УДК 532.536

Альохін О.Д.[1], д.ф.-м. н., проф.
Білоус О.І.[2], к.ф.-м. н., доц.

Малі критичні показники α_t, α_μ, η критичного флюїду і їх фізична основа

В роботі проведено аналіз величин малих критичних показників α_t, α_μ, η флуктуаційної теорії фазових переходів (ФТФП) визначених на основі різноманітних теоретичних підходів: методів ε-розкладу, ренормгрупових перетворень (РГ), підсумовування рядів, метода І.І.Новікова на основі термодинамічного потенціала Гіббса. Запропоновано новий метод розрахунку величин критичних показників шляхом введення малих параметрів в рівняння ФТФП.

Виходячи з того, що ці малі параметри являють собою малі різниці між величинами критичних показників ФТФП та відповідними показниками метода І.І.Новікова, визначено фізичний зміст малих критичних показників. Не нульові значення малих параметрів та відповідних малих критичних показників ФТФП свідчать про наявність в системі великомасштабних флуктуацій параметра порядку.

Ключові слова: *флуктуаційна теорія, критичні показники, метод ε-розкладів, метод малого параметру, π-метод*

[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка,03680, м. Київ, пр-т. Глушкова 4д, веб сайт: http://criticalfluid.com.ua/
e-mail: alekhin@univ.kiev.ua,
[2] Національний авіаційний університет, 02058, м.Київ, пр-т Комарова, 1,
e-mail: [2] o_bilous@ua.fm

Alekhin A.D.[1], Sci.Dr., Prof.
Bilous O.I.[2], Ph.D.

Small critical exponents α_t, α_μ, η critical fluid and their physical basis

In this paper the analysis has been performed for the small quantities of critical parameters in the fluctuation theory of phase transitions (FTFP) when they are defined on the basis of various theoretical approaches as the methods of ε-schedule, renormalized group transformations (RG), summation of series, and method by I. I. Novikov based on the Gibbs thermodynamic potential. A new method of the critical exponents values calculation is proposed by introducing of the small parameters in the FTFP equation.

Using the fact that these small parameters present the small differences between the values of critical exponents FTFP and relevant indicators of I. I. Novikov method, the physical sense of small critical exponents has been defined. Non-zero values of small parameters as well as corresponding small critical exponents FTFP indicate about the presence of large-scale fluctuations of the order parameter in the system under consideration.

Key Words: *fluctuation theory, critical parameters, the method ε-scheduling, the method of small parameter, π-method*

[1] Taras Shevchenko National University of Kyiv, 03680, Kyiv, Glushkova st., 4d,
веб сайт: http://criticalfluid.com.ua/
e-mail: alekhin@univ.kiev.ua,
[2] National Aviation University, 1 Kosmonavta Komarova Avenue, k.1, Kyiv, 02058 Ukraine
e-mail: [2] o_bilous@ua.fm

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

На даний час значно зріс інтерес до вивчення різноманітних властивостей критичних флюїдів, обумовлений їх широким практичним застосуванням в новітніх технологіях [1-3]. Відповідно до цього, дослідники критичного стану речовини все частіше звертаються до більш ретельного визначення величин критичних показників флуктуаційної теорії фазових переходів (ФТФП) [4-6], які є одними з основних параметрів рівняння стану речовини поблизу критичної точки (КТ). В рамках цього напрямку досліджень в роботах [7, 8] додатково до відомих методів [4-6] визначення критичних показників запропоновано новий метод їх визначення оснований на введенні в рівняння ФТФП малих параметрів. В роботах [9, 10] проведено порівняльний аналіз одержаних в [7, 8] результатів з різними теоретичними підходами [4–6]: методів ε-розкладу, ренормгрупових перетворень (РГ), підсумовування рядів. В цьому порівняльному аналізі були використані також результати метода І.І.Новікова [11] на основі термодинамічного потенціалу Гіббса та його похідних поблизу критичної точки.

Цей аналіз показав, що величини критичних показників, що отримані в [4-6] і [11] на підставі різних методів, можна умовно розділити на дві групи: відносно великі $\delta>>\gamma>\nu>\xi>\beta$ та відносно малі $\alpha_t>\alpha_\mu\approx\eta<<\beta$. В різних теоретичних підходах [4-6] та [11], величини великих КП: δ, γ, ν, ξ, β відрізняються між собою в межах (5-10)%. Ця розбіжність між величинами критичних показників є близькою до реальних похибок експерименту поблизу критичної точки. Величини ж малих КП: α_t, α_μ, η в цих двох підходах відрізняються навіть якісно. Так, згідно [11] ці малі критичні показники набувають нульових значень ($\alpha_t=\alpha_\mu=\eta=0$). Виходячи ж з ФТФП [4-6] малі критичні показники відрізняються від нуля ($\alpha_t>0$, $\alpha_\mu>0$, $\eta>0$). При цьому, абсолютні величини малих критичних показників α_t та η [4-6], в різних теоретичних підходах, відрізняються між собою в межах (20-30)% та більше. Ця розбіжність в величинах критичних показників значно перевищує похибки експерименту. Величина ж критичних показників польової залежності теплоємності α_μ ($C_v\sim\Delta\mu^{-\alpha_\mu}$), в даний час, в науковій літературі взагалі не приводиться.

В зв'язку з цим об'єктивно не можна віддати перевагу тому чи іншому їх значенню чи способу їх визначення [4–6]. Це пов'язано з тим, що в самій ФТФП їх величини не визначені. В [4–6] представлено тільки шість рівнянь, які пов'язують між собою для трьохмірних систем (d=3) вісім критичних показників.

$$\beta=3\nu-\nu/\xi \qquad \gamma=2\nu/\xi-3\nu$$
$$\delta=1/(3\xi-1) \qquad \alpha_t=2-3\nu \tag{1}$$
$$\alpha_\mu=2\xi/\nu-3\xi \qquad \eta=5-2/\xi$$

Ясно, що на основі шести рівнянь (1) не можливо визначити істині значення восьми критичних показників. Однак з цих рівнянь слідує ряд фундаментальних нерівностей, з яких все ж можна оцінити величини КП:

$$\alpha_t>0,\ \alpha_\mu>0\ ,\ \eta>0,$$
$$\nu<\nu^*=2/3,\ \xi>\xi^*=2/5 \tag{2}$$
$$\delta<\delta^*=5,\ \gamma<\gamma^*=4/3,\ \beta\neq\beta^*=1/3$$

Як видно з (2) величини параметрів ν^*, ξ^*, δ^*, γ^*, β^* збігаються з величинами критичних показників отриманих академіком І.І.Новіковим [11], на основі використання термодинамічного потенціалу Гіббса поблизу критичної точки.

Саме ці нерівності (2), в роботах [7, 8], були покладені в основу нового методу визначення критичних показників. Запропонований метод полягає у введенні в фундаментальні співвідношення (1) ФТФП малих параметрів, які на основі нерівносі (2), мають вигляд:

$$\nu_0=2/3-\nu<<\nu\ ;\ \xi_0=\xi-2/5<<\xi\ ;$$
$$\delta_0=5-\delta<<\delta,\ \gamma_0=4/3-\gamma<<\gamma\ ; \tag{3}$$
$$|\beta_0|=|\beta-1/3|<<\beta\ ;$$

Як видно з (3) введенні в [7, 8] малі параметри є малі різниці між величинами критичних показників ФТФП [4-6] та відповідними критичними показниками, які слідують з метода І.І.Новікова [11]. Тому ці малі параметри мають фізичну основу пов'язану з флуктуаційними характеристиками системи поблизу КТ.

Використовуючи результати експериментальних [12, 13] та теоретичних [4–6] досліджень величини малих критичних показників і малих параметрів [7, 8] можна представити у вигляді:

$$\delta_0>>\gamma_0\approx\alpha_t>\alpha_\mu\approx\eta>\nu_0>>\xi_0\approx|\beta_0|=(4\div5)\cdot10^{-3} \tag{4}$$

Умова (4) дозволяє запропонувати на основі (1)-(3) ряд нових важливих співвідношень між малими критичними показниками α_t, α_μ, η та малими параметрами ν_0, ξ_0:

$$\alpha_t=3\nu_0;$$
$$\alpha_\mu=9/5\nu_0(1+3/2\nu_0+5/2\xi_0+15/4\ \nu_0\xi_0)=$$
$$=(57/5)\xi_0(1+12\xi_0); \tag{5}$$
$$\eta=(25/2)\xi_0(1-5/2\xi_0);$$
$$\beta_0=25/6\xi_0-\nu_0/2=\xi_0;\ \nu_0=19/3\xi_0$$

Виходячи з представлених вище співвідношень (1)–(5) між малими критичними показниками та малими параметрами, можна запропонувати два нових співвідношення між критичними показниками радіуса кореляції ν, ξ з абсолютною похибкою порядку 10^{-3}

$$\xi-\beta=\xi-3\nu+\nu/\xi=1/15\pm10^{-3} \tag{6}$$
$$\xi=\nu^2(1\pm10^{-3}) \tag{7}$$

Коренями цих рівнянь є значення: $\nu=0{,}636\pm0{,}001$, $\xi=0{,}405\pm0{,}001$.

Графічне рішення цих рівнянь показано на рис. 1.

Співвідношення (6)-(7) можна використати для знаходження величин малих параметрів ν_0, ξ_0 за допомогою рівнянь:

$$\nu_0 = 19/3\xi_0(1-16\xi_0) \quad (8)$$
$$\xi_0 = \nu_0^2 - 4/3\nu_0 + 2/45 \quad (9)$$

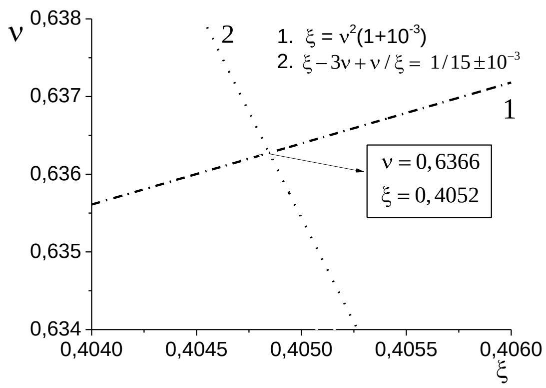

Рис. 1. Графічний розв’язок рівнянь (6), (7)

Рішення цих рівнянь дає значення ν_0=0,03±0,001, ξ_0=0,005±0,001.
Графічне рішення цих рівнянь показано на рис.2

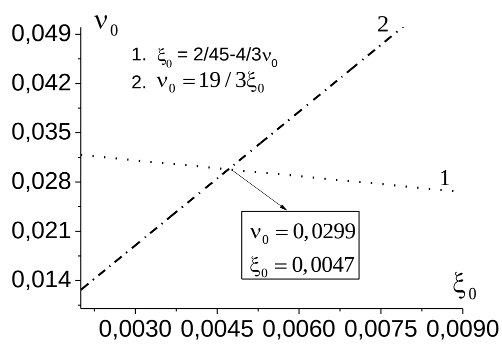

Рис. 2. Графічний розв’язок рівнянь (8), (9).

Як бачимо похибки розрахунків цих величин критичних показників ν і ξ та малих параметрів ν_0, ξ_0 за допомогою представлених співвідношень (6)-(9), значно нижче похибок існуючих експериментальних даних [12, 13] та теоретичних підходів [4–6].

В подальшому, використовуючи одержані значення критичних показників радіуса кореляції: ν і ξ і малих параметрів ν_0 і ξ_0 на основі співвідношень (1) та (5) знайдено величини малих критичних показників: температурної залежності теплоємності $\alpha_t=3\nu_0$=0,09, критичного показника польової залежності теплоємності $\alpha_\mu=(57/5)\xi_0(1+12\xi_0)$=0,058, критичного показника кореляційної функції $\eta=(25/2)\xi_0(1-5/2\xi_0)$=0,061. Вперше показано, що ця величина майже дорівнює величині критичного показника теплоємності η=0,061≈α_μ=0,058. Слід наголосити, що одержані значення критичних показників ν, ξ, α_t, α_μ повністю задовольняють фундаментальним співвідношенням ФТФП [4–6]: $\frac{\alpha_t}{\alpha_\mu} = 1.569 = \frac{\nu}{\xi} = 1.570$.

Як бачимо розбіжність в цих відношеннях становить величину 10^{-3}. Тобто цей результат свідчить про близькість одержаних величин критичних показників ν, ξ, α_t, α_μ до їх істинних значень, що задовольняють фундаментальним рівнянням (1) ФТФП.

В той же час слід відмітити, що в науковій літературі [4–6, 12, 13] існує суттєва розбіжність в значеннях величин малих критичних показників. Зокрема, показник температурної залежності теплоємності змінюється в межах α_t=(0,08÷0.12). Величина малого критичного показника кореляційної функції змінюється в межах величин η=(0.03÷0,06). Тому, одержані в роботі величини критичних показників теплоємності α_t=0,09 та кореляційної функції η=0,061 дозволяють уточнити істинні значення цих величин.

Інформація про величину критичного показника польової залежності теплоємності α_μ на даний час не визначалась ні експериментально, ні теоретично. Отже, нами вперше одержана і представлена величина критичного показника польової залежності теплоємності α_μ=0,058.

Вище в (5) були представлені співвідношення між малими критичними показниками α_t, α_μ, η та малими параметрами ν_0 та ξ_0. В подальшому, на основі цих співвідношень знайдена прямий взяємозв’язок між критичними показниками теплоємності $\alpha_t = 3\nu_0 = 19\,\xi_0 = 38/25\,\eta$, $\alpha_\mu = 9/5\,\nu_0 = 34/3\xi_0 = 68/75\eta$ та кореляційною функцією $\eta=5-5/\xi=(25/2)\xi_0+(25/2)^2\xi_0^2$. Графічно ці залежності $\alpha_t(\eta)$, $\alpha_\mu(\eta)$ показані на рис. 3.

Із цих співвідношень та рис.3 випливає важливий результат, що у випадку η=0 (ξ_0 =0) величини критичних показників α_t та α_μ також приймають нульові значення (α_t = 0, α_μ =0). Тобто при η=0 теплоємність речовини $C_v \sim t^{-\alpha_t}$ та $C_v \sim \Delta\mu^{-\alpha_\mu}$ [1] не мають степеневої розбіжності в критичній точці. Таким чином, використання нульового значення критичного показника η у флуктуаційній области (η=0), призводить до того, що теплоємність системи поблизу критичної точки набуває скінченного значення, або визначається її логарифмічними залежностями: $C_v \sim \mathrm{Ln}\, t$, $C_v \sim \mathrm{Ln}\, \Delta\mu$ [4–6].

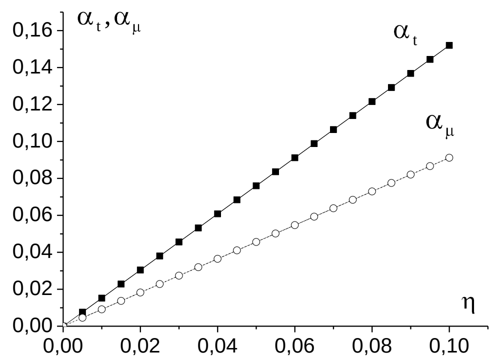

Рис. 3. Взаємозв'язок критичних показників теплоємності α_t, α_μ з критичним показником кореляційної функції η

В той же час, за умови α_t=0, α_μ=0, η=0 (ξ_0=0 та ν_0=0) величини всіх інших критичних показників ФТФП [4–6] для трьохмірних систем набувають значень δ=5, γ=4/3, ν=2/3, ξ=2/5, β=1/3, які відповідають критичним показникам, що отримані на основі метода І.І.Новікова [11].

На основі проведених досліджень можна зробити ряд висновків:

1. В роботі методом введення малого параметра в співвідношення ФТФП [4–6] вперше розрахована величина критичного показника польової залежності теплоємності α_μ=0,058±0,001 ($C_v \sim \Delta\mu^{-\alpha_\mu}$), яка майже збігається з величиною критичного показника кореляційної функції α_μ=0.058≤η=0,061.

2. Розраховані величини критичних показників теплоємності α_t=0,09±0,001, α_μ=0,058±0,001 дозволили вперше перевірити фундаментальне співвідношення ФТФП $\frac{\alpha_t}{\alpha_\mu} = 1.569 = \frac{\nu}{\xi} = 1.570$.

3. Використання критичних показників ν=0.636, α_t=0.09, α_μ=0.058, ξ=0,405 дозволило на основі фундаментального співвідношення ФТФП $\beta+\nu/\xi+\alpha_t=2$ показати, що величина критичного показника кривої співіснування β=0.339>1/3.

4. На основі прямого зв'язку між малими параметрами і малими критичними показниками (5) вперше показано, що нульові значення малих параметрів (ν_0=ξ_0=0) і відповідно малих критичних показників (α_t=α_μ=η=0) приводять до логарифмічної особливості поведінки польової та температурної залежності теплоємності (C_v~Ln t, C_v~Ln $\Delta\mu$).

5. Виходячи з того, що величини малих параметрів є малими різницями між критичними показниками ФТФП [4-6] і відповідними показниками метода І.І.Новікова [11] встановлено, що фізичною основою цих величин є наявність в системі великомасштабних флуктуацій параметру порядку.

Список використаних джерел

1. Supercritical fluids: Theory and practice. – Moscow, 2008, V.3, № 2. P.1–101. (in Russian).
2. *Vostrikov A.A., Fadeeva O.N., Fadeeva И.И., Socol M.Ya.* Formation of nanoparticles Al_2O_3 at aluminum oxidation by water at sub- and supercritical parameters// Supercritical fluids: Theory and practice. – 2010, V.5, № 1. P. 12-25. (in Russian).
3. *Alekhin A.D.* Supercritical fluid in the field of gravitation of Earth // Monitoring. Science and technologies. – 2011. – 1(6). – P. 69-78. (in Russian).
4. *Patashinskiy A.Z., Pokrovskiy V.A.* Fluctuation theory of phase transitions. – Moscow, Science. – 1982. (in Russian).
5. *Stenli G.* Phase transitions and critical phenomena. M. – 1973. – 419 p. (in Russian).
6. *Ma Sh.* Modern theory of the critical phenomena. – M., 1980. – 298 p. (in Russian).
7. *Alekhin A.D.* Calculations of critical indexes of the three-dimensional systems by the method of small parameter// YFJ – 2006. – V. 51, № 9. – P. 869-871. (in Ukrainian).
8. *Alekhin A.D.* Critical indices for systems of different space dimensionality // Journal of Molecular Liquids – 2005. – 120/1-3 – P. 43-45.
9. *Alekhin A.D., Bilous O.I.* Comparison of the values of the critical exponents of the critical fluid in the different theoretical approaches// Monitoring. Science and technologies. – 2013, № 1(14). – C.58-65. (in Russian).
10. *Alekhin A.D., Bilous O.I.* Analiz values criticality pokaznikiv viznachenih riznimi theoreticity that empirichnimi methods // Visnyk Kiïvskogo universitetu. Seriya mathe-physical sciences.– 2013, № 1. – C.275-278. (in Ukrainian).
11. *Novikov I.I.* Phase transitions and critical points between the solid phases. – M.: Science, 2008. – 161 c. (in Russian).
12. *Anisimov M.A.* The critical phenomena in liquids and liquid crystals.– M.– 1987– 280 p. (in Russian).
13. *Anisimov M.A., Rabinovich V.A., Сычев В.В.* Thermodynamics of critical condition of individual substances . – M. – 1990 .– 190 p. (in Russian).

Надійшла до редколегії 30.04.13