

8430

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА



С326
И-201

31/II 78

P4 - 8430

704/2-75

Д.Ю.Иванов, В.К.Федянин

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ
КЛАССИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ В ОКРЕСТНОСТИ
КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

1974

ЛАБОРАТОРИЯ
ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

P4 - 8430

Д.Ю.Иванов, В.К.Федянин

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ
КЛАССИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ В ОКРЕСТНОСТИ
КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

Как известно, в существующих теоретических представлениях важную роль играют критические индексы $\alpha, \beta, \gamma, \delta$, и т.п. показатели степени, определяющие поведение соответствующих термодинамических величин в критической области. В рамках гипотезы подобия между ними существуют соотношения, которые позволяют, зная любые два из них, получить полный набор индексов (см., например, /1/). Однако до сих пор обсуждается вопрос о том, действительно ли неравенства (4) переходят в равенства, из /1/ как то предполагается гипотезой подобия, или этого не происходит. Поэтому весьма желательно провести независимую проверку этих соотношений, для чего необходимо получить на одном веществе экспериментально, по крайней мере, три индекса. Имея в виду трудности эксперимента вблизи критической точки и тот факт, что результаты различных экспериментов, даже по одному и тому же веществу, в значительной степени противоречивы, представлялось целесообразным получить три индекса (β, γ и δ) на одной и той же экспериментальной установке, работая с одним и тем же образцом. Такая задача была поставлена и решена в работах /2-5/ на прецизионной p - V - T - установке с визуальным наблюдением. Не касаясь деталей эксперимента, который подробно описан в работах /2,3,6/, остановимся лишь на результатах и их интерпретации в рамках существующих представлений.

§1. Результаты экспериментальных исследований

Экспериментальная p - V - T - установка с визуальным наблюдением в пьезометре постоянно-переменного объема ^{х)}/8/ позволяла

х) Высота пьезометра 8 мм.

производить $P-V-T$ - измерения со следующей точностью:

Давление $\pm 4 \cdot 10^{-3} \text{ н/м}^2$ ($\pm 10^{-3} \%$)

Плотность $\pm 0.02 \%$

Критическая плотность $\pm 0,02\%$

Температура $\pm 2 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 6 \cdot 10^{-4} \%$).

Использование пьезометра постоянно-переменного объема привело не только к повышению точности объемных измерений, но и существенно упростило методику их проведения, устранив необходимость многократных выпусков вещества из пьезометра.

В качестве объекта исследования была выбрана чистая шестифтористая сера, степень чистоты которой путем многократной перегонки последовательно на двух специальных ректификационных колоннах была доведена до 99,9995%. Критические параметры, будучи равными:

$$P_k = 37,561 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2 \quad (38,328 \text{ кг/м}^2),$$

$$\rho_k = 0,73883 \text{ г/см}^3,$$

$$T_k = 318,73 \text{ }^\circ\text{K} \quad (45,5855 \text{ }^\circ\text{C}),$$

(I)

очень удобны для проведения такого рода исследований.

I. Кривая сосуществования

На кривой сосуществования было получено ~ 60 точек с помощью визуальных наблюдений за появлением-исчезновением двухфазного состояния вещества в пьезометре.

На рис. I показана полученная кривая сосуществования в интервале $\pm 15\%$ по плотности и в пределах $\sim 0.2^\circ$ ($10^{-6} \leq \tau \leq 10^{-5}$) по температуре. Обращает на себя внимание тот факт, что кривая сосуществования асимметрична в области $|\tau| < 10^{-5}$ и ход ее

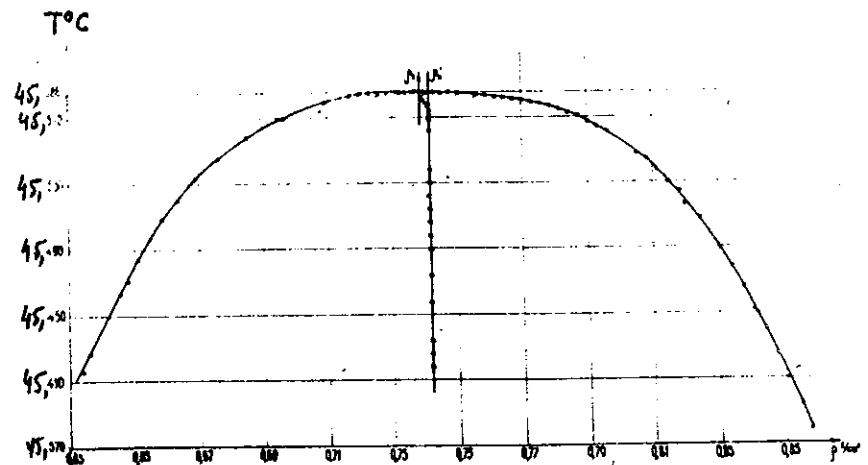


Рис. I. Кривая сосуществования шестифтористой серы

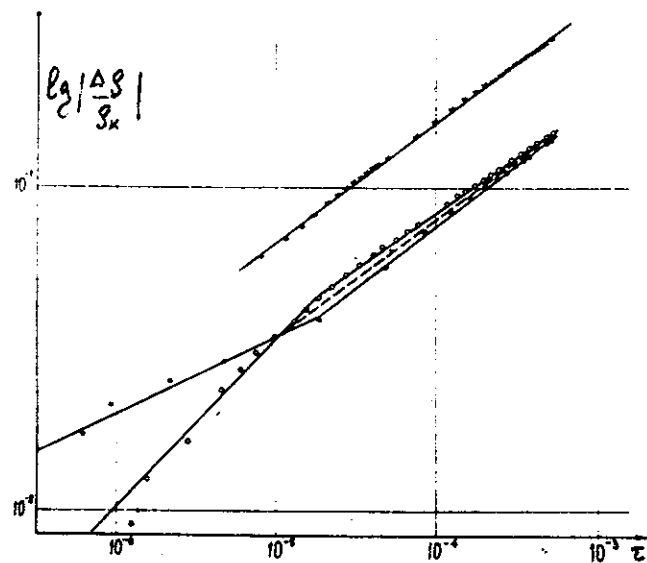


Рис.2. Зависимость $\lg|\frac{\Delta\rho}{\rho_k}|$ от $\lg|\tau|$ для SF_6 вблизи критической точки:

- $\rho < \rho_k$ (уравнение а)
- $\rho > \rho_k$ (уравнение б)
- × (уравнение в)

диаметра отклоняется от прямолинейного. Эта асимметрия проявляется еще резче, если обработать данные по кривой сосуществования с помощью уравнений (а)-(в) и представить их в двойном логарифмическом масштабе (рис.2):

$$(a) \frac{\rho_k - \rho_c}{\rho_k} = B_{жк} |\tau|^{-\beta_{жк}}; (б) \frac{\rho_c - \rho_c}{\rho_k} = B_p |\tau|^{-\beta_p}; (в) \frac{\rho_k \cdot \rho_c}{\rho_k} = \beta |\tau|^{-\beta} \quad (2)$$

При этом обнаруживаются существенно новые черты поведения кривой сосуществования в области $10^{-6} < |\tau| \leq 10^{-5}$, где $\beta_{жк} = (0,50 \pm 0,04)$, а $\beta_p = (0,25 \pm 0,03)$. Мы связываем такое поведение формы кривой сосуществования с сильным и специфическим влиянием на нее гравитации (подробнее см. /4/).

Что касается области $10^{-5} < |\tau| < 10^{-3}$, то косвенное проявление влияния гравитации наблюдается и здесь: β_p по-прежнему не равно $\beta_{жк}$, $\beta_p = (0,358 \pm 0,006)$, $\beta_{жк} = (0,342 \pm 0,007)$. Однако, как будет показано в следующем параграфе, если в уравнениях (2) перейти к критической плотности ρ_c' , определяемой экстраполяцией хода прямолинейного диаметра (рис.1), то кривая сосуществования симметризуется (пунктирная линия на рис.2) и $\beta = (0,350 \pm 0,006)$.

2. Критическая изотерма. Критическая изотерма, касаясь кривой сосуществования, вся лежит в однофазной области, поэтому в эксперименте /3/ поддерживалась температура, на $+ 5 \times 10^{-4}^\circ C$ выше критической, а затем в величину измеряемого давления вводилась соответствующая поправка. На рис.3 показана критическая изотерма SF_6 в координатах $\Delta\rho, \Delta\rho$. Всего на критической изотерме получено ~ 160 экспериментальных точек в

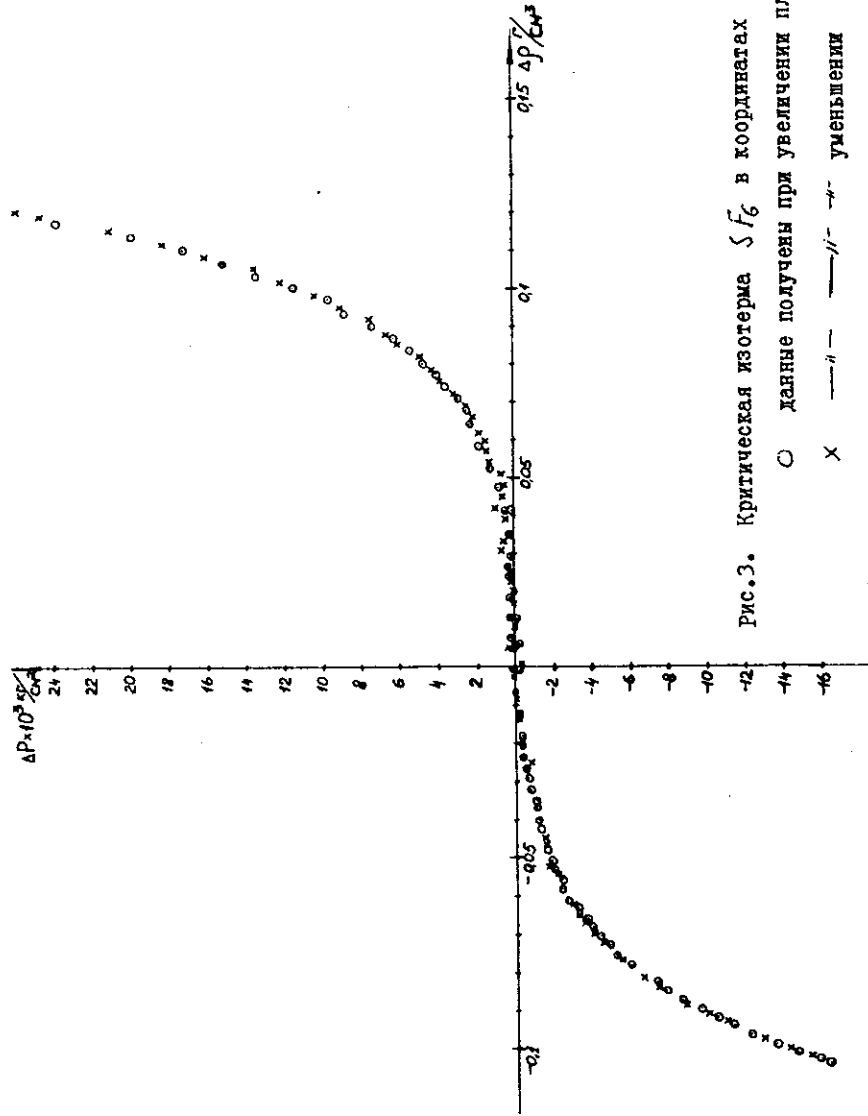


Рис.3. Критическая изотерма Sf_6 в координатах $\Delta P, \Delta \rho$;
 o данные получены при увеличении плотности
 x ————//——— уменьшении

интервале изменения плотности $\pm 15\%$, причем измерения велись как при увеличении плотности, так и при ее последовательном уменьшении. Из рис.3 видно, что гистерезис отсутствовал, следовательно, мы имели дело с равновесными данными. При обработке каждой из ветвей изотермы по уравнению

$$\Delta P_t = Q_t \Delta \rho / \Delta \rho_t^{\delta_t - 1} \quad (3)$$

мы убедились, что форма кривой отклоняется от полностью антисимметричной. При этом $\delta_+ = (4,258 \pm 0,001)$ ($\rho > \rho_c$) и $\delta_- = (3,373 \pm 0,001)$ ($\rho < \rho_c$). Оказалось, что обнаружить поведение такого типа можно лишь при высокой точности измерений, т.к. увеличение коридора ошибок измерения давления всего лишь вдвое уже практически устраняет различие в крутизне обеих ветвей. Подобное отклонение формы критической изотермы от антисимметричной наблюдалось в работе Уоллеса и Мейера^[9], но для интервала приведенных плотностей $|\Delta \rho| \geq 0,6$, где естественно, оно проявляется резче, и в работе Шиманского с сотрудниками^[10], где для анализа формы критической изотермы были привлечены участки не критических изотерм, удовлетворяющие условию

$$|\Delta \rho| \gg 4\tau^{\rho} \quad (4)$$

Как показано в работе^[11], критическая изотерма в координатах $\Delta \mu, \Delta \rho$ должна быть антисимметричной. Мы проделали такой анализ, получив зависимость $\Delta \mu$ от $\Delta \rho$ (рис.4) на критической изотерме^[4], однако значения критических индексов δ_+ и δ_- , если пользоваться уравнением вида

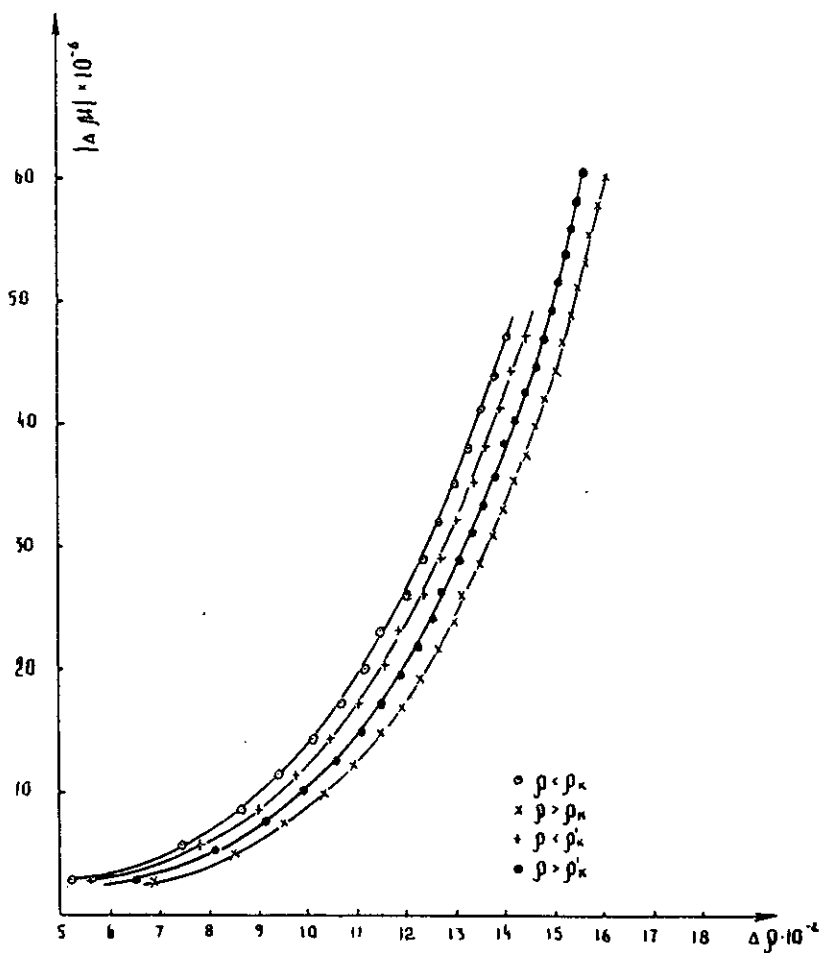


Рис. 4. Критическая изотерма $S F_c$ в координатах $\Delta \mu, \Delta \rho$

$$\Delta \mu_{\pm} = M_{\pm} \Delta \rho / \Delta \rho / \delta_{\pm}^{\lambda} - 1 \quad (5)$$

остались практически такими же, как и в уравнении (3). Поскольку гипотеза подобия предполагает наличие симметрии индексов, а также, учитывая возможность влияния следующих членов разложения в уравнении (5), мы попытались описать экспериментальные данные зависимости вида

$$\Delta \mu_{\pm} = D_{\pm} \Delta \rho / \Delta \rho / \delta_{\pm}^{\lambda-1} (1 + C_{\pm} |\Delta \rho|^{\Delta_{\pm}}) \quad (6)$$

Это удалось сделать лишь при выборе в качестве критической плотности значения ρ'_c (подробнее см. §2 и /4/), при этом $\lambda = 4,30 \pm 0,01$ (значения остальных параметров уравнения (6) приведены в конце этого раздела).

3. Изотермическая сжимаемость ($\Delta \rho = 0, \tau > 0$). Поведение изотермической сжимаемости K_T вблизи критической точки чистого вещества описывается уравнением

$$\frac{P_c}{S} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = K_T = 17 \tau^{-\gamma}, \quad \Delta \rho = 0, \tau > 0 \quad (7)$$

Для получения критического индекса сжимаемости нами было исследовано 19 изотерм в диапазоне $10^{-5} < \tau < 10^{-2}$ и 16 изотерм в диапазоне $6 \cdot 10^{-5} < \tau < 10^{-3}$ /6/. Анализ прямолинейных участков исследованных изотерм позволил определить критический индекс сжимаемости γ . Для $\tau > 10^{-3}$ значение $\gamma = 1,16 \pm 0,03$ /6/. В интервале $\tau < 10^{-3}$ значение $\gamma = 1,00 \pm 0,02$. Причины уменьшения γ в сторону единицы

от близкого к теоретическому $\gamma \sim 1,25$ значения I, I_6 обсуждаются в следующем параграфе.

Таким образом, проведенные нами прецизионные $P-V-T$ эксперименты позволили с высокой точностью определить независимым образом три критических индекса (β , δ и γ). При этом была обнаружена асимметрия свойств вещества и, следовательно, критических индексов справа ($\rho > \rho_c$) и слева ($\rho < \rho_c$) от критической точки. Причина этой асимметрии, по нашему мнению, в значительной степени связана с влиянием гравитационного эффекта. В следующем параграфе приведены качественные соображения по поводу влияния гравитации на все изученные нами свойства вещества вблизи критической точки.

§2. Влияние гравитации

В работе Хоенберга и Барматца^{/12/} показано сильное влияние гравитации на величину экспериментально определяемых критических индексов даже в случае очень тонких образцов ($h \sim 0,1$ см). В этой работе в рамках линейной модели (см. следующий раздел) получены формулы, позволяющие учесть влияние гравитации в основном на поведение теплоемкости (C_V). Хоенберг и Барматц показали, что при $\tau \sim 10^{-6}$ высота сосуда должна быть $\sim 0,05$ см, чтобы можно было пренебречь влиянием этого эффекта. В наших экспериментах также заметно усиление влияния гравитации по мере приближения к критической точке. Точный учет воздействия гравитации на различные свойства вещества требует специального дополнительного анализа, поэтому мы ограничимся лишь качественным

рассмотрением проблемы в связи с приведенными выше результатами.

I. Определение критической плотности и кривая сосуществования

В соответствии с методикой, разработанной в^{/8/}, критическая плотность определялась визуально в горизонтальном пьезометре постоянно-переменного объема с точностью $\pm 0,02\%$. Однако вполне вероятно, что найденное нами таким способом значение искажено систематической погрешностью в $\pm 0,4\%$ из-за влияния гравитации. Попытаемся разъяснить это положение. В работе^{/2/} было показано, что влияние гравитации приводит к резкой асимметрии обеих ветвей кривой сосуществования в интервале $10^{-6} < |\tau| < 10^{-5}$ и к отклонению в этом же интервале хода диаметра кривой сосуществования от прямолинейного на $\pm 0,4\%$ по плотности (рис. I). При этом в качестве ρ_c в формулах (2) было выбрано значение критической плотности, определенное независимым способом с помощью визуальных наблюдений. Однако при этом в области $|\tau| < 10^{-5}$ значения критических индексов β_m и β_p в уравнениях (5) и (6) соответственно отличались друг от друга $\beta_p = (0,358 \pm 0,00,)$, а $\beta_m = (0,342 \pm 0,008)$.

В области $|\tau| \geq 10^{-5}$ гравитационный эффект, по-видимому, практически не сказывается^{/12/}, поэтому в соответствии с требованиями гипотезы подобия здесь должно быть $\beta_p = \beta_m$. Оказывается, что этого можно добиться, если вместо ρ_c взять значение ρ'_c (см. рис. I), полученное экстраполяцией хода прямолинейного диаметра. В этом случае кривая сосуществования

симметризуется и обе ее ветви совмещаются на графике зависимости $\lg|\alpha\beta|$, $\lg|\alpha|$ на одну линию (пунктир рис.2), давая единый индекс и коэффициент $\beta = (0,350 \pm 0,006)$ и $B = (2,05 \pm 0,01)$, которые и участвуют в нашем дальнейшем анализе. Что касается вершины кривой сосуществования $10^{-6} < |\alpha| \leq 10^{-5}$, то замена S_x на S_x' не вносит существенных изменений в значения показателей степени (различие между ними становится даже несколько большим), которые, будучи искажены гравитацией, никакого отношения к истинным, конечно, не имеют, а указывают лишь на резкую асимметрию кривой сосуществования в этой области. Нам представляется, что причина асимметрии - влияние гравитационного эффекта, ибо, по самому определению критической точки как точки, где пропадает различие между жидкостью и газом, их асимметрия должна нарастать не при приближении к критической точке, а наоборот, при удалении от нее (как это и происходит на критической изотерме).

В этой связи интересно отметить некоторую аналогию в поведении кривой сосуществования жидкостей и приведенной намагниченности ферро- и антиферромагнетиков при приближении к критической точке. Мы не имеем в виду тривиальное подобие этих двух свойств, вытекающее из масштабной теории [1]. Речь идет об искажении критического индекса β в упомянутых системах по мере приближения к критической точке различными внешними воздействиями - дефектами структуры в магнетиках и гравитацией, примесями в жидкостях. Обратимся к таблице, которую мы воспроизводим с несущественными для нас сокращениями из работы Л.Каданова с сотрудниками [3].

Таблица №1

Антиферромагнетики		Ферромагнетики	
Вещество	Δz	Вещество	Δz
MnF_2	$8 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-2}$	Fe	$2 \cdot 10^{-3} - 10^{-1}$
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	$5 \cdot 10^{-4} - 10^{-2}$ $10^{-2} - 10^{-1}$	Ni	$5 \cdot 10^{-4} - 10^{-2}$ $10^{-2} - 1,6 \cdot 10^{-1}$
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	$10^{-2} - 10^{-1}$ $5 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-1}$	$\zeta u S$	$10^{-2} - 10^{-1}$
$KMnF_3$	$10^{-2} - 10^{-1}$	$YFeO_3$	$2 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3}$ $10^{-2} - 3 \cdot 10^{-1}$
	β		β
	$0,335 \pm 0,01$		$0,34 \pm 0,02$
	$0,18 \pm 0,07$		$0,51 \pm 0,04$
	$0,29 \pm 0,03$		$0,33 \pm 0,03$
	$0,15 \pm 0,02$		$0,33 \pm 0,015$
	$0,23 \pm 0,02$		$0,55 \pm 0,04$
	$0,33$		$0,354 \pm 0,005$
		$CrBr_3$	$7 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$
			$0,365 \pm 0,015$

Из этой таблицы видно, что как для ферро-, так и для антиферромагнетиков в области $\tau \sim 10^{-2} \div 10^{-1}$ величина $\beta \sim 0,33$, однако при приближении к критической точке β антиферромагнетиков уменьшается до величины $0,15 \div 0,20$, в то время как для ферромагнетиков возрастает до значения $0,5$. Аналогичное поведение мы обнаружили на простой жидкости, каковой является SF_6 . В нашем случае в области $\sim 10^{-5}$ $\beta_{ж} \rightarrow 0,50 \pm 0,04$, а $\beta_{р} \rightarrow 0,25 \pm 0,03$, т.е. оказывается, что газовая ветвь кривой сосуществования ($\beta < \beta_c$) подобна антиферромагнетику, тогда как жидкостная - ферромагнетику. Эта аналогия поведения становится в какой-то степени понятной, если в качестве модели жидкости воспользоваться решеточной моделью. (См., например, /14/). При этом необходимо учесть, что сам факт разбиения фазового пространства на определенные ячейки эквивалентен введению эффективного отталкивания между частицами. Поэтому, если большинство ячеек не заполнено, а это соответствует состоянию с меньшей плотностью (газ), то отталкивание превалирует над притяжением, и ситуация в каком-то смысле аналогична случаю с антиферромагнетиком. Когда же ячейки в основном заполнены, то имеется аналогия жидкость-ферромагнетик. Хотя такая аналогия в поведении магнетиков и жидкостей (мы в основном имеем в виду эксперимент) интересна сама по себе и как будто бы никем до сих пор не была отмечена, она в основном указывает на то, что вблизи точек фазового перехода, независимо от деталей взаимодействия, внешние факторы различной природы могут относительно влиять на характер поведения различных физических величины (см.

также /15, 16/). Такими внешними факторами для магнетиков, как мы уже упоминали, являются в основном дефекты структуры, в жидкостях это примеси и градиенты различных величин. В нашем случае вещество было чистым (чистота $\sim 99,9995\%$), градиенты температуры не превосходили $\sim 10^{-4}^\circ C$, поэтому основную роль в искажении индекса β в области $|\tau| < 10^{-5}$, по вашему мнению, сыграл гравитационный эффект. Отметим, что похожее поведение было обнаружено еще в трех известных нам работах /17-19/, хотя различие между $\beta_{р}$ и $\beta_{ж}$, исследованного в работе Шиманского с соотр. гептана не столь велико, как у нас (это, очевидно, связано с меньшим проникновением в критическую область $|\tau| \geq 10^{-5}$). Тенденция усиления асимметрии по мере приближения к критической точке из рис. 2 /15/ видна отчетливо. В /18/ авторы, по нашему мнению, без достаточных оснований считают, что обнаруженные ими отклонения диаметра от прямолинейного свидетельствуют о его сингулярности; здесь, по-видимому, имеет место искажение, обусловленное гравитацией. В случае с бинарной смесью, исследованном в /19/, где влиянием гравитации, по-видимому, можно пренебречь, возможно, наблюдалась сингулярность диаметра. Что касается тех объяснений, которые были приведены в нашей работе /4/ относительно влияния гравитации на вершину кривой сосуществования, то, по всей видимости, они верно отражают физическую картину явления. Плоский участок вершины кривой (у нас $\sim 1\%$ (рис. 1)) есть также следствие воздействия гравитации на форму кривой сосуществования.

2. Критическая изотерма. Влияние гравитации на форму критической изотермы проявляется в наличии плоского участка вблизи критической плотности, аналогично тому, как это происходит на кривой сосуществования. Однако плоский участок на изотерме наблюдается в более широком интервале плотностей. Это, по всей видимости, связано с тем, что при изменении плотности в случае кривой сосуществования меняется и температура. При этом удаление от критической точки происходит по двум параметрам, в то время как на изотерме меняется лишь плотность. Кроме того, в достаточно широком интервале плотностей форма критической изотермы практически линейна, что также, вероятно, связано с влиянием гравитации. Поэтому при обработке данных в этом случае приходится точки, ближайшие к критической, не принимать во внимание, хотя, казалось бы, именно они и лежат в асимптотической области, где справедливы предсказания масштабной гипотезы. Однако гравитация настолько искажает их, что никакой полезной информации они не несут. Поэтому приходится пользоваться достаточно далекими участками изотермы, подверженными влиянию дополнительных, не асимптотических, членов разложения. При этом, возможно, часть ценной информации об особенностях поведения функции вблизи критической точки извлечь не удастся. Кроме того, здесь, так же как и при обработке кривой сосуществования, приходится иметь дело с ζ'_k вместо ζ_k , так как в противном случае не удастся подобрать по экспериментальным данным уравнение типа (6) с единственным асимптотическим первым членом для обеих ветвей изотермы. Таково в общих чертах проявление

гравитационного эффекта на исследуемую экспериментально критическую изотерму.

3. Изотермическая сжимаемость ($\Delta y = 0, \tau > 0$). Изотермическая сжимаемость, выступающая в качестве реакции системы на внешнее механическое воздействие, наиболее подвержена влиянию гравитации. В работе [12] получена формула, указывающая значения приведенной температуры, начиная с которого влиянием гравитации на сжимаемость пренебречь нельзя.

$$\tau_0 \sim \left(\frac{\Gamma}{\beta} \frac{\rho_c g h}{\rho_c} \right)^{1/\rho_c} \quad (8)$$

В нашем случае $\Gamma = 0,09$; $\beta = 2,05$; $\rho_c g h \rho_c^{-1} \sim 1,9 \cdot 10^{-5}$; $\beta = 0,350$, $\rho_c = 4,30$, и $\tau_0 \sim 10^{-4}$.

Однако, как наши измерения сжимаемости, так и результаты многих других авторов показывают, что на самом деле значение $\tau_0 \sim 10^{-3}$. Очевидно, численный множитель Γ/β не совсем верно включен в формулу (8), но, во всяком случае, даже с ним влияние гравитации на сжимаемость начинается на порядок раньше по температуре, чем на кривую сосуществования. Так, например, в работе [8] показано, что в области $10^{-2} \geq \tau \geq 10^{-3}$ критический индекс сжимаемости $\gamma = 1,16 \pm 0,03$, в то время как для $\tau < 10^{-3}$, $\gamma = 1,00 \pm 0,02$. Здесь, так же как в случае кривой сосуществования и критической изотермы, приходится исключать из рассмотрения данные, лежащие в непосредственной близости от критической точки $\tau < 10^{-3}$. Именно поэтому для γ в качестве истинного нами принято значение $\gamma = (1,16 \pm 0,03)$, т.е. в интервале $\tau > 10^{-3}$ гравитацией можно пренебречь и, следовательно, мы имеем дело с истинным критическим индексом.

Таким образом, повышение точности $P-V-T$ -измерений, с одной стороны, позволяет глубже проникнуть в критическую область, с другой стороны, мы сталкиваемся с возникающими здесь дополнительными трудностями, связанными с интерпретацией влияния гравитации на характер поведения различных физических величин в критической области.

Если суммировать обсуждение, приведенное выше, то можно утверждать, что прецизионные $P-V-T$ -измерения привели к следующим величинам для критических индексов и амплитуд SF_G , фигурирующим в выражениях (2), (6), (7):

$$\beta = 0,350 \pm 0,006, \quad \delta = 4,30 \pm 0,01, \quad \gamma = 1,16 \pm 0,03,$$

$$B = 2,05 \pm 0,01, \quad l^* = (9,3 \pm 0,1) 10^{-2}, \quad D = D_+ = D_- \quad (9)$$

$$= 1,70 \pm 0,01, \quad C_+ = 0,009 \pm 0,001, \quad C_- = 0,16 \pm 0,02,$$

$$\Delta_+ = \Delta_- = \Delta = 0,30 \pm 0,03.$$

Результаты (9) подтверждают основные выводы гипотезы масштабной инвариантности.

§3. Линейная модель и проверка самосогласованности экспериментальных данных

Вайдом [20] предложил уравнение состояния, удовлетворяющее гипотезе подобия

$$\Delta \mu = \Delta \rho / \Delta \rho_1^{\delta-1} h(x), \quad (10)$$

где $h(x)$ - однородная функция масштабной переменной

$$x = \tau / 10 \rho_1^{1/\beta}. \quad (11)$$

Конкретный вид функции $h(x)$ неизвестен. Однако, располагая экспериментальной информацией о кривой сосуществования, критической изотерме и изотермической сжимаемости, можно утверждать, что $h(-x_c) = 0$, $h(0) = D$ и $h(x) \sim x^\delta$ при $x \rightarrow \infty$, соответственно. В [11] был предложен следующий вид функции:

$$h(x) = E_1 \frac{x+x_c}{x_c} \left[1 + E_2 \left(\frac{x+x_c}{x_c} \right)^{2\beta} \right]^{\frac{\delta-1}{2\beta}}, \quad (12)$$

где постоянные E_1 и E_2 подбираются из условия оптимального согласования (12) с экспериментальными данными. Естественно, воспользовавшись (12) и (2), (6), (7), несложно выразить через критические индексы и соответствующие амплитуды:

$$x_c = B^{-1/\beta}, \quad E_1 = \frac{[\Gamma D^{\frac{2\beta}{\delta-1}} B^{\frac{2\delta}{\delta-1}} - 1]^{\frac{\delta-1}{2\beta}}}{l^* B^{\delta/\beta}}, \quad E_2 = \frac{1}{(\Gamma D)^{\frac{2\beta}{\delta-1}} B^{\frac{2\delta}{\delta-1}} - 1}.$$

Численно используя (9), имеем $x_c = 0,128$, $E_1 = 1,65$, $E_2 = 0,123$, что довольно близко к этим величинам в случае классических жидкостей [21, 22], обработанным в рамках уравнения (12).

Однако определенные расхождения между предсказаниями, сделанными на основе уравнения (12) и прямыми измерениями (на это обстоятельство указано в [23]), а также то обстоятельство, что $\gamma + \beta \approx 1,5$, (последнее обуславливает "почти обоснованность" ЛМ, как универсального уравнения состояния), заставляют нас предпочесть предложенное Шофилдом, Литстером и Хо [24] параметрическое представление уравнения состояния (10), получившее название линейной модели (Л.М.). В рамках Л.М. термодинамические переменные представляются в виде однородных функций от новых переменных τ и Θ :

$$\tau = (1 - \nu^2 \Theta^2) \tau, \quad \Delta p = k \Theta \tau^\beta, \quad \Delta \mu = a \Theta (1 - \Theta^2) \tau^{\delta \beta} \quad (13)$$

На критической изохоре $\Theta = 0$, критической изотерме $\Theta = \pm \nu^{-1}$, кривой сосуществования $\Theta = \pm 1$. Из (13) несложно получить, что для Л.М.

$$h(\tau) = a \Theta (1 - \Theta^2) (k \tau \Theta)^{-\delta}, \quad x = (1 - \nu^2 \Theta^2) (k \tau \Theta)^{-\beta} \quad (14)$$

При этом, согласно [24], параметр ν^2 следующим образом выражается через критические индексы:

$$\nu^2 = \frac{\delta - 3}{(\delta - 1)(1 - 2\beta)} \quad (15)$$

Амплитуды сжимаемости и изохорной теплоемкости в двухфазной и однофазной областях оказываются универсальными функциями критических индексов:

$$\frac{\Gamma_+}{\Gamma_-} = \frac{2(\nu^2 - 1)^{1-\delta}}{1 - \nu^2(1 - 2\beta)}, \quad \frac{A_-}{A_+} = 4 \left(\frac{\nu^2}{\gamma} \right)^2 \left[\frac{\gamma(1 - 2\beta)}{2\beta(\delta - 1)} \right]^{\gamma + 2\beta} \quad (16)$$

Если рассмотреть (13) на критической изотерме $\Theta = \pm \nu^{-1}$ и на критической изохоре $\Theta = 0$, то это приводит к двум выражениям для коэффициента a в (13):

$$a = \frac{D \cdot k^\delta}{\nu^{\delta-3} (\nu^2 - 1)}, \quad a = \frac{k}{I^{\delta-1}}, \quad (17)$$

где параметр k в (13) определяется использованием (13) на кривой сосуществования ($\Theta = \pm 1$):

$$k = B(\nu^2 - 1)^{\beta} = \left(\frac{\nu^2 - 1}{x_0} \right)^{\beta} \quad (18)$$

Рассчитанные по (15) - (18) численные значения параметров сведены в таблицу 2 (остальные сведения в таблице 2 взяты из [12]).

Помимо отмеченного в [4] критерия самосогласованности экспериментальных данных, хорошим критерием являются близкие значения для параметра a из (17), рассчитанные по критической изотерме и изотермической сжимаемости. Очень чувствительным критерием является численная величина отношения A_-/A_+ из (16), - прямых измерений теплоемкости для SE_6 не приводилось. Как и в [23], мы построим отношения A_-/A_+ в виде графика (рис.5), все точки которых удовлетворяют уравнению

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2, \quad \alpha = 0,14, \quad \beta = 0,35, \quad \gamma = 1,16. \quad (19)$$

Таблица №2

параметр	α	β	γ	δ	$\frac{A_-}{A_+}$	B	Γ	D	$\frac{E}{\Gamma}$	a	k	β^2
Xe	0,05	0,351	1,248*	4,556*	1,6	1,795	0,059	3,445*	4,29*	23,30	1,375	1,468
CO ₂	0,065	0,347	1,241*	4,516*	1,88	1,983	0,053	2,666*	4,36*	28,37	14,92	1,440
He ³	0,10	0,361	1,18	4,20	2,28	1,31	-	-	3,6	-	-	-
He ⁴	0,07	0,359	1,212*	4,376*	2	1,37	0,13	3,477*	4,01*	8,256	1,073	1,445
O ₂	0,047*	0,353	1,247	4,533*	-	1,819	0,0526	3,725*	4,24*	26,60	1,399	1,476
N ₂	0,11	0,34	1,20	-	1,92	1,61	-	-	-	-	-	-
SF ₆	0,14*	0,350	1,16	4,30	2,95*	2,05	0,093	1,70	3,98*	14,7	1,37	1,312

* вычислено на основании скэйлинга

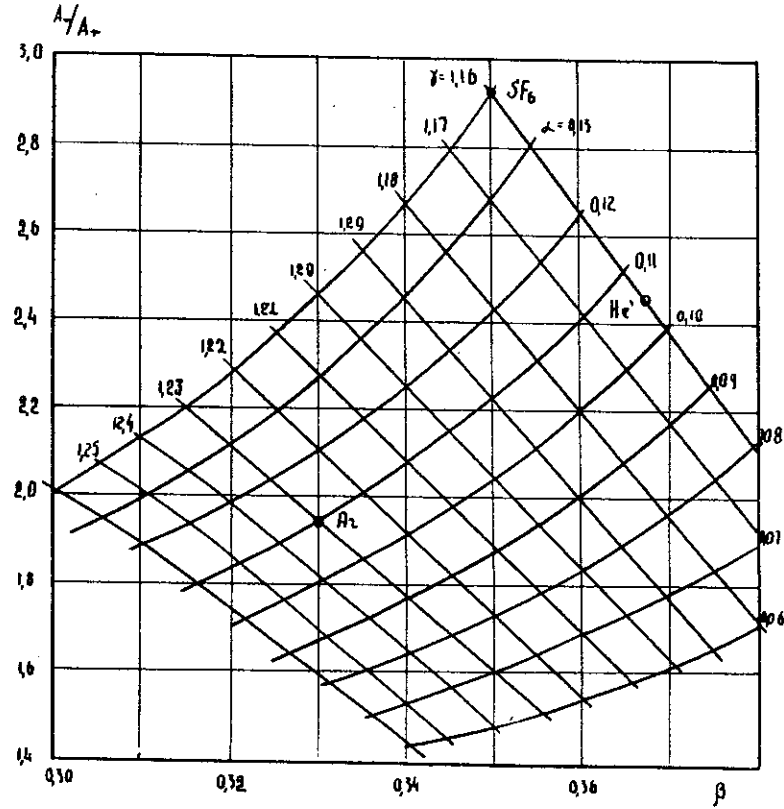


Рис.5. Зависимость отношения коэффициентов в сингулярной части теплоемкости ниже и выше T_c от критического показателя линейной модели.

Рис.5 убедительно показывает самосогласованность наших данных, $A_+/A_+ = 2,95$ для $S F_6$. (Это значение выше, чем для других веществ /15/). Следует отметить, что с точки зрения универсальности лучшим, возможно, было бы T_c/L , а не A_+/A_+ , так как, если отбросить крайние значения (табл. X, XII в /15/) (с учетом наших данных), то T_c/L изменяется лишь на 2-2,5% от вещества к веществу, тогда как A_+/A_+ варьируется в пределах 10%. Нам представляется, что к выводу авторов работы /23/ о самосогласованности данных для двух веществ (^4He и ^3He) можно с полным основанием добавить заключения и о самосогласованности данных для $S F_6$.

Линейная модель, таким образом, вероятно, достаточно верно передает физическую картину явлений вблизи критической точки. Однако для проверки ее справедливости необходимо определить не менее трех "универсальных" величин в одном и том же эксперименте. Именно так обстоит дело в случае $S F_6$.

Литература:

1. Г.Стенли. Фазовые переходы и критические явления. "Мир", 1973.
2. Д.Д.Иванов, Л.А.Макаревич, О.Н.Соколова, Письма в ЖЭТФ 20, 272 (1974).
3. Д.Ю.Иванов, Л.А.Макаревич. ДАН СССР, 221, 1975.
4. Д.Ю.Иванов, В.К.Федянин. ОИИ, Р4-8429, 1974.
5. Д.Ю.Иванов, Л.А.Макаревич. Тезисы докладов X Всесоюзной конференции по физике жидкого состояния вещества, стр.117, Самарканд, 1974.
6. Л.А.Макаревич, О.Н.Соколова, А.М.Розен. ЖЭТФ 67, 615, 1974.
7. Л.А.Макаревич, О.Н.Соколова, ЖФХ 46, 1348, 1972.
8. Л.А.Макаревич, О.Н.Соколова, ЖФХ 47, 763, 1973.
9. В.Wallace, H.Meyer, Phys.Rev. A2, 1563, 1610, 1970.
10. Л.М.Артюховская, Е.Т.Шиманская, Д.И.Шиманский, ЖЭТФ 64, 1679, 1973.
11. M.Vicentim-Missom, J.M.H.Levelt-Sengers, M.S.Green, J.Rez Natbur.Stand 73A, 563, 1969.
12. P.C.Hohenberg, M.Varmatz, Phys.Rev. A6, 289, 1972.
13. L.P.Kadanoff et al. Rev.Mod.Phys. 39, 395, 1967.
14. В.К.Федянин, Труды II Всесоюзной конференции по теории жидкости, МГУ, 1975.
15. М.А.Анисимов. УФН 114, 249, 1974.
16. М.А.Микулинский, УФН 110, 213, 1973.
17. Л.М.Артюховская, Е.Т.Шиманская, Д.И.Шиманский, ЖЭТФ 63, 2159, 1972.

18. J.Weiner, K.H.Langley, N.C.Ford. Phys.Rev.Lett. 32,879,1974.
19. E.S.R.Gopal, R.Ramachandra, P.C.Sekhar, K.Govindarajan,
S.V.Subramanyan. Phys.Rev.Lett. 32, 284, 1974.
20. B.Widom, J.Chem.Phys. 43, 3892, 3898, 1965.
21. M.Vicentini-Missoni. Critical Phenomena, Ac.press, 1971.
22. Levelt Sengers I.M.A. Physica 73 (1), 73 , 1974.
23. М.А.Анисимов, А.Т.Берестов, Л.С.Векслер, Б.А.Ковальчук,
В.А.Смирнов, ЖТФ 66, 742, 1974.
24. P.Schofield, J.D.Litster, I.T.No Phys.Rev.Lett. 23, 1098,1969.

Рукопись поступила в издательский отдел
11 декабря 1974 года.