = \mu_1 - \mu_2$ [10]. Тогда вдоль гравитационной кривой $T = \text{const}$, $\mu = \text{const}$, а $\Delta\mu_1 = \Delta\mu_2 = -g\Delta H$. Выбранное направление характеризуется тем, что вдоль него термодинамические свойства двойных растворов и индивидуальных веществ изоморфны между собой и, следовательно, термодинамические потенциалы указанных систем имеют одинаковый функциональный вид. Так как, согласно [1], свободная энергия и все термодинамические свойства системы в околокритическом состоянии определяются поведением радиуса корреляции,

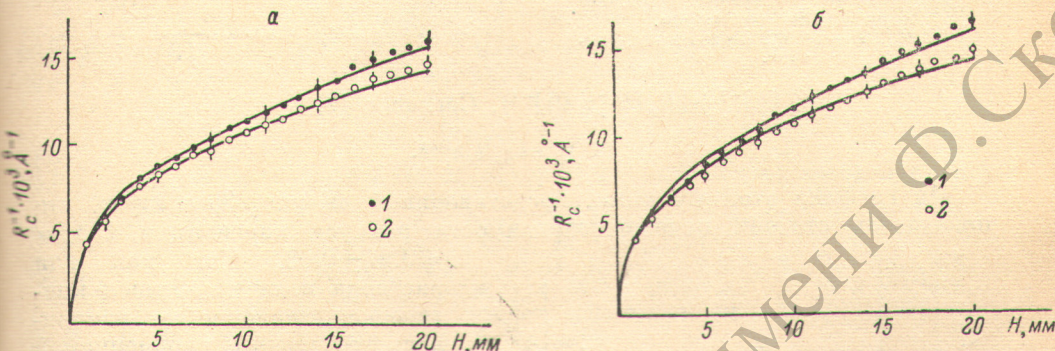


Рис. 2. Высота зависимость обратных радиусов корреляции в растворах.
а — 26.8% бензола в н.пентане; б — 38.3%; 1 — $H > 0$, 2 — $H < 0$.

то построение расширенных масштабных законов целесообразно вести на анализе поведения R_c . При этом необходимо учитывать тот факт, что R_c является несимметричной функцией поля.

Для системы, находящейся под действием гравитационного поля вблизи критического состояния парообразования, радиус корреляции в рамках теории масштабных преобразований [1] может быть представлен в виде

$$\left(\frac{R_c}{r_0}\right)^{-1} = \sum_{s_1=0}^{\infty} [h^{1/\Delta_t} \Psi(z)]^{s_1} (\text{sign } h)^{s_1-1}. \quad (6)$$

Здесь r_0 — средний радиус молекулы, $z = ht^{-\Delta_t/\Delta_t}$, $h = \rho_k g H / P_k$, $\Delta_t = (2 - \eta)^\delta / (\delta - 1)$ и $\Delta_t = 1/\nu$ — размерности полевых переменных h и t ; β , δ , η , ν — критические показатели теории подобия [1]; ρ_k и P_k — соответственно критические плотность и давление системы; $\Psi(z)$ — однородная функция, имеющая следующие асимптотические разложения: в окрестности критической изохоры ($z \ll 1$)

$$\Psi(z) = \left[\sum_{s_2=0}^{\infty} a_{s_2} z^{2s_2 - \frac{\delta-1}{\delta}} \right]^{1/(2-\eta)}, \quad (7)$$

в окрестности критической изотермы ($z \gg 1$)

$$\Psi(z) = \left[\sum_{s_2=0}^{\infty} b_{s_2} z^{-s_2/\beta\delta} \right]^{1/(2-\eta)}. \quad (8)$$

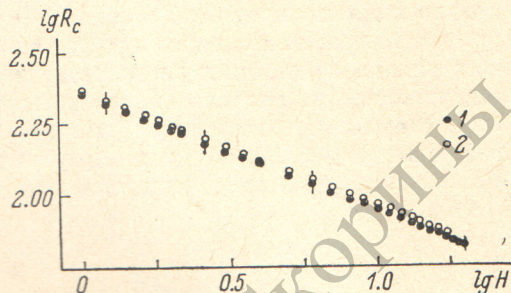
Когда $h \rightarrow 0$, можно ограничиться лишь одним первым членом ряда (6), который совпадает с выражением для радиуса корреляции в симметричном приближении теории подобия [1].

При критической температуре ($t=0$), используя в (6) два члена разложения, с учетом асимптотики (8) имеем

$$R_c^{-1} = r_0^{-1} b_0 h^{1/\Delta h} \pm r_0^{-1} (b_0 h^{1/\Delta h})^2. \quad (9)$$

Согласно полученным данным (рис. 2), знак «+» соответствует высотам $H > 0$, знак «-» — $H < 0$. Для исследования полевой зависимости $R_c(H)$ при $H \rightarrow 0$ необходимо проанализировать симметризованные значения радиуса корреляции $(R_c)_{\text{см}}^{-1} = 0.5 \{ [R_c(H <$

Рис. 3. Критические изотермы симметризованных значений радиусов корреляции растворов. — 26.8%, 2 — 38.3% бензола в н.-пентане.



$< 0)]^{-1} + [R_c(H > 0)]^{-1}$. Согласно (9),

$$(R_c)_{\text{см}}^{-1} = r_0^{-1} b_0 h^{1/\Delta h}. \quad (10)$$

Из графика этой функции, представленной на рис. 3, следует, что показатель степени полевой зависимости радиуса корреляции $1/\Delta h = 0.41 \pm 0.03$. Так как для раствора н.-пентан-бензол критическое давление не измерялось, то вместо переменной h использовалась высота H мм.

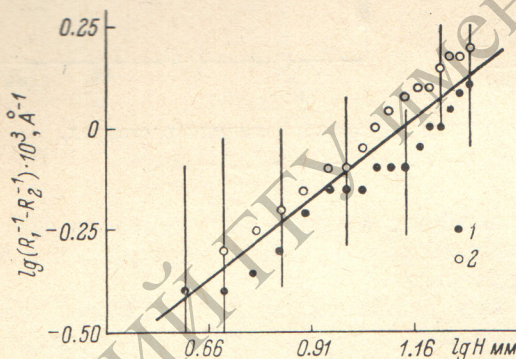


Рис. 4. Высотная зависимость поправочного члена расширенного уравнения для радиуса корреляции.

1 — раствор 26.8%, 2 — 38.3%.

Экспериментальные исследования плотности вещества $\Delta \rho(\mu, t) = (\rho - \rho_k) / \rho_k$ вблизи критической точки [6, 11] показали, что область применимости расширенных масштабных уравнений состояния [7-9] соответствует $\Delta \rho \geq 0.2$. Однако представленные выше результаты $I(H)$ свидетельствуют о том, что асимметрия термодинамических и корреляционных свойств проявляется уже при $\Delta \rho \leq 0.1$. Это связано с тем, что $I(H) \sim \beta_T(H) \sim H^{-(\delta-1)/\delta}$ более чувствительно, чем плотность $\Delta \rho \sim H^{1/\delta}$, к изменению величины и знака полевой переменной H .

Действительно, на основании уравнений (2) и (9) асимметрия восприимчивости $\beta_T \sim \partial \rho / \partial \mu$ имеет вид

$$i = \frac{\beta_T(H < 0)}{\beta_T(H > 0)} - 1 = 2(2 - \eta) b_0 h^{1/\Delta h}, \quad (11)$$

а асимметрия плотности

$$j = \frac{\Delta \rho(H < 0)}{\Delta \rho(H > 0)} - 1 = \frac{2(2 - \eta)}{1 + \frac{\delta - 1}{2 - \eta}} b_0 h^{1/\Delta h}. \quad (12)$$

Из (11) и (12) следует, что $i/j = 1 + (\delta - 1)/(2 - \eta)$. Согласно 3-мерной модели Изинга ($\delta = 5.2$, $\eta = 0.06$), $i/j = 3.2$.

Для проверки асимметричного члена уравнения (8) была исследована полевая зависимость разности обратных радиусов корреляции

$$\Delta R_c^{-1} = R_c^{-1}(H > 0) - R_c^{-1}(H < 0) = r_0^{-1} (b_0 h^{1/\Delta_h})^2. \quad (13)$$

Результат обработки экспериментальных данных представлен на рис. 4. Большие погрешности в определении абсолютной величины ΔR_c^{-1} связаны с тем, что само значение ΔR_c^{-1} в указанной области $\Delta \rho \leq 0.1$ невелико. Разброс экспериментальных точек на зависимости $\Delta R_c^{-1}(H)$ обусловлен случайными ошибками (1—2%) в измерении интенсивности рассеянного света. Учитывая лишь случайные ошибки, положение точек на рис. 4. для обоих веществ можно описать полевой зависимостью (13) с показателем степени 0.8 ± 0.2 , что соответствует удвоенному значению найденного выше критического индекса $1/\Delta_h$. На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны усредненные по обоим растворам параметры уравнений (10) и (13) $r_0 = (2.9 \pm 0.4) \text{ \AA}$ и $b_0 = (13 \pm 2)^{-1/\Delta_h} \text{ мм}$. На рис. 2 сплошной линией показана зависимость (9) с найденными параметрами r_0 и b_0 . Как видно, в пределах ошибок опыта уравнение (9) правильно описывает экспериментальные данные.

Литература

- [1] А. З. Паташинский, В. Л. Покровский. Флуктуационная теория фазовых переходов. «Наука», М., 1975.
- [2] V. Puglielle, N. Ford. Phys. Rev. Lett., 25, 143, 1970; J. S. Lin, P. W. Schmidt. Phys. Rev. Lett., 33, 1265, 1974.
- [3] А. З. Голик, А. Д. Алехин, Н. П. Крупский, А. В. Чалый, Ю. И. Шиманский. УФЖ, 14, 495, 1969; А. Д. Алехин, Н. П. Крупский. В сб.: Физика жидкого состояния, № 3, 48, 1975.
- [4] M. E. Fisher. J. Math. Phys., 5, 944, 1964.
- [5] М. А. Анисимов, А. М. Евтюшенков, Ю. Ф. Кияченко, Н. К. Юдин. Письма ЖЭТФ, 20, 378, 1974.
- [6] M. S. Green, M. J. Cooper, J. M. H. Levelt-Sengers. Phys. Rev. Lett., 26, 492, 1971.
- [7] B. Widom, F. H. Stillinger. J. Chem. Phys., 58, 616, 1973.
- [8] F. J. Wigner, Phys. Rev., B5, 4529, 1972.
- [9] А. В. Чалый. УФЖ, 18, 1878, 1973; УФЖ, 24, 474, 1976.
- [10] А. Д. Алехин, А. З. Голик, Н. П. Крупский, А. В. Чалый, Ю. И. Шиманский. В сб.: Физика жидкого состояния, № 1, 65, 1972.
- [11] В. Н. Зозуля, Ю. П. Благой. Физика низких температур, 1, 1171, 1975.

Поступило в Редакцию 1 февраля 1977 г.