

ВЗАИМНАЯ ДИФфуЗИЯ В РАСТВОРАХ $^3\text{He} - ^4\text{He}$ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ЛИНИИ ПАРООБРАЗОВАНИЯ

Р.И.Ефремова, Э.В.Матизен

Экспериментально показано, что в исследуемой области растворов регулярная часть подвижности больше ее сингулярной части. Это приводит к особому поведению термодиффузионного отношения и теплопроводности с показателями $\varphi = 1,2$ и $\psi = 0,63$ соответственно.

В последние годы интенсивно изучаются свойства растворов изотопов гелия вблизи критической точки парообразования. Уравнению состояния этой системы посвящены работы ^{1, 2}, измерению термодиффузионного отношения и коэффициентов теплопроводности — ^{3, 4}, рассеянию света — ⁵. При этом результаты ^{3, 4} по мнению авторов противоречат современной теории критических явлений. Действительно, по флуктуационной теории ^{6, 7} термодиффузионное отношение должно расходиться как $\tau^{-0,63}$, а в экспериментальной работе ⁴ расходимость $\tau^{-1,2}$. Для теплопроводности теория предсказывает конечное значение в критической точке, а в ⁴ получена расходимость $\tau^{-0,63}$, $\tau = (T - T_c)/T_c$, где T_c — критическая температура. Измерения ширины линии Рэлея, связанной с коэффициентами взаимной диффузии и температуропроводности, проведенные в ⁵, не сняли это противоречие. Для разрешения его мы предприняли измерения коэффициентов взаимной диффузии по времени релаксации макроскопических градиентов концентрации, которые позволили объяснить наблюдаемое расхождение экспериментов ^{3, 4} с теорией.

В настоящей работе измерены коэффициенты диффузии D в растворах $^3\text{He} - ^4\text{He}$ вдоль околкритических изохор вблизи критической линии в зависимости от температуры и концентрации ($10^{-3} < \tau < 10^{-1}$, концентрация $N \equiv N_3 = 0,007; 0,046; 0,108; 0,205$ мольных долей ^3He) методом, близким к описанному в ⁸. Метод заключается в измерении временной зависимости диэлектрической проницаемости в нижней части изотермического столба исследуемого раствора, по высоте которого в начальный момент времени создается небольшой перепад концентрации компонентов. Погрешность в определении коэффициента диффузии, включая погрешность отнесения, 5 – 10%.

Результаты измерений для растворов с $N_3 = 0,046$ и $0,205$ представлены на рис. 1 (для двух других растворов получены аналогичные результаты). Здесь D_0 — коэффициент диффузии вдали от критической точки, $D_0 = \alpha_r RT [N_3(1 - N_3)n]^{-1}$, где α_r — регулярная часть кинетического коэффициента $\alpha = Dn(1 - N_3)(\partial N_3 / \partial \mu_3)_{P, T}$, прямо связанного с подвижностью частиц $b = \alpha / N_3(1 - N_3)n$, μ_3 — химический потенциал на один моль компонента с концентрацией N_3 ; n — плотность числа частиц, R — газовая постоянная. На этом же рисунке сплошные кривые представляют величину $(N_3/RT)(\partial \mu_3 / \partial N_3)_{P, T}$ в зависимости от τ , вычисленную по уравнению состояния ¹. Из совпадения рассчитанных кривых с экспериментальными зависимостями следует что $\alpha = \alpha_r = \text{const}$, т. е. сингулярная часть этого коэффициента в исследуемой области температур все еще пренебрежимо мала. Такой вывод согласуется с теорией ^{6, 7}, из которой следует, что условие $\alpha_s \gg \alpha_r$ будет выполняться по нашим оценкам при температурах, меньших чем $\tau = 10^{-5}$, см. рис. 1, где штрих-пунктирная прямая выражает температурную зависимость D_s/D_0 , где $D_s = k_B T / 6 \pi \eta r_c$, $r_c = r_0 \tau^{-\nu}$ — радиус корреляции, k_B — постоянная Больцмана, η — сдвиговая вязкость.

Рассмотрим возможные следствия этого вывода. Согласно ⁹

$$K_T = T \left[\frac{\beta}{\alpha} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{P, T} - \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_{P, \mu} \right], \quad (1)$$

$$\lambda = \gamma - \frac{\beta^2}{\alpha} T, \quad (2)$$

где K_T — термодиффузионное отношение, λ — коэффициент теплопроводности, β , γ , как и введённый выше коэффициент α , являются коэффициентами Онзагера, определяемыми соотношениями между потоками и термодинамическими силами. Вблизи критической точки двухкомпонентных растворов согласно масштабной теории ^{6, 7}

$$\alpha = \alpha_r + \alpha_s = \frac{k_B T n}{6\pi\eta r_c} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{P,T} + \alpha_r, \quad (3)$$

$$\beta = \beta_r + \beta_s^- = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{N,P} \alpha_s + \beta_r, \quad (4)$$

$$\gamma = \gamma_r + \gamma_s = T \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{P,T} \left(\frac{\partial S^*}{\partial T} \right)_{\mu,P} \alpha_s + \gamma_r. \quad (5)$$

Здесь $\mu = \mu_3 - \mu_4$, S^* — энтропия. Подставляя (3) — (5) в (1) и (2), получаем для возрастающих слагаемых K_T и λ выражения:

$$K'_T = \frac{(1 - N_3) N_3}{(\alpha_s + \alpha_r) R} \left[\frac{RT}{N_3} \left(\frac{\partial N_3}{\partial \mu_3} \right)_{P,T} \right]_s \left[\beta_r + \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{N,P} \alpha_r \right], \quad (6)$$

$$\lambda' = \frac{\alpha_s}{\alpha_s + \alpha_r} \left[T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{N,P}^2 \alpha_r + 2T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{N,P} \beta_r + \gamma_r \right]. \quad (7)$$

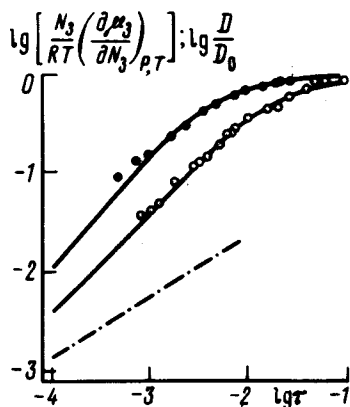


Рис. 1. 2 — $N_3 = 0,046$; 4 — $N_3 = 0,205$

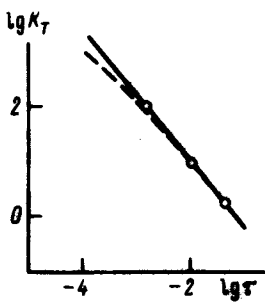


Рис. 2

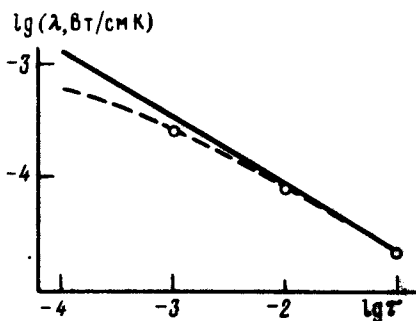


Рис. 3

В квадратных скобках выражения (7) мы пренебрегли членами, убывающими при приближении к критической точке. Из (6) и (7) видно, что температурные зависимости этих коэффициентов определяются сингулярными членами $\left\{ \left(\frac{\partial N_3}{\partial \mu_3} \right)_{P,T} \right\}_s \sim \tau^{-\varphi}$ ($\varphi \approx 1,2$) и $\alpha_s \sim \tau^{-\psi}$ ($\psi = 0,63$). Полученные зависимости (6) и (7) мы сравнили с экспериментальными ⁴ для $N_3 = 0,80$ следующим образом. По уравнению состояния ¹ были определены значения $A(N_3) = \left[\frac{RT}{N_3} \left(\frac{\partial N_3}{\partial \mu_3} \right)_{P,T} \right]_s \tau^\varphi$ и $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{N,P}$, которые соответственно равны $0,014$ и $-1,48 \cdot 10^9 \text{ эрг} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{мол}^{-1}$. При этом $\alpha_r = 4,4 \cdot 10^{-16} \text{ мол}^2 \cdot \text{эрг}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $\beta_r = -1,14 \cdot 10^{-7} \text{ мол} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\gamma_r = 2 \cdot 10^3 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $\eta = 14 \times 10^{-6} \text{ г} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $r_c = 4,8 \cdot 10^{-8} \tau^{-0,59} \text{ см}$. Первое из этих значений получено по нашим оценкам, второе и третье — подгоночные параметры, четвертое и пятое — из работы ¹⁰. На рис. 2 и рис. 3 — результаты этого сравнения. Сплошные кривые соответствуют

(6) и (7), когда в знаменателе $\alpha_s = 0$, а пунктирные соответствуют (1) и (2) за вычетом регулярных членов, точки — экспериментальные данные из ⁴. Наши данные и данные ⁴ в пределах погрешности эксперимента и проведенных оценок хорошо согласуются между собой. Отсюда следует, что наше представление о поведении кинетических коэффициентов находит экспериментальное подтверждение. Предельное же поведение кинетических коэффициентов, вытекающее из флуктуационной теории, должно наблюдаться при $\tau < 10^{-5}$, т.е. там, где $\alpha_s \gg \alpha_r$. Это, кстати, видно на рис. 2 и рис. 3, где пунктирные кривые обнаруживают тенденцию к предельной зависимости в критической точке.

Литература

1. Leung S.S., Griffiths R.B. Phys. Rev., 1973, **A8**, 2670.
2. Wallace B., Jr., Meyer H. Phys. Rev., 1972, **A5**, 953.
3. Cohen L.H., Dingus M.L., Meyer H. J. Low Temp. Phys., 1982, **49**, 545.
4. Cohen L.H., Dingus M.L., Meyer H. Phys. Rev. Lett., 1983, **50**, 1058.
5. Miura J., Meyer H., Ikushima A. J. Low Temp. Phys., 1984, **55**, 247.
6. Mistura L. Nuovo Cim., 1972, **B12**, 35.
7. Анисимов М.А., Воронель А.В., Городецкий Е.Е. ЖЭТФ, 1971, **60**, 1117.
8. Ahlers G., Pobell F. Phys. Rev. Lett., 1974, **32**, 144.
9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика сплошных сред, М.: Наука, 1953, §58.
10. Ohbayashi K., Ikushima A. J. Low Temp. Phys., 1975, **19**, 449.

Институт неорганической химии
Академии наук СССР
Сибирское отделение

Поступила в редакцию
19 ноября 1985 г.
18 марта 1985 г.