

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ДИНАМИЧЕСКОЙ МАСШТАБНОЙ ТЕОРИИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

М. А. Анисимов, В. П. Воронов, В. М. Малышев,
В. В. Свядковский

Исследованы частотная и температурная зависимости поглощения и скорости звука в области критической точки. Доказано существование характерной критической частоты, однозначно определяемой равновесным радиусом корреляции.

В последнее время получили распространение представления о кинетических явлениях вблизи критической точки, основанные на предположении о существовании характерной частоты ω_c , однозначно определяемой равновесным радиусом корреляции r_c [1 — 4].

Так частота релаксации "параметра порядка", приведенная к ω_c , с учетом пространственной дисперсии оказывается универсальной функцией от $y = kr_c$ (k — волновое число).

$$\omega(k, r_c) / \omega_c = F(y), \quad (1)$$

где

$$\omega_c = 2Dr_c^{-2} \equiv k_B T / 3\pi\eta(y)r_c^3, \quad (2)$$

$\eta(y)$ — "высокочастотная" сдвиговая вязкость [5].

Аномальная часть комплексной объемной вязкости θ_c определяется универсальной функцией от $\omega^* = \omega / \omega_c$ (ω – внешняя частота) [4] :

$$\omega \theta_c (\omega, \omega_c) = G (T) J (\omega^*) . \quad (3)$$

Справедливость выражений (1), (2) подтверждают последние, весьма тщательные измерения ширины несмещенной линии релеевского рассеяния [6, 7]. Уравнение (3) можно проверить, исследуя частотную и температурную зависимость поглощения и дисперсии скорости звука. Мы провели экспериментальную проверку основных выводов динамической масштабной теории в следующей последовательности: 1) прежде всего для выбранного объекта (бинарный раствор нитроэтанизооктан) была доказана справедливость статической масштабной теории, определены "критические индексы", по экспериментальным данным вычислена критическая частота ω_c ; 2) показано, что выражение (3) выполняется во всем исследованном интервале изменения ω и T ($10^{-2} < \omega^* < 10^5$); 3) экспериментальные данные по поглощению и дисперсии скорости звука сопоставлены с явным видом функции $J (\omega^*)$, полученным в [4] .

1. Проверка статической масштабной теории [8].

Мы определили критические индексы теплоемкости (α), кривой сосуществования (β) и "восприимчивости" (γ). Зависимость концентрации плотной фазы от температуры (при $T < T_c$) была получена по результатам измерения скорости звука ($\omega = 10$ мГц) [9]. Оказалось, что $x - x_c \sim t^\beta$, где $t = | (T - T_c) / T_c |$, $\beta = 0,34 \pm 0,01$, $T_c = 304,51^\circ\text{K}$, $x_c = 0,6$ м.д. нитроэтана. Теплоемкость $C_{P,x}$ была измерена при $x = x_c$ адиабатическим методом [10]. Наилучшей аппроксимации экспериментальных данных по формуле

$$C_{P,x} / T = A^\pm t^{-\alpha^\pm} + B^\pm \quad (4)$$

в интервале $t = 10^{-2} \div 10^{-4}$ удовлетворяют следующие значения параметров: $\alpha^+ = 0,12 \pm 0,06$, $A^+ = 0,055$, $\alpha^- = 0,12 \pm 0,04$, $A^- = 0,113$, $B^+ = B^- = 0,53$. При $t > 10^{-2}$ была измерена также изохорная теплоемкость $C_{V,x}$. Зависимость "восприимчивости" от температуры была определена нами совместно с Арефьевым, Фабелинским и Кияченко [11] по результатам измерения отношения Ландау – Плачека спектра релеевского рассеяния. В интервале $t = 10^{-2} \div 10^{-4}$, $\gamma = 1,22 \pm 0,06$. Соотношение статической масштабной теории [8] $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$ выполняется с точностью $\sim 1\%$.

Критическая частота определялась по формуле (2) с использованием зависимости $r_c = r_0 t^{-\nu}$ и соотношения $3\nu = 2 - \alpha$ [8]. Значению $\nu = (2 - \alpha) : 3 = 0,63$ соответствует полученное в [11] значение $r_0 = 2,6 \pm 0,4 \text{ \AA}$.

Были использованы также экспериментальные значения сдвиговой вязкости $\eta (T)$ [12], поскольку при малых k $\eta (\gamma)$ отличается от $\eta (T)$ не более, чем на 5 – 6% [5]. Мы хотим подчеркнуть, что, в отличие от предыдущих работ [13, 14], нигде не использовали подгоночных параметров. Лишь при сопоставлении экспериментальных результатов с явным видом функции $J (\omega^*)$ [4] нам пришлось варьировать значение r_0 в пределах ошибки его определения.

2. Проверка динамической масштабной теории.

Мы измерили коэффициент поглощения звука ($\tilde{\alpha}$) на частотах 4,2; 10,1; 15,9 *мгц* импульсным методом и скорость звука (v) на частотах 2; 9,3; 27,7 *мгц* методом акустического интерферометра [15]. Случайная ошибка в определении поглощения на длину волны ($\tilde{\alpha}\Lambda$) вблизи T_c , где $\tilde{\alpha}\Lambda \sim 10^{-2}$, составляет 1–2%, а вдали от T_c , где $\tilde{\alpha}\Lambda \sim 10^{-4}$ достигает 10–15%. Средняя ошибка в определении скорости звука $\sim 0,05\%$. Точность поддержания температуры $\pm 10^{-3}$ град.

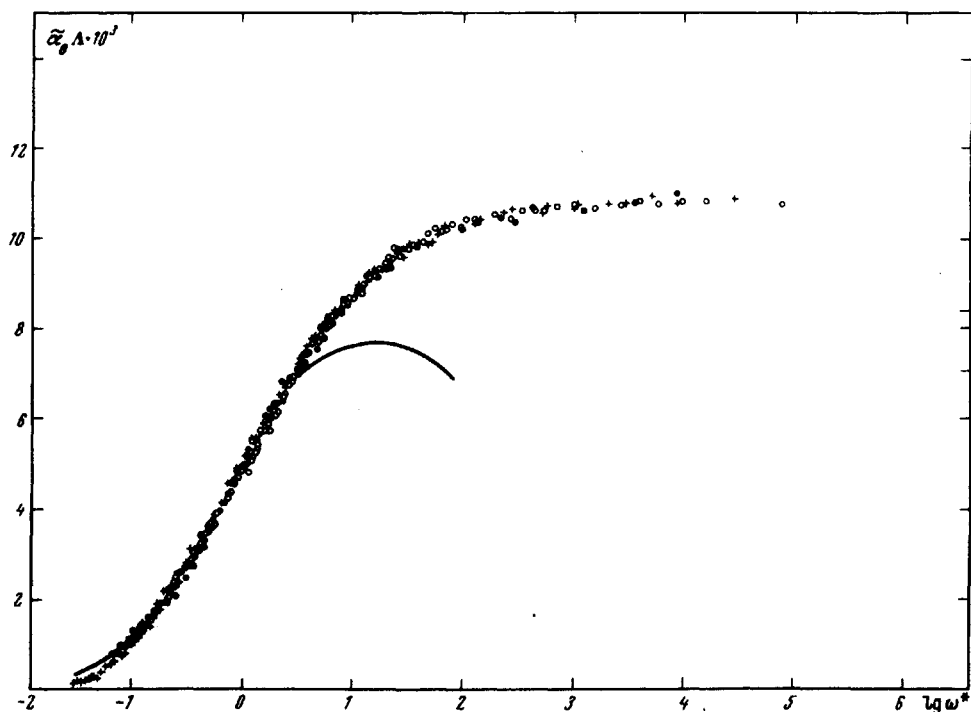


Рис. 1. Зависимость избыточного коэффициента поглощения на длину волны от приведенной частоты $\omega^* = \omega / \omega_c$ (● — $\omega = 4,2$ *мгц*, × — $10,1$ *мгц*, ○ — $15,9$ *мгц*). Сплошная кривая — расчет по формуле (5)

На рис. 1 представлена зависимость коэффициента поглощения на длину волны за вычетом поглощения, обусловленного сдвиговой вязкостью, от $\omega^* = \omega / \omega_c$. Практически все избыточное поглощение связано с объемной вязкостью ($\tilde{\alpha}_\theta \Lambda = (\omega / v^2) \text{Re } \theta$), поскольку поглощение, связанное с теплопроводностью и взаимной диффузией при $t > 10^{-4}$ пренебрежимо мало [11]. Мы пренебрегали также возможной регулярной частью объемной вязкости, так как экстраполяция $\tilde{\alpha}\Lambda$ к $\omega^* = 0$ дает значение, близкое к $\tilde{\alpha}_\eta \Lambda$ ($\sim 10^{-4}$). Легко видеть, что $\tilde{\alpha}_\theta \Lambda$ является функцией одного аргумента $\omega^* = \omega / \omega_c$ в огромном диапазоне изменения ω^* от 10^{-2} до 10^5 . Асимптотическое (при $\omega^* \ll 1$ и $\omega^* \gg 1$) поведение $\tilde{\alpha}_\theta \Lambda$ и, следовательно, $J(\omega^*)$ можно предсказать на основа-

нии общих идей динамической масштабной теории. При $\omega^* \rightarrow 0$ кинетические коэффициенты не должны зависеть от ω , а определяются только r_c . Тогда в соответствии с (3), $\text{Re } J \sim \omega^*$, $\text{Re } \theta_c \sim \omega_c^{-1}$ [2, 4]. При $\omega^* \rightarrow \infty$, напротив, кинетические коэффициенты не должны зависеть от близости к критической точке (т.е. от r_c). Тогда $\text{Re } J = \text{const}$ и $\text{Re } \theta_c \sim \omega^{-1}$. Наш эксперимент убедительно подтверждает эти принципиальные выводы теории. Отметим также полную аналогию поведения объемной вязкости в растворах и однокомпонентных жидкостях [12] (изоморфизм кинетических коэффициентов, предсказанный в [16, 17]).

3. Явный вид функции $J(\omega^*)$.

Кавасаки [4] получил следующую зависимость поглощения и дисперсии скорости звука от ω и T :

$$\tilde{\alpha}_\theta \Lambda = \frac{k_B T^2 v^2}{\pi \rho T_c^2 r_0^3} g(T) t^{-\alpha} \text{Re } J(\omega^*), \quad (5)$$

$$\frac{v(\omega) - v(0)}{v(0)} = \frac{1}{2\pi} \tilde{\alpha}_\theta \Lambda \frac{\text{Im } J(\omega^*)}{\text{Re } J(\omega^*)}, \quad (6)$$

где

$$J(\omega^*) = \int_0^\infty \frac{y^2 dy}{(1+y^2)^2} \frac{\omega^*}{F(y) - i\omega^*}. \quad (7)$$

Можно показать [9, 10], что для "несжимаемых" бинарных растворов в интервале t , где сингулярные части $C_{P,x}$ и $(\partial V / \partial P)_{T,x}$ меньше регулярных,

$$g(T) = (1/C_{P,x}) [(\alpha C_{P,x} / A C_{V,x}) - (C_{P,x} / T) (\partial P / \partial V)_{T,x} (dT_c / dP)^2 - 1]$$

(α — коэффициент перед аномальной частью $C_{V,x}$; что существенно отличается от результата [18] $g(T) = \{C_{P,x} [(C_{P,x} / C_{V,x}) - 1]\}^{-1}$, связанного с неверным (см. [10, 17]) (для всей экспериментально достижимой области t) предположением об отсутствии аномалии $C_{V,x}$. Термодинамические величины мы взяли или рассчитали из экспериментов по измерению $C_{P,x}$, $C_{V,x}$ и скорости звука. Вид функции $F(y)$ получен в [3, 4]. Интеграл (7) был вычислен на БЭСМ-6. Результат расчета $\tilde{\alpha}_\theta \Lambda$ по формуле (5) представлен на рис. 1 сплошной кривой. Совпадение расчета и эксперимента при $\omega^* < 2$ получается, если выбрать $r_0 = 2,2 \text{ \AA}$, что несколько ниже значения $r_0 = 2,6 \pm 0,4 \text{ \AA}$, полученного в эксперименте по рассеянию света [11]. Некоторое рассогласование при $\omega < 0,1$,

возможно, связано с неучтенной систематической ошибкой, так как поглощение здесь очень мало. Качественное расхождение эксперимента и расчета при $\omega^* > 2$ предсказано в [4] и связано с использованием при выводе (7) функции корреляции Орнштейна – Цернике – Фишера, которая неверна при больших K .

Результаты эксперимента и расчета дисперсии приведены на рис. 2. Хотя разброс точек здесь примерно на порядок больше, чем на рис. 1 (максимальная дисперсия не превышает 1%), совпадение эксперимента и расчета удовлетворительное. Интересно, что зависимость $\Delta u / u$ от ω^* при $\omega^* \gg 1$, в отличие от $\tilde{\alpha} \Lambda$, по-видимому мало чувствительна к виду корреляционной функции. В дальнейшем мы предполагаем более подробно исследовать этот вопрос.

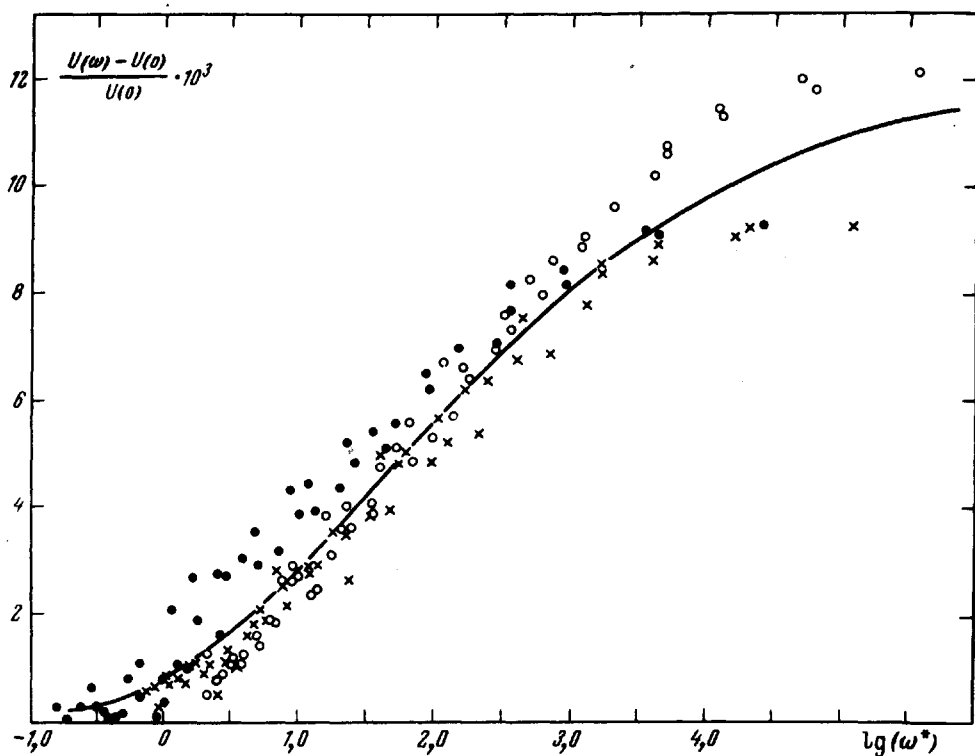


Рис. 2. Дисперсия скорости звука в зависимости от приведенной частоты (● — $\omega = 2$ мГц, × — 9,3 мГц, ○ — 27,7 мГц). Сплошная кривая — расчет по формуле (6)

В заключение мы можем констатировать справедливость основных выводов динамической масштабной теории. Для альтернативного подхода к кинетике вблизи критических точек жидкостей (независимый кинетический "критический индекс" [19]) в настоящее время, по-видимому, нет экспериментальных оснований.

Мы благодарим Е.Е.Городецкого и Ю.Ф.Кияченко за многочисленные и плодотворные обсуждения, а также А.И.Ларкина и В.Л.Покровского за интерес к работе.

Всесоюзный
научно-исследовательский институт
физико-технических
и радиотехнических измерений

Поступила в редакцию
10 июля 1973 г.

Литература

- [1] В. Halperin, Hohenberg. Phys. Rev., 177, 952, 1969.
- [2] L.P. Kadanoff, J. Swift. Phys. Rev., 166, 89, 1968.
- [3] R.A. Ferrell. Phys. Lett., 30A, 325, 1970.
- [4] К. Kawasaki. Phys. Rev. A1, 1750, 1970; A3, 1097, 1971.
- [5] К. Kawasaki, S. Lo. Phys. Rev. Lett., 29, 48, 1972.
- [6] H.L. Swinney, D.L. Henry, H.Z. Cummins. J. de Phys., 33, C1-81, 1972.
- [7] C.C. Lai, S.H. Chen. Phys. Rev. Lett., 29, 401, 1972.
- [8] В.Л. Покровский. УФН, 94, 127, 1968.
- [9] М.А. Анисимов, И.М. Арефьев, А.В. Воронель, В.П. Воронов, Ю.Ф. Кияченко, И.Л. Фабелинский. ЖЭТФ, 61, 1526, 1971.
- [10] М.А. Анисимов, А.В. Воронель, Т.М. Оводова. ЖЭТФ, 61, 1092, 1971; 62, 1015, 1972.
- [11] И.М. Арефьев, И.Л. Фабелинский, М.А. Анисимов, Ю.Ф. Кияченко, В.П. Воронов. Opt. Comm. (to be published).
- [12] К.В. Lyons, R.C. Mockler, P. Tartaglia. Phys. Rev. Lett., 30, 42, 1973.
- [13] C.W. Garland, D. Eden, L. Mistura. Phys. Rev. Lett., 25, 1161, 1970; D. Eden et al. Phys. Rev. Lett., 28, 726, 1972.
- [14] G.D' Arrigo, L. Mistura, P. Tartaglia. Phys. Rev., A3, 1718, 1971; P. Tartaglia et al. Phys. Rev., A6, 1627, 1972.
- [15] И.Л. Фабелинский. Молекулярное рассеяние света. М., изд. Наука, 1965 г., стр. 214.
- [16] J. Swift. Phys. Rev., 173, 257, 1968.
- [17] М.А. Анисимов, А.В. Воронель, Е.Е. Городецкий. ЖЭТФ, 60, 1117, 1971.
- [18] L. Mistura. J. Chem. Phys., 57, 2311, 1972.
- [19] А.М. Поляков. ЖЭТФ, 57, 2144, 1969.