

УДК 519.9

Білоус О.І., к.ф.-м. н., доц.

Визначення радіусу кореляції на окремих гілках кривої співіснування за даними динамічної в'язкості бінарного розчину Ga-Pb

The National Aviation University, 1 Cosmonaut
Komarov Prospect, 02058, Kiev, Ukraine
e-mail: OksanaBilous@univ.kiev.ua

O.I. Bilous, Ph.D., Ass. Prof.

Investigation of the correlation radius in separate branches of the coexistence curve by viscosity measurements Ga-Pb

The National Aviation University, 1 Cosmonaut
Komarov Prospect, 02058, Kiev, Ukraine
e-mail: OksanaBilous@univ.kiev.ua

Запропоновано метод визначення величини радіуса кореляції на окремих гілках кривої співіснування, що ґрунтується на експериментальних даних про динамічну в'язкість. У роботі доведено ефективність застосування скейлінгової моделі як суми їхньої регулярної та флуктуаційної частини для опису аномальної поведінки динамічної в'язкості йонно-електронних бінарних розчинів. Показано, що для величини динамічної в'язкості флуктуаційна частина є меншою, ніж регулярна, а отже, в експериментальних умовах доступних для спостереження, не виконується припущення теорії динамічного скейлінгу. Підтверджено висновок кінцево-розмірної теорії масштабних перетворень щодо скінченного значення в'язкості при критичних значеннях концентрації $x=x_{кр}$ та температури $T=T_{кр}$.

Ключові слова: динамічна в'язкість, йонно-електронні бінарні розчини, флуктуаційна в'язкість, радіус кореляції

The method for the determination of the correlation radius curve on separate branches of coexistence based on experimental data on the temperature and concentration dependence of dynamic viscosity. We prove the effectiveness of the model scaling as the sum of their regular and fluctuation of abnormal behavior to describe the dynamic viscosity of binary ionic-electronic solutions. It is shown that the value of dynamic viscosity fluctuation of less than regular, and therefore, in experimental conditions accessible to observation, not satisfied assumption of the theory of dynamic scaling. Confirmed conclude finite-dimensional theory of scale transformations on finite viscosity at critical values of concentration and temperature. As follows from the results, the concentration dependence of viscosity fluctuation in the interface and the critical isotherm describes the power law with the same critical indicators, but with different amplitudes. Moreover, the amplitude of fluctuation of the concentration dependence of dynamic viscosity for the interface is less than the corresponding amplitude on the critical isotherm, which is consistent with the conclusions of the theory of dynamic scaling.

Key words: the shear viscosity, ion-electronic binary solutions, viscosity fluctuation, correlation radius

Статтю представив академік НАН України, д.ф.-м.н., проф. Булавін Л.А.

Вступ

Однією з величин, яка пов'язана з незворотними явищами, і, зокрема, із явищами дисипації енергії, являється в'язкість [1]. Структура визначає в'язкість системи, а в'язкість - розвиток у ній структури. Особливо яскраво цей взаємозв'язок проявляється в сильно корельованих системах. Прикладом таких сильно корельованих систем є йонно-електронні бінарні розчини з критичною концентрацією [2]–[4].

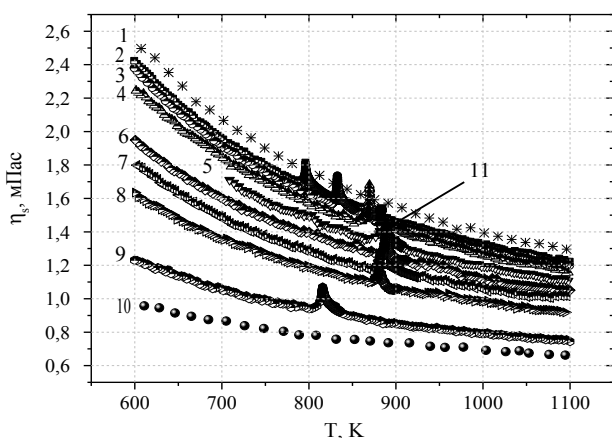
З практичної точки зору особливо цікаво дослідити властивості таких розчинів, оскільки деякі рідкі метали мають значну теплопровідність

та високу теплоємність. Така особлива риса дозволяє використовувати рідкі метали у теплотехніці як матеріали, що ефективно переносять тепло між теплообмінними пристроями. Враховуючи, що поведінка в'язкості таких складних систем з критичними параметрами може бути описана в рамках теорії динамічних критичних явищ, як і для інших бінарних систем, що належать до класу універсальності 3-мірної моделі Ізінга [5], основним параметром, що визначає усі унікальні та універсальні властивості в околі критичних температур розшарування є радіус кореляції [6].

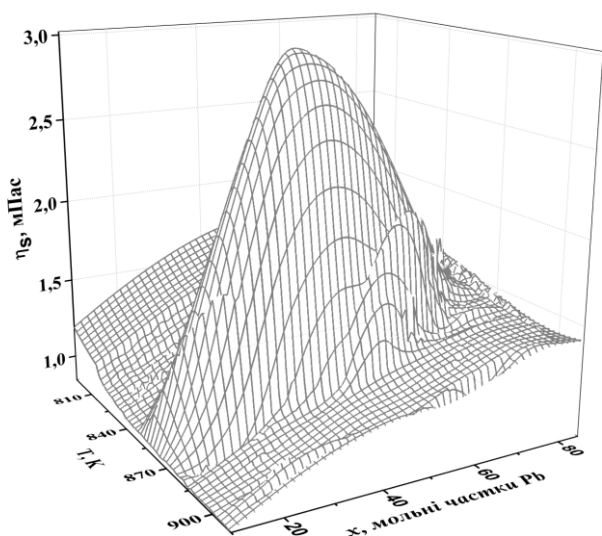
Саме тому представлена робота спрямована на визначення величини радіуса кореляції за результатами дослідження особливостей поведінки динамічної в'язкості йонно-електронного бінарного розчину Ga_4Pb з критичними параметрами: $T_{\text{кр}} = 888,68 \pm 0,2$, $x_{\text{кр}} = 0,515 \pm 0,005$.

Скейлінговий підхід до опису динамічної в'язкості

Для аналізу особливостей поведінки динамічної в'язкості у різних термодинамічних напрямках: температур $t > 0$, $t < 0$ ($|t| < 10^{-1}$) та концентрацій $x > x_{\text{кр}}$, $x < x_{\text{кр}}$, включаючи їхні критичні значення $T_{\text{кр}}$, $x_{\text{кр}}$ використовували



a



б

Рис. 1. Температурні залежності динамічної в'язкості $\eta_s(T, x)$ розчину Ga-Pb уздовж різних напрямків: 1 – Pb, 2 – $\text{Ga}_{15}\text{Pb}_{85}$, 3 – $\text{Ga}_{20}\text{Pb}_{80}$, 4 – $\text{Ga}_{30}\text{Pb}_{70}$, 5 – $\text{Ga}_{40}\text{Pb}_{60}$, 6 – $x = x_{\text{кр}}$ ($\text{Ga}_{51}\text{Pb}_{49}$) критичної ізоконцентрації, 7 – $\text{Ga}_{60}\text{Pb}_{40}$, 8 – $\text{Ga}_{70}\text{Pb}_{30}$, 9 – $\text{Ga}_{90}\text{Pb}_{10}$, 10 – Ga, 11 – межі поділу фаз.

літературні дані для йонно-електронного бінарного розчину Ga-Pb [7].

На рис. 1 наведено як температурні залежності (рис. 1 a) так і тримірну поверхню (рис. 1 б) динамічної в'язкості для досліджуваного бінарного розчину Ga-Pb.

Аналіз експериментальних даних (рис. 1 a) проводили базуючись на скейлінговому підході, використовуючи рівняння в'язкості для розчинів з критичними параметрами, у якому враховано просторову дисперсію системи поблизу критичної точки ($q_2 R_c \neq 0$) у різних термодинамічних напрямках:

$$\eta_{s2}(T, x) = \eta_{\text{pez}}(T, x) + \eta_{\text{фл}}(T, x). \quad (1)$$

Тут, $\eta_{\text{pez}}(T, x)$ та $\eta_{\text{фл}}(T, x)$ – відповідно регулярна та флуктуаційна складові динамічної в'язкості, яка дорівнює:

$$\eta_{\text{фл}}(T, x) = \frac{\Delta \eta_0 R_c(T, x)}{\left[1 + (q_2 R_c(T, x))^2\right]^{\frac{1}{2}(1-\eta)}}. \quad (2)$$

У цій моделі q_2 – параметр, що має розмірність хвильового вектора, η – критичний показник універсальної залежності кореляційної функції, ν , β – критичні показники флуктуаційної теорії фазових переходів; $\Delta x = (x - x_{\text{кр}}) / x_{\text{кр}}$ – параметр порядку бінарних розчинів. З співвідношення (3) випливає, що в'язкість системи в критичній точці ($t = 0$, $\Delta x = 0$) є скінченною ($\eta_{\text{pez}}(R_c \rightarrow \infty) = \Delta \eta / q_2 = \text{const}$), що узгоджується із розрахунками Фіксмана М [8].

Регулярна частина в'язкості, яка визначається фізико-хімічними особливостями бінарних розчинів і не пов'язана з наближенням системи до критичної точки розшарування визначається як:

$$\eta_{\text{pez}}(x, T) = \frac{h N_A}{V} \exp\left(\frac{\Delta G_{\eta}^{\ddagger}}{RT}\right), \quad (3)$$

де h – стала Планка; N_A – число Авогадро; V – мольний об'єм; $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ – вільна енергія активації в'язкої течії.

Аналіз експериментальних даних для усіх досліджуваних йонно-електронних бінарних розчинів показав, що як і для бінарного розчину ізомасляна кислота-вода [9], поведінка в'язкості є різною в різних термодинамічних напрямках. Це зумовлено тим, що флуктуаційна частина динамічної в'язкості визначається радіусом

кореляції, поведінка якого є різною уздовж критичної ізоконцентрати, межі поділу фаз та критичної ізотерми:

$$R_{c1} = R_{01} t^{-\nu}, R_{c2} = R_{02} |t|^{-\nu}, R_{c3} = R_{03} |\Delta x|^{-\nu/\beta}. \quad (4)$$

В'язкість уздовж межі поділу фаз та на критичній ізотермі

Уздовж межі поділу фаз температурна залежність динамічної в'язкості та її регулярна частина має вигляд наведений на рис.2.

Кривими на рис. 2 зображено розраховані за формулою (1) та (3) значення, відповідно для експериментальних значень динамічної в'язкості (η_s) та її регулярної ($\eta_{\text{рег}}$) частини. Проведений аналіз даних свідчить, що характер поведінки в'язкості уздовж межі поділу фаз у першу чергу зумовлений величиною її регулярної частини.

Підтвердженням чого є вигляд температурних залежностей відносних значень вільної енергії в'язкої течії та мольного об'єму, які наведено на рис. 3.

Для аналізу наведених на рис. 2, 3 температурних залежностей варто скористатися рівнянням кривої співіснування, $\Delta\eta_s(t) = \pm \eta_0 |t|^\beta \pm \eta_1 |t|^{\beta+0.5}$, де $\Delta\eta(t) = (\eta_s(t) - \eta_{\text{рег}})/\eta_{\text{рег}}$, $t = (T_{\text{кр}} - T)/T_{\text{кр}}$. Такий підхід дозволив для кожного випадку $t < 0$ та $t > 0$ знайти величину асимптотичної амплітуди η_0 та критичного показника кривої співіснування $\beta = 0,338 \pm 0,002$ для йонно-електронного бінарного розчину. Як показує аналіз залежностей, наведених на рис. 2, рис. 3, саме при використанні розрахованого значення $\beta = 0,338 \pm 0,002$ отримуємо задовільне узгодження з експериментом.

Окрім того, детальний аналіз даних уздовж критичної ізоконцентрати дозволив підтверджено висновок кінцево-розмірної теорії масштабних

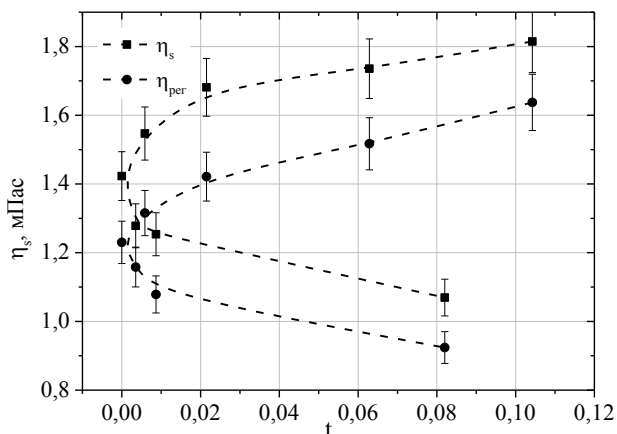


Рис. 2. Температурна залежність динамічної в'язкості та її регулярної частини (4) уздовж термодинамічного напрямку межі поділу фаз для Ga-Pb.

перетворень щодо скінченного значення в'язкості при критичних значеннях концентрації $x = x_{\text{кр}}$ та температури $T = T_{\text{кр}}$.

Показано, що вільна енергія активації в'язкої течії лінійно зменшуються зі збільшенням

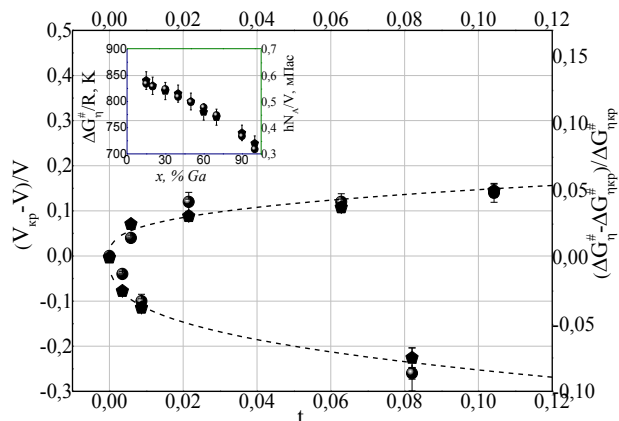


Рис. 3. Температурна ($t < 0$, $t > 0$) та концентраційна (вставка) залежності відносних значень енергії активації в'язкої течії та мольного об'єму динамічної в'язкості (3) для розчину Ga-Pb.

концентрації, що призводить до збільшення мольного об'єму (див. вставку на рис. 3). Інша картина спостерігається для молекулярних бінарних розчинів, для яких зменшення мольного об'єму супроводжується зменшенням вільної енергії активації в'язкої течії [9].

Використовуючи значення регулярної частини в'язкості знайдено флуктуаційну в'язкість (1), поведінка якої була проаналізовано у різних термодинамічних напрямках з використанням формул (2) та (4). Це фактично дозволило визначити та проаналізувати особливості залежності радіуса кореляції на окремих гілках кривої співіснування.

Було підтверджено висновки теорії динамічного скейлінгу щодо однакових степеневих концентраційних залежностей радіуса кореляції на межі поділу фаз і на критичній ізотермі. Причому, амплітуда концентраційної залежності оберненого значення флуктуаційної частини в'язкості на межі поділу фаз менша за відповідну амплітуду на критичній ізотермі.

Висновки

З розглянутого можна зробити такі висновки:

1. Для йонно-електронних розчинів запропоновано метод визначення величини радіуса кореляції на окремих гілках кривої співіснування, що ґрунтується на експериментальних даних про динамічну в'язкість.

2. Доведено ефективність застосування скейлінгової моделі як суми їхньої регулярної та флуктуаційної частини для опису аномальної поведінки динамічної в'язкості йонно-електронних бінарних розчинів, що належать до класу універсальності 3-мірної моделі Ізінга.

3. Показано, що для величини динамічної в'язкості флуктуаційна частина є меншою, ніж регулярна, а отже, в експериментальних умовах,

доступних для спостереження, не виконується припущення теорії динамічного скейлінгу.

4. Підтверджено висновок кінцево-розмірної теорії масштабних перетворень щодо скінченного значення в'язкості при критичних значеннях концентрації $x = x_{кр}$ та температури

$$T = T_{кр}.$$

Список використаних джерел

1. Mirzaev S. Z. Does shear viscosity relaxation control the dynamics of critical fluctuations in polystyrene--cyclohexane? / S. Z. Mirzaev, U. Kaatz. // *The Journal of Chemical Physics*. – 2014. – №140. – С. 044508.
2. Plevachuk Yu., Sklyarchuk V., Alekhin O., Bulavin L., Bilous O. Investigation of the critical region in monotectic systems by viscosity measurements// *Journal of Physics: Conference Series* – 2008. – V. 98. – P. 022007.
3. Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, O. Alekhin, O. Bilous, L. Bulavin Experimental studies of phase equilibria in high-temperature ternary immiscible metallic melts // *Journal of Non-Crystalline Solids* – 2007. – V. 353. – P. 3310-3313.
4. Sbihi D. E. et al. Segregation and temperature effect on the atomic structure of Bi30Ga70 liquid alloy // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2009. – T. 21. – №. 24. – С. 245107.
5. Kadanoff L. P. *Statistical physics: statics, dynamics and renormalization*. – World Scientific Publishing Co Inc, 2000. - 479 p.
6. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. - М.: Наука, 1987. - 272 с.
7. Plevachuk, Y., Filippov, V., Kononenko, V., Popel, P., Rjabina, A., Sidorov, V., & Sklyarchuk, V. (2003). Investigation of the miscibility gap region in liquid Ga–Pb alloys. *Zeitschrift für Metallkunde*, 94(9), 1034-1039.
8. Fixman M. Viscosity of critical mixtures // *The Journal of Chemical Physics*. – 1962. – T. 36. – №. 2. – С. 310-318.
9. Температурная Зависимость Вязкости Раствора Изомасляная Кислота-Вода Вдоль Критической Изоконцентрации И Границы Раздела Фаз / А. Д.Алехин,, Ю. Л. Остапчук, Е. Г. Рудников, А. В. Войтешенко. // *Физика Аэродисперсных Систем*. – 2014. – №51. – С. 18–26.

References

1. MIRZAEV S. Z., GHOSHI R., BAGCHI B. (2014) Does shear viscosity relaxation control the dynamics of critical fluctuations in polystyrene--cyclohexane? *The Journal of Physical Chemistry*. 140. p.044508.
2. PLEVACHUK Yu., SKLYARCHUK V., ALEKHIN O., BULAVIN L., BILOUS O. (2008) Investigation of the critical region in monotectic systems by viscosity measurements. *Journal of Physics: Conference Series*. 98. p. 022007.
3. PLEVACHUK Yu., SKLYARCHUK V., ALEKHIN O., BULAVIN L., BILOUS O.. (2007) Experimental studies of phase equilibria in high-temperature ternary immiscible metallic melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 353. p. 3310–3313.
4. SBIHI D. E. et al. (2009) Ionic liquids in separations of azeotropic systems – *Journal of Physics: Condensed Matter*. 21(24). p. 245107.
5. KADANOFF L. P. (2000) *Statistical physics: statics, dynamics and renormalization*. – World Scientific Publishing Co Inc.
6. ANISIMOV M. A. (1987) *Critical phenomena in liquids and liquid crystals*. Moskva: Nauka.
7. PLEVACHUK, Y., FILIPPOV, V., KONONENKO, V., POPEL, P., RJABINA, A., SIDOROV, V., SKLYARCHUK, V. (2003) Investigation of the miscibility gap region in liquid Ga–Pb alloys.. *Zeitschrift für Metallkunde*. 94(9). p. 1034-1039.
8. FIXMAN M. (1962) Viscosity of critical mixtures. *Journal of Chemical Physics*. 36(2). p.310-318.
9. ALYEKHIN A.D, OSTAPCIUC Y.L., RUDNIKOV E.G., VOYTESHENKO A.V. (2014) The temperature dependence of the viscosity of the solution isobutyric acid-water along the critical Izokontsentraty and interfacial. *Physics aerodisperse Systems*. 51. p. 18–26.

Надійшла до редколегії 12.12.2016