ЖЭТФ, 2007, том 132, вып. 1 (7), стр. 162–165

НЕПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ МАСШТАБНОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ^{4}He В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

*П. П. Безверхий, В. Г. Мартынец**, *Э. В. Матизен*

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 10 октября 2006 г.

Предложено новое непараметрическое уравнение состояния для описания как термических, так и калорических свойств однокомпонентных систем. Уравнение удовлетворяет требованиям теории масштабной инвариантности и позволяет дать полное описание жидкости вблизи критической точки парообразования. С помощью этого уравнения обработаны данные P, V, T для ^{4}He. По полученным константам уравнения рассчитано поведение теплоемкости гелия. Результаты расчета сравнены с экспериментом.

PACS: 05.70.Ce, 05.70.Jk, 64.10.+h

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время поведение вещества в окрестности критической точки наиболее адекватно описывает теория масштабной инвариантности (скэйлинг). Для описания симметричных систем, таких, например, как модель Изинга, Гриффитсом [1] было предложено уравнение состояния в виде

$$h_1 = \mathrm{sign}(A_1)|A_1|^\delta f\left(\tau/|A_1|^{1/\beta}\right). \qquad (1)$$

Здесь h_1 — обобщенное упорядочивающее поле, A_1 — сопряженная с ним плотность, τ — приведенная температура, δ и β — критические индексы. В это уравнение входит масштабная функция f, для которой известны лишь асимптотики на выделенных линиях. Ее вид был рассчитан [2, 3] методом ε-разложения в теории ренормгруппы. Однако вид этот сложен и малопригоден для обработки экспериментальных данных. Поэтому были предложены разные интерполяции f, которые также не дали удобного уравнения состояния для практического описания критической области. Наиболее удачная интерполяция для f предложена Скофилдом [4], на ее основе получены различные параметрические уравнения состояния. Модификации этих уравнений, учитывающие поправки к неасимптотическому поведению и асимметрии реальных жидкостей, расширили область применения скэйлинга [5, 6], одновременно усложнив их вид. Поэтому по-прежнему остается вопрос о выборе достаточно простого вида функции скэйлинга f. В этой работе мы преследовали цель получить простое непараметрическое масштабное уравнение состояния, пригодное как для описания данных P, ρ, T, так и теплоемкости в критической области. Введение неасимптотических поправок к нашему уравнению возможно, но не является принципиальным.

2. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

Чтобы получить уравнение состояния для жидкости, мы, воспользовавшись идеей псевдоспинодальной гипотезы [7], предположили, что уравнение (1), содержащее функцию f, должно иметь форму, аналогичную предложенной нами ранее в качестве нулевого приближения [8], но включать бинодаль и S-спинодаль (кривую расходимости обобщенной восприимчивости $(\partial A_2/\partial h_2)_{h_1}$, расположенную в лабильной области) в явном виде:

$$h_1 = mA_1|A_1|^{\delta-1} + \\ + kA_1\left[(h_2-h_p)^\gamma - (h_b-h_p)^\gamma - |h_b|^\gamma\right], \qquad (2)$$

$$d\Phi = A_1 dh_1 + A_2 dh_2. \qquad (3)$$

*E-mail: mart@che.nsk.su

Здесь h_1, h_2 — обобщенные упорядочивающее и неупорядочивающее поля, A_1, A_2 — сопряженные этим полям плотности, соответственно, $d\Phi$ — полный дифференциал термодинамического потенциала, δ, β, γ — критические индексы. Из уравнения состояния (2) можно получить пограничную кривую — бинодаль (из условия $h_1 = 0$) $h_2 = h_b = -q|A_1|^{1/\beta}$; спинодаль ($(\partial h_1/\partial A_1)_{h_2} = 0$) $h_2 = h_s = -q_s|A_1|^{1/\beta}$; S-спинодаль ($(\partial h_2/\partial A_2)_{h_1} = 0$) $h_2 = h_p = -q_p|A_1|^{1/\beta}$; m, k — системно-зависимые константы. На спинодали и на S-спинодали соответствующие обобщенные восприимчивости обращаются в бесконечность, подобно сжимаемости жидкости на спинодали. Очевидно, что выражение (2) является однородной функцией параметров h_2 и $|A_1|^{1/\beta}$ порядка $\gamma + \beta$. Воспользовавшись значением универсального отношения между амплитудами восприимчивости на критической изохоре (Γ_0^+) и на бинодали (Γ_0^-), следующим из масштабной теории для трехмерной модели Изинга,

$$\frac{\Gamma_0^+}{\Gamma_0^-} = \gamma \left(\frac{q_p}{q} - 1\right)^{\gamma-1} / \beta = 4.95,$$

получаем $q_p = 4.002q$, как следствие $q_s = 2.412q$, где $q = (m/k)^{1/\gamma}$.

Перейти от обобщенных величин к величинам, характеризующим жидкость, можно с помощью преобразований Покровского–Паташинского [9] (метод получения уравнения состояния, см. [8]): $\Delta\tilde{\rho} = A_1 + bA_2$, $\sigma = A_2 + aA_1$, $h_1 = \eta + a\tau$, $h_2 = \tau + b\eta$, где $\Delta\tilde{\rho} = (\rho - \rho_c)/\rho_c$, $\tau = (T - T_c)/T_c$, ρ — плотность, T — температура, $\eta = (\mu - \mu_c)\rho_c/P_c$, $\sigma = (s - s_c)T_c/P_c$, μ — химический потенциал, s — энтропия единицы объема, $\pi = (P - P_c)/P_c$, P — давление, индекс «c» отмечает критическое значение величины, a и b — системно-зависимые константы. Поскольку член с b отвечает за сингулярность диаметра пограничной кривой [9] и дает несущественную для наших целей поправку к давлению, мы полагаем $b = 0$. Тогда, решая дифференциальное уравнение для A_2 и переходя к термодинамическим переменным, характеризующим жидкость, получим выражения для приведенных энтропии, давления и теплоемкости:

$$\sigma = -k\gamma \int \Delta\tilde{\rho} \left(\tau + q_p|\Delta\tilde{\rho}|^{1/\beta}\right)^{\gamma-1} d\Delta\tilde{\rho} + a\Delta\tilde{\rho} + C_1\tau, \quad (4)$$

$$\begin{aligned}\pi = {} & -k(q_p - q)^{\gamma}\Delta\tilde{\rho}|\Delta\tilde{\rho}|^{\delta-1}\left(1 + \frac{\delta}{1+\delta}\Delta\tilde{\rho}\right) + \\ & + k\left(\tau + q_p|\Delta\tilde{\rho}|^{1/\beta}\right)^{\gamma}\left(\Delta\tilde{\rho} + \Delta\tilde{\rho}^2\right) - \\ & - k\int_0^{\Delta\tilde{\rho}} x\left(\tau + q_p|x|^{1/\beta}\right)^{\gamma} dx + (M - a)\tau + \\ & + \frac{C_s\tau^{2-\alpha}}{2-\alpha} + \frac{C_1\tau^2}{2}, \quad (5)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}C_v = {} & \frac{TP_c}{T_c^2\rho}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\tau}\right)_{\rho} = \frac{P_cT}{T_c^2\rho}\Big[-k\gamma(\gamma-1) \times \\ & \times \int \left(\tau + q_p|\Delta\tilde{\rho}|^{1/\beta}\right)^{\gamma-2}\Delta\tilde{\rho}\, d\Delta\tilde{\rho} + C_1\Big]. \quad (6)\end{aligned}$$

Эти точные выражения можно упростить, освободившись от интегралов путем разложения подынтегральной функции. И, например, для давления получаем первое приближение непараметрического уравнения состояния, удобное для аппроксимации данных P, ρ, T:

$$\begin{aligned}\pi = {} & -k(q_p - q)^{\gamma}\Delta\tilde{\rho}|\Delta\tilde{\rho}|^{\delta-1}\left(1 + \frac{\delta}{1+\delta}\Delta\tilde{\rho}\right) + \\ & + k\left(\tau + q_p|\Delta\tilde{\rho}|^{1/\beta}\right)^{\gamma}\left(\Delta\tilde{\rho} + \Delta\tilde{\rho}^2\right) - \\ & - k\tau|\tau|^{\gamma-1}\Delta\tilde{\rho}^2\left(\frac{1}{2} + \frac{\gamma\beta}{1+2\beta}\frac{q_p|\Delta\tilde{\rho}|^{1/\beta}}{\tau}\right) + \\ & + (M - a)\tau + \frac{C_1\tau^2}{2}. \quad (7)\end{aligned}$$

Коэффициенты $q_p = 4.0015q$ и q в (7) выражаются через исходные константы m, k и критические индексы. Подчеркнем, что уравнения (4), (5), (6) описывают асимптотическое поведение реальной жидкости в критической области. Адекватность уравнений эксперименту проверялась путем аппроксимации экспериментальных данных P, ρ, T для ^{4}He с подгонкой трех констант m, k, $M - a$. Среднеквадратичные погрешности параметров уравнений состояния (в том числе, критических индексов) сильно коррелированы. Поэтому для адекватного сравнения разных уравнений состояния значения критических индексов для ^{4}He взяты из трехмерной модели Изинга [5]: $\beta = 0.3255$, $\gamma = 1.239$, $\delta = 4.806$. Рисунок 1 иллюстрирует полученные результаты. Средний разброс данных относительно уравнения сравним с погрешностью измерений. Разброс растет с удалением от критической точки. Это не удивительно, так как масштабные уравнения состояния являются асимптотическими. Среднеквадратичная ошибка аппроксимации данных P, ρ, T с помощью

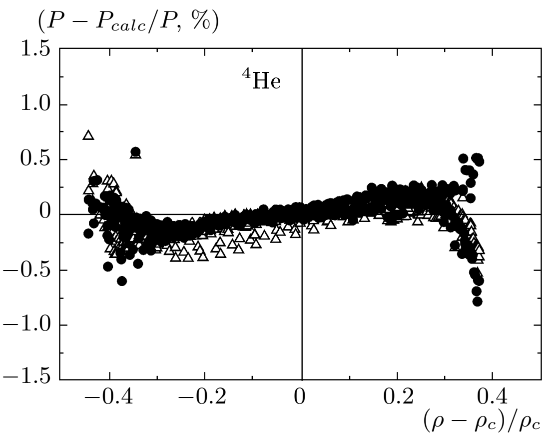

Рис. 1. Отклонения экспериментальных значений давления от расчетных значений: • — по уравнению (5). Здесь же для сравнения приведена аппроксимация по параметрическому уравнению Скофилда (△)

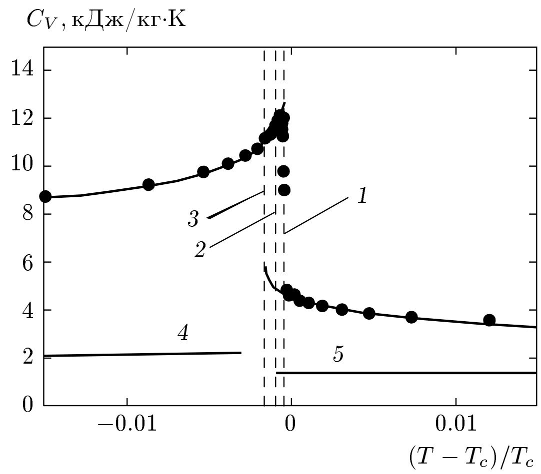

Рис. 2. Теплоемкость ^{4}He вдоль изохоры $\rho = 76.6$ кг/м^3: • — эксперимент [10] и расчетные кривые по уравнению (6) в однофазном состоянии ($\tau > \tau_b$) и при $\tau < \tau_b$ (двухфазная область, точки и расчетная кривая вдоль бинодали). Вертикальные штриховые линии — температуры: *1* — бинодали, *2* — спинодали и *3* — S-спинодали, *4* и *5* — регулярные части

уравнения (7) равна $\Delta f = 405$ Па (3.04 Торр) или 0.18 % в достаточно широком интервале по ρ и T. Бинодаль, рассчитанная по полученным константам m, k, $M - a$, совпадает (в пределах до 4 %) с данными [12, 13] в критической области и хорошо согласуется с пограничной кривой ^{4}He из [14] вдали от критической точки. По этим же константам была рассчитана теплоемкость C_v гелия. Результаты расчета теплоемкости C_v представлены на рис. 2. Отклонение расчета от экспериментальных данных [10] оказалось меньше 4 %.

3. ВЫВОДЫ

Новое непараметрическое уравнение состояния на основе новой функциональной зависимости скэйлинговского поля, в которую бинодаль и S-спинодаль включены в явной форме, дает полное описание как термических, так и калорических свойств жидкостей. Это уравнение состояния имеет всего три подгоночные константы, линейно входящие в зависимость $P(\Delta\tilde{\rho}, \tau)$. Показано, что новое уравнение состояния дает правильные асимптотики различных термодинамических свойств, в том числе теплоемкости, вблизи критической точки. В критической области оно корректно (± 0.18 %) описывает зависимости P, ρ, T. Предлагаемое уравнение состояния проще, чем параметрические уравнения состояния, удобнее при практическом применении и дает простые выражения для бинодали и спинодали. Очевидно, введение неасимптотических поправок улучшит аппроксимацию экспериментальных данных.

Работа выполнена при финансовой поддержке Междисциплинарного Интеграционного фонда СО РАН (грант № 81) и РФФИ (грант № 06-08-00456-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. R. B. Griffiths, Phys. Rev. **158**, 176 (1967).
2. Г. М. Авдеева, А. А. Мигдал, Письма в ЖЭТФ **16**, 253 (1972).
3. E. Brezin, D. J. Wallace, and K. G. Wilson, Phys. Rev. B **7**, 232 (1973).
4. P. Schofield, Phys. Rev. Lett. **22**, 606 (1969); P. Schofield, G. D. Litster, and G. T. Ho, Phys. Rev. Lett. **23**, 1098 (1969).
5. V. A. Agayan, M. A. Anisimov, and J. V. Sengers, Phys. Rev. E **64**, 026125-1 (2001).
6. А. Г. Сартаков, В. Г. Мартынец, Известия Сиб. Отд. АН СССР. Сер. хим. наук **3** (1982), с. 14.
7. C. M. Sorensen and M. D. Semon, Phys. Rev. A **21**, 340 (1980); И. М. Абдулагатов, Б. Г. Алибеков, в кн.:

ГСССД. Теплофизические свойства веществ и материалов, изд. Стандартов, Москва, Вып. 22 (1985), с. 97.

8. П. П. Безверхий, В. Г. Мартынец, Э. В. Матизен, ЖЭТФ **126**, 1146 (2004).

9. А. З. Паташинский, В. Л. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов*, Наука, Москва (1982).

10. M. R. Moldover, Phys. Rev. **182**, 342 (1969).

11. П. П. Безверхий, В. Г. Мартынец, Э. В. Матизен, В. Ф. Кукарин, ТВТ **26**, 700 (1988).

12. В. Ф. Кукарин, В. Г. Мартынец, Э. В. Матизен и др., ФНТ **6**, 549 (1980).

13. P. R. Roach, Phys. Rev. **170**, 213 (1968).

14. В. В. Сычев, А. А. Вассерман, А. Д. Козлов и др., *Термодинамические свойства гелия*, ГСССД, изд. Стандартов, Москва (1984).