О КОРРЕЛЯЦИИ ПЛОТНОСТЕЙ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

А.З.Паташинский

Цель предлагаемой заметки состоит в том, чтобы в рамках феноменологической теории определить зависимость от расстояния $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ функции корреляции плотности ρ

$$Q(r) = \langle \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)\rangle - \langle \rho \rangle^2 \qquad (1)$$

вблизи критической точки системы жидкость-пар, используя данные термодинамических экспериментов. Предположения, в которых производятся вычисления, аналогичны предположениям работы [1]. Обозначим

$$\tau = \frac{T-T_c}{T_c}; \qquad \nu = \frac{\mu_c-\mu}{T}, \qquad (2)$$

где T_c, μ_c - критические значения температуры T и химического потенциала μ. Рассмотрим два вида средних: обычные средние K_n по ансамблю при $\nu = 0$:

$$K_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_n) = \langle \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)\ldots\rho(\vec{r}_n)\rangle \qquad (3)$$

и неприводимые средние Q_n

$$\begin{aligned} &K_1(\vec{r}) = Q_1(\vec{r}) = \bar{\rho}(\tau),\\ &K_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = Q_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2) + Q_1(\vec{r}_1)Q_1(\vec{r}_2),\\ &K_3(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3) = Q_3(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3) + Q_1(\vec{r}_1)Q_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3) +\\ &\quad + Q_1(\vec{r}_2)Q_2(\vec{r}_1\vec{r}_3) + \ldots + Q_1(\vec{r}_1)Q_1(\vec{r}_2)Q_1(\vec{r}_3). \end{aligned} \qquad (4)$$

Термодинамический потенциал $\Omega(\tau,\nu)$ представляется разложением

$$\Omega(\tau,\nu) = \Omega(\tau,0) - T\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\Gamma_n(\tau)\,\nu^n}{n!}, \qquad (5)$$

где

$$\Gamma_n = \int d^3_{r_1}\ldots d^3_{r_n}\, Q_n(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_n). \qquad (6)$$

Если при $1 \ll r \leq r_c(\tau)$

$$Q_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = Q(r) \sim \frac{const}{r^{2\beta}}; \qquad r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \qquad (7)$$

(за единицу длины принят радиус межмолекулярных сил, $r_c(\tau)$ - корреляционный радиус), то в области размера r_c имеется корреляционная добавка ΔN к среднему числу частиц N порядка

$$(\Delta N)^2 \sim r_c^{6-2\beta}. \qquad (8)$$

Предполагается, что основной вклад в Γ_{2n} дает область интегрирования $|\vec{r}_i - \vec{r}_j| \le r_c(\tau)$, где $Q_{2n} \sim K_{2n}$, так что (см. [I])

$$\Gamma_{2n} \sim V r_c^{-3+2n(3-\beta)}. \tag{9}$$

Для Γ_{2n+1} возможна компенсация вкладов различных областей. Мы не будем пользоваться свойствами четности разложения для Ω. При $\tau \ll 1$, $\nu \ll 1$, $r_c(\tau) \gg 1$ примем, что в (5) основной вклад дает сумма главных по $r_c(\tau)$ членов. Тогда

$$\Omega(\tau,\nu) = \Omega(\tau,0) + VT\nu\bar{\rho}(\tau) + VTr_c^{-3} f(\nu r_c^{3-\beta}), \tag{IO}$$

где $f(\sigma)$- безразмерная функция. При $\tau \to 0$ $r_c(\tau) \to \infty$, причем если считать, что $r_c(\tau)$ есть порядок размера области, в которой флуктуация температуры $\Delta\tau \sim 1/r^{3/2}$ сравнима с τ, мы получим [2]

$$r_c(\tau) \sim \tau^{-2/3}. \tag{II}$$

Такая оценка справедлива для модели Изинга и не противоречит экспериментальным данным. $\Omega(\tau,\nu)$ не сингулярно при $\tau \to 0$, $\nu \ne 0$. Отсюда аналогично [I] находим:

$$\Omega_{сингл}(\tau,0) \sim A\tau^2 \ln\tau; \qquad \rho(\tau,0) - \rho_c \sim B\tau^{-2\beta/3}. \tag{I2}$$

Включим в последний член (IO) вклад $\nu B\tau^{-2\beta/3}$ (что изменит функцию f) и получим окончательно:

$$\Omega(\tau,\nu) = \Omega(\tau,0) + VT\nu\rho_c + VT\tau^2 f(\nu/\tau^{2-2/3\beta}). \tag{I3}$$

Из (I3) находим

$$\rho(\tau,\nu) - \rho_c = \tau^{2\beta/3} f'(\nu/\tau^{2-2/3\beta}) \tag{I4}$$

и ν выразится через приведенный объем $v = (V-V_c)/V_c$ и τ в виде:

$$\nu = \tau^{2-2\beta/3} g(v/\tau^{2\beta/3}). \tag{I5}$$

Из (I3) для термодинамических величин получим:

$$K_T = 1/V(\partial V/\partial p)_T \sim \tau^{4\beta/3-2} f''(\nu/\tau^{2-2\beta/3}), \tag{I6}$$

$$C_v \sim A \ln \tau \tag{17}$$

(такое поведение C_v есть следствие зависимости $r_c \sim \tau^{-2/3}$). Формула (13) должна дать описание линии равновесного перехода жидкость-газ, так что некоторому значению $\nu(\tau)$ должно соответствовать два различных значения плотности. Вопрос о конкретном механизме этого явления потребовал бы дополнительных гипотез относительно аналитических свойств $f(\sigma)$ (см. в случае решеточного газа [1]).

В любом случае из формулы (13) следует, что линия равновесного перехода соответствует некоторому значению аргумента $\sigma_0 = \frac{\nu(\tau)}{\tau^{2-2\beta/3}}$ функции $f(\sigma)$, так что уравнение линии перехода в ν, τ переменных есть:

$$\nu = \sigma_0 \tau^{2-2\beta/3}. \tag{18}$$

В переменных v, τ

$$v = y_0 \tau^{2\beta/3}, \tag{19}$$

где $g(y_0) = \sigma_0$ (см. (15)).

Сравнение формул (19) и (17) с экспериментальными данными [3-6] говорит в пользу того, что $\beta = 4/3$, так что

$$\langle \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)\rangle - \langle \rho \rangle^2 \sim \frac{const}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{3/2}}. \tag{20}$$

В этом случае формула (13) дает термодинамические следствия, качественно соответствующие результатам работы [3] .

Проверка правильности формулы (20) более прямым путем (например, в экспериментах по рассеянию) была бы очень полезна. При этом критерием области достаточной близости к критической точке по v и τ может служить хорошее выполнение соотношений $K_T \sim 1/\tau$ для сжимаемости и $\tau \sim const\, v^2$ для кривой равновесного перехода.

Автор благодарен В.Л.Покровскому за дискуссии.

ВНИИФТРИ

Сибирского отделения

Академии наук СССР

Поступило в редакцию

15 января 1966 г.

Литература

[1] А.З.Паташинский, В.Л.Покровский. ЖЭТФ, 50, 439, 1966.

[2] Г.В.Рязанов. ЖЭТФ, 49, 1134, 1965.

[3] М.Я.Азбель, А.В.Воронель, М.Ш.Гиттерман. ЖЭТФ, 46, 673, 1964.

[4] М.И.Багацкий, А.В.Воронель, В.Г.Гусак. ЖЭТФ, 43, 728, 1962; А.В.Воронель, Ю.Р.Чашкин, В.А.Попов, В.Г.Симкин. ЖЭТФ, 45, 828, 1963.

[5] P.H.Sherman. Phys. Rev. Lett., 15, 141, 1965.

[6] M.H.Edwards. Phys. Rev. Lett., 15, 348, 1965.