

## ГРАВІТАЦІЙНИЙ ЕФЕКТ У ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ РІДИНАХ ПОБЛИЗУ КРИТИЧНОЇ ТОЧКИ

О. Альохін, Є. Рудніков

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет,  
просп. акад. Глушкова, 2, Київ, 03022, Україна*

(Отримано 24 грудня 2002 р.; в остаточному вигляді — 27 липня 2003 р.)

Зроблено огляд експериментальних і теоретичних досліджень просторово неоднорідних систем у гравітаційному полі поблизу критичної точки. Основну увагу зосереджено на рідинних системах з високими критичними температурами, у яких явище гравітаційного ефекту найяскравіше виражене. Показано, що саме це явище гравітаційного ефекту дає змогу в одному експерименті дослідити різноманітні кореляційні й термодинамічні властивості рідинних систем у широкому діапазоні термодинамічних параметрів, включаючи й саму критичну точку, побудувати масштабні рівняння стану речовини.

Окрему увагу приділено різним експериментальним методам виявлення зміни величини неоднорідного молекулярного поля в речовині поблизу критичної точки. Зроблено висновок, що ця зміна неоднорідного молекулярного поля викликана дією поля земного тяжіння й може значно перевищувати польову змінну гравітаційного поля.

**Ключові слова:** критична точка, гравітаційний ефект, хемічний потенціал, радіус кореляції, флюктуація, критична опалесценція.

PACS number(s): 05.70.Jk, 05.40.-a, 78.35.+c, 78.20.Ci, 51.35.+a

### ВСТУП

Проблема фазових переходів II роду та критичних явищ у рідинах і на сьогодні є однією з актуальних і фундаментальних проблем фізики конденсованого стану речовини [1–10 та ін.]. Вона об'єднує широке коло таких зовсім несхожих між собою фізичних об'єктів, як класичні та квантові рідини, феромагнетики й бінарні сплави, сегнетоелектрики, надпровідники та ін. При наближенні до точки фазового переходу у всіх цих системах однаково зростає внесок кооперативних ефектів, що зумовлено дуже сильною кореляцією флюктуацій на великих відстанях. Необмежене зростання радіуса кореляції  $R_c$  приводить до появи особливих сингулярних властивостей речовини поблизу критичних точок (КТ) указаних об'єктів. До них потрібно віднести явища надпровідності та надплинності, необмежене зростання теплоємності та стисливості системи, значне зростання розсіювання електромагнетного випромінювання, практичне зникнення макродифузії в речовині, прямування до нуля поверхневого натягу рідини і т. ін.

Указані унікальні властивості речовини поблизу точок фазових переходів II роду практично застосовують у різних галузях прикладної науки, техніки та виробництва. Так, до технічного використання цих властивостей речовини поблизу критичних точок належать надкритична екстракція, надкритичне водне окислення, альтернативні методи очищення, процеси нафтохімії, дегідрування суспензій, підвищення концентрації білкових розчинів, утворення мембран із контрольованою проникливістю, утворення сенсорних систем та багато інших [11–15 та ін.]. Методи, розвинені в сучасній теорії фазових переходів, застосовують у фізиці ядра та елементарних часток, фізиці

полімерів, біофізиці, механіці, синергетиці тощо [16–19 та ін.].

Слід, однак, зауважити, що успіхи, досягнуті на сьогодні в експериментальному й теоретичному дослідженні критичного стану речовини, в основному, стосуються систем просторово однорідних, що перебувають у нульовому чи постійному зовнішньому полі. Проте в реальних умовах проведення фізичного експерименту при наявності поля земного тяжіння справді рівноважною системою є система просторово неоднорідна [1, 20, 21].

У цьому випадку в рівноважному стані під дією гравітаційного поля по висоті системи реалізується неперервний набір густин  $\rho(z)$  (чи концентрацій  $x(z)$ ), що відповідають ділянкам ізотерм  $\mu$ - $p$  на діаграмах  $\rho(\mu, T)$ . У більшості традиційних методів дослідження критичних явищ у рідинах це явище гравітаційного ефекту штучно усувається механічним перемішуванням речовини. Ця операція, що приводить до важко контрольованих впливів на досліджувану систему, з нашого погляду, недоцільна, бо перемішана система в полі земного тяжіння є вже нерівноважною. Через певний час (години, доби, тижні) вона неодмінно повертається до стану рівноваги і стає знову просторово неоднорідною. Слід наголосити, що саме ця рівноважна просторова неоднорідність дає змогу проводити в природно виниклих умовах вимірювання не лише температурних, а й польових (висотних) залежностей різноманітних властивостей рідин поблизу критичного стану пароутворення чи розшарування. Таким чином, використання гравітаційного ефекту робить указані критичні стани унікальним об'єктом для широких експериментальних досліджень аномальних властивостей неоднорідної речовини у критичній ділянці.

Універсальність поведінки певних класів систем

різної природи поблизу точок фазового переходу II роду [3, 7] може надати можливість застосувати виявлені особливості поведінки неоднорідних рідинних систем у зовнішньому полі до таких якісно відмінних об'єктів, як магнетики, сегнетоелектрики, бінарні сплави та ін. у неоднорідних магнетних та електричних полях поблизу точок Кюрі та Нееля, де проведення подібних експериментів дуже ускладнене.

Нового значення проблема дослідження критичних явищ у земних умовах набуває завдяки сучасним дослідженням просторово неоднорідних систем в умовах мікрогравітації космічного польоту [22–26].

Ці дослідження вкрай потрібні ще й тому, що саме вони можуть дати відповідь на цілу низку ще не розв'язаних питань.

1. Чи зміняться вказані вище унікальні властивості рідинних систем під дією значних зовнішніх полів? 2. Чи з'являться нові особливості поведінки неоднорідних систем, на відміну від систем просторово однорідних у критичному стані? 3. Чи можна застосувати до таких просторово неоднорідних систем у неоднорідному полі відомі наслідки сучасних теорій фазових переходів систем однорідних? І таке інше. Усе це визначає наукову актуальність і практичну значущість вивчення просторово неоднорідних систем у неоднорідних полях поблизу точок фазового переходу.

Дослідження в цьому напрямку були розпочаті в 50-х роках минулого сторіччя практично одночасно в нашій країні в Київському національному університеті ім. Т. Шевченка (А. З. Голік, О. Т. Шиманська, Ю. І. Шиманський) [27–30] і за кордоном (Пальмер, Траубе, Шмідт, Лоренсен та ін.) [31–34]. В останні два десятиріччя, в основному, в Україні в Київському національному університеті ім. Тараса Шевченка продовжуються і поширюються експериментальні та теоретичні дослідження просторово неоднорідних систем у гравітаційному полі поблизу критичних точок рідина–пара та рідина–рідина. При цьому використовується широкий набір експериментальних методів, особливо чутливих до явища гравітаційного ефекту: оптичні — світлорозсіяння та рефрактометричний — метод розсіяння та пропускання повільних нейтронів, флотаційний. Основний напрямок цих досліджень зосереджений на аналізі особливостей поведінки оптичних, термодинамічних, кінетичних, кореляційних характеристик неоднорідної речовини в гравітаційному полі поблизу КТ. На сьогодні за одержаними експериментальними даними проаналізовано масштабні рівняння стану високотемпературних неоднорідних рідинних систем у гравітаційному полі в навколкритичному стані; розраховано критичні показники та критичні амплітуди вздовж різних граничних критичних напрямків: критичної ізохори, критичної ізотерми, межі поділу фаз; досліджено кінетику встановлення рівноваги в таких неоднорідних систе-

мах і т. ін.

Ці дослідження вперше виявили цілу низку нових особливостей поведінки рівноважних і кінетичних властивостей неоднорідних систем у гравітаційному полі, які не спостерігаються в системах просторово однорідних.

Успіхи, досягнуті в цьому напрямку, певним чином зобов'язані розвиткові теорій гравітаційного ефекту.

## І. ОГЛЯД ТЕОРІЙ ГРАВІТАЦІЙНОГО ЕФЕКТУ

Уперше на наявність висотного профілю густини однокомпонентної рідини  $\Delta\rho(z, t)$  в гравітаційному полі вказував ще Ван-дер-Ваальс на базі термодинамічних уявлень про критичні явища [20]. Подальший розвиток теорії гравітаційного ефекту в індивідуальних речовинах на основі класичної теорії критичних явищ Ландау [1] проводили в Росії О. Воронель, М. Гітерман, В. Малишенко [35–38 та ін.] та в інших країнах [39 та ін.].

На кафедрі молекулярної фізики фізичного факультету Київського університету ці дослідження були розпочаті в роботах Ю. І. Шиманського, О. В. Чалого, та ін. [40–43 та ін.]. Розрахунки явища гравітаційного ефекту з використанням моделі ґратчатого газу були здійснені в працях [44,45]. У роботах [46–48 та ін.] розвинуто термодинамічну теорію гравітаційного ефекту і для подвійних розчинів.

Послідовніші підходи до опису явища гравітаційного ефекту з використанням сучасної флюктуаційної теорії фазових переходів простежуються в статтях [49–53]. Розрахунки гравітаційного ефекту проведено на основі рівняння флюктуаційної частини вільної енергії системи [2].

$$\Delta F_{\Phi} = CR_c^{-3}. \quad (1.1)$$

Величину радіуса кореляції  $R_c(\Delta\mu, t)$  в (1.1) зображено так [2]:

$$R_c^{-1} = t^{\nu} \Phi_1(Z_1^*) = \Delta\mu^{\xi} \Phi_2(Z_2^*). \quad (1.2)$$

Тут  $\Phi_1(Z_1^*)$  і  $\Phi_2(Z_2^*)$  — масштабні функції масштабних змінних  $Z_1^* = (\Delta\mu/t^{\beta\delta})$  і  $Z_2^* = (Z_1^*)^{1/\beta\delta}$  — флюктуаційної теорії фазових переходів [2];  $\Delta\mu = (\mu - \mu_k)/\mu_k$ ,  $t = (T - T_k)/T_k$ ;  $\mu_k, T_k$  — критичні значення хемічного потенціалу і температури;  $\nu, \xi, \beta, \delta$  — критичні показники флюктуаційної теорії фазових переходів [2]. Уздовж граничних критичних напрямків, згідно з [2], радіус кореляції є таким: поблизу критичної ізохори

$$R_c^{-1} = |t|^{\nu} \sum_{n=0}^{\infty} a_n Z_1^{*2n}; \quad \left( Z_1^* = \left| \frac{\Delta\mu}{t^{\beta\delta}} \right| \ll 1, t > 0 \right), \quad (1.3)$$

поблизу межі поділу фаз

$$R_c^{-1} = |t|^\nu \sum_{n=0}^{\infty} b_n Z_1^{*n}; \quad \left( Z_1^* = \left| \frac{\Delta\mu}{t^{\beta\delta}} \right| \ll 1, t < 0 \right), \quad (1.4)$$

поблизу напрямку критичної ізотерми

$$R_c^{-1} = |\Delta\mu|^\xi \sum_{n=0}^{\infty} d_n Z_2^{*n}; \quad \left( Z_2^* = \left| \frac{t}{\Delta\mu^{1/\beta\delta}} \right| \ll 1 \right). \quad (1.5)$$

Рівняння гравітаційного ефекту утворюються з (1.1)–(1.5) як похідні

$$\Delta\rho(h, t) = dF/d\mu(\Delta\mu, t) = t^\beta \cdot \Phi_1(h/t^{\beta\delta})$$

і

$$d\rho/dh(h, t) = d^2F/d\mu^2(\Delta\mu, t) = t^{-\gamma} \Phi' \cdot (h/t^{\beta\delta})$$

за умови, що в гравітаційному полі виконується рівність  $|\Delta\mu| = |h|$  (тут  $h = \rho_k g \Delta z / P_k$ ;  $\rho_k, P_k$  — критичні

густина та тиск;  $\Delta z$  — висота, відрахована від рівня з критичною густиною;  $g$  — прискорення вільного падіння).

Саме на основі (1.1)–(1.5) в роботах [51–53] були одержані висотні профілі густини, концентрації, інтенсивності розсіяного світла, стисливості в індивідуальних рідинах і подвійних розчинах поблизу граничних критичних напрямків: в околі критичної ізохори, критичної ізотерми, кривої співіснування відповідно.

Для прикладу в нашій статті наведемо лише висотні залежності параметра порядку, густини чи концентрації, одержані на основі (1.1)–(1.4):

а) в околі критичної ізохори ( $t > 0$ )

$$\Delta\rho(z, t) = -\frac{z}{a_1 t^\gamma} \left[ 1 - \text{const} \left( \frac{z}{|t|^{\beta\delta}} \right)^2 + \dots \right] \text{sign}(z); \quad (1.6)$$

б) в околі кривої співіснування ( $t < 0$ )

$$\Delta\rho(z, t) = |t^\beta| \left( 1 + \text{const} \frac{z}{|t|^{\beta\delta}} + \dots \right) \text{sign}(z); \quad (1.7)$$

в) в околі критичної ізотерми ( $t = 0$ )

$$\Delta\rho(z, t) = -\left( \frac{\delta|z|}{b_1} \right)^{1/\delta} \left( 1 - \text{const} \frac{t}{|z|^{1/\beta\delta}} + \dots \right) \text{sign}(z). \quad (1.8)$$

Рівняння гравітаційного ефекту в загальному вигляді були одержані в [57] на основі параметричного рівняння стану речовини [54–56] в припущенні справедливості умови рівності  $|\Delta\mu| = |h|$  [1].

Серед сучасних досліджень гравітаційного ефекту на основі параметричного рівняння стану можна вказати також на роботи [58] та ін.

Підхід до опису гравітаційного ефекту можливий також методом задавання явного вигляду масштабної функції. Цей вигляд знайдений в [43] у межах ренорм-групового підходу [5,7].

Окрім зазначених вище традиційних підходів до розробки рівняння гравітаційного ефекту на основі ФТФП, в серії сучасних праць [59–61] викладено

альтернативну, якісну відмінну теорію гравітаційного ефекту. В основу цих робіт покладено нелокальні ефекти в рідинах, що впливають на висотний профіль густини в гравітаційному полі поблизу КТ.

Одержано диференціальне рівняння для густини  $\rho$  як функції висоти  $z$ . Диференціальне рівняння гравітаційного ефекту, що отримане з використанням праць Кана й Гіліарда [62], зображено як [59–61].

$$A \frac{d^2 \rho}{dz^2} = \mu(\rho(z)) - \mu(\rho_k) + g \Delta z, \quad (1.9)$$

тут

$$A = \frac{R_c^2(\rho(z))}{\beta_T(\rho(z))}.$$

Аналіз співвідношення (1.9) з позицій ФТФП [2–9] приводить до висновку, що його не можна записати в масштабно інваріантному вигляді стосовно масштабних параметрів  $Y = \Delta\rho/t^\beta$ ,  $Z = \Delta\mu/t^{\beta\delta}$ , що є необхідною умовою узагальненої однорідності, яка впливає з ФТФП. Ця умова також впливає з ренормгрупових перетворень при побудові рівняння стану системи у критичній ділянці [7]. У зв'язку з цим рівняння (1.9) та його звичайні модифікації не узгоджуються з рівняннями гравітаційного ефекту (1.2)–(1.7).

Тому в статті тих же авторів [61] додатково для близького околу КТ рівняння (1.9) було записане в масштабно-інваріантній формі й застосовано для аналізу гравітаційного ефекту. У цих і наступних роботах у модифікованому варіанті рівняння (1.9) висота  $\Delta z$  при проведенні операції зміщення  $r \Rightarrow r/L$  перемасштабовується не так, як “поле”  $\Delta\mu(\Delta z \sim \Delta\mu \sim t^{\beta\delta} F^*(\Delta\rho/t^\beta) \Rightarrow L^{\nu/(\beta\delta)} \cdot \Delta\mu)$ , а як радіус кореляції  $R_c(\Delta z \sim R_c \sim t^{-\nu} G^*(\Delta\rho/t^\beta) \Rightarrow L^{-1} \cdot R_c)$ . Цей висновок також суперечить рівнянням гравітаційного ефекту (1.2)–(1.7).

У працях [63–65 та ін.] О. В. Чалий та ін. досліджували кореляційні функції неоднорідної рідини поблизу КТ, висотні та температурні залежності радіуса кореляції в гравітаційному полі. Теорію для кореляційних властивостей узагальнено для подвійних розчинів поблизу КТ рідина-пара [66,67]; розвинуто теорію критичної опалесценції в просторово неоднорідному середовищі в наближенні однократного розсіяння [68 та ін.]. Роботи [69,70] присвячено питанню висотної анізотропії радіуса кореляції й кореляційної функції в гравітаційному полі.

У продовженні цих досліджень, у статті [71], було показано, що, внаслідок флюктуацій густини чи концентрації, кореляційна функція  $G_2(r)$  і радіус кореляції  $R_c$  поблизу КТ просторово неоднорідного середовища при температурах  $t \geq 10^{-5}$  в об'ємах з лінійними розмірами  $L(t) \leq 10^{-4} \text{ см} > R_c(t)$  є цілком ізотропними.

На основі розрахунків можна стверджувати, що в малих системах з лінійними розмірами  $L(t) \approx 10^{-4}$  см дія гравітаційного поля не може протидіяти руйнівній

силі теплового флюктуаційного руху молекул поблизу КТ. Тобто в таких системах зовсім відсутнє явище гравітаційного ефекту. Для утворення просторової неоднорідності в таких малих неоднорідних системах  $L(t) \leq 10^{-4}$  потрібні поля значно більші від гравітаційного ( $|\Delta\mu^*(h)| \gg |h|$ ).

Наведений вище огляд теорій гравітаційного ефекту стосується систем зі слабкою просторовою неоднорідністю ( $|\Delta\mu^*(h)| = |h|$ ). Як буде показано далі, в реальних неоднорідних системах висотна зміна хемічного потенціалу  $\Delta\mu^*(h)$  у гравітаційному полі залежить від критичної температури рідини  $T_k$ . Аналіз численних експериментальних даних з гравітаційного ефекту, проведений в [70 та ін.], показав, що для “високотемпературних” речовин з критичними температурами ( $T_k \geq 300$  К) висотна зміна хемічного потенціалу характеризується вже нерівністю  $|\Delta\mu^*(h)| \gg |h|$ . Дослідженню саме таких суттєво неоднорідних “високотемпературних” рідин поблизу КТ присвячено нашу статтю.

## II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ГРАВІТАЦІЙНОГО ЕФЕКТУ У ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ РІДИННИХ СИСТЕМАХ

У цьому розділі, доповнюючи згадані вище первинні праці [29–34], присвячені гравітаційному ефекту, коротко проаналізуємо експериментальні дані з гравітаційного ефекту, одержані саме у високотемпературних системах [21 та ін.]. У цих працях, в основному, використано оптичні й нейтронні методи дослідження.

Гравітаційний ефект  $\Delta\rho(h)$  в алканах, бензолі та інших високотемпературних об'єктах ( $T_k \geq 500$  К) [72–75 та ін.] дослідили О. Т. Шиманська, Ю. І. Шиманський та їхні учні за допомогою трьох методів: оптичного методу Теллера, методу опорних призм, методу вільних мікроплавнів [50]. Для прикладу на рис. 1–3 показані висотні залежності показника заломлення  $n(z)$ , густини  $\rho(z)$ , градієнта густини  $d\rho/dh(z)$ . Аналіз цих даних показує, що під дією гравітаційного поля в камерах висотою  $L \approx 7$  см показник заломлення  $n(z)$  змінюється на 2–3%, густина  $\rho(z)$  — на 10–15%; градієнт показника заломлення чи градієнт густини — змінюються з висотою майже на два порядки.

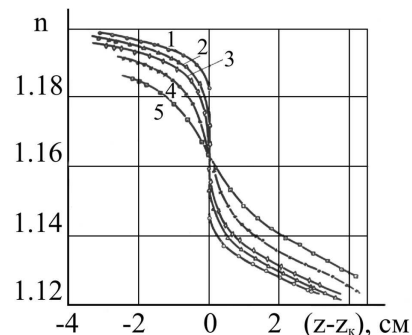


Рис. 1. Висотні залежності показника заломлення бензолу.

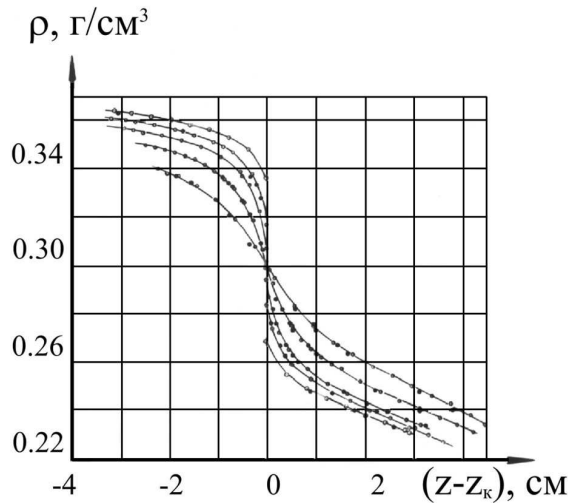


Рис. 2. Висотні залежності густини бензолу.

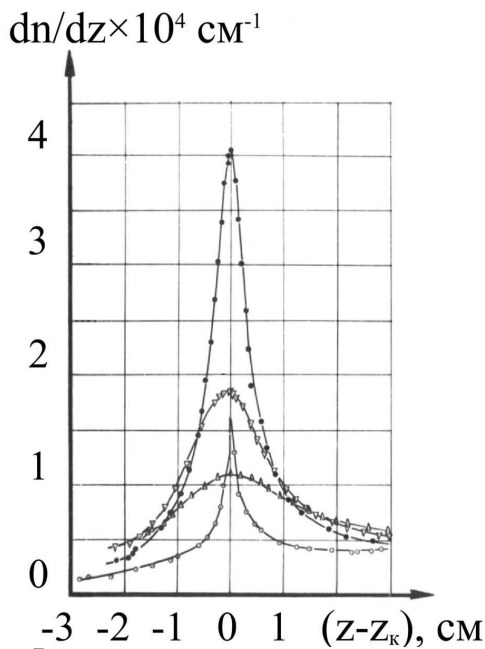


Рис. 3. Висотні залежності градієнта показника заломлення бензолу.

Як продовження цих досліджень у працях О. Д. Альохіна, М. П. Крупського [76–80 та ін.] оптичними методами — розсіяння світла та рефрактометричним — також вивчено висотні та температурні залежності градієнта показника заломлення  $dn/dz(z, t)$  та інтенсивності розсіяного світла  $I(z, t)$  цього класу неоднорідних високотемпературних ( $T_k \geq 500$  К) індивідуальних рідин: н-пентану, циклопентану, діетилового ефіру, фреону-113 та деяких подвійних розчинів н-пентан–циклопентан, н-пентан–бензол та ін. поблизу КТ рідина–пара.

Висотні та температурні залежності інтенсивності розсіяного світла  $I(z, t)$  та коефіцієнта екстинкції  $\tau(z, t)$  показано на рисунках 4–7.

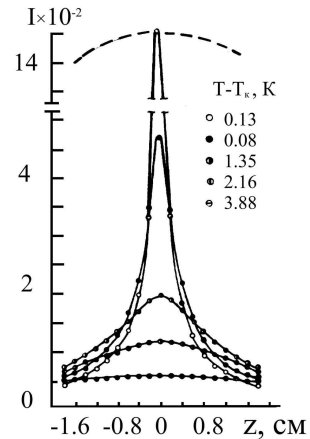


Рис. 4. Висотна залежність інтенсивності розсіяного світла ( $\lambda = 546.1$  нм) у розчині 38.6% циклопентану в н-пентані для температур  $t > 0$ .

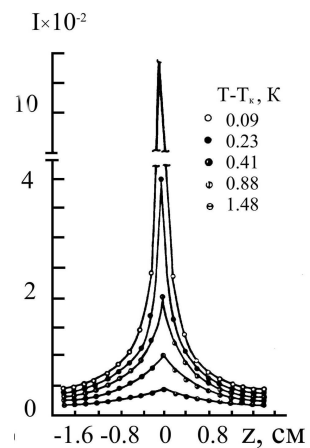


Рис. 5. Висотна залежність інтенсивності розсіяного світла ( $\lambda = 546.1$  нм) у розчині 38.6% циклопентану в н-пентані для температур  $t < 0$ .

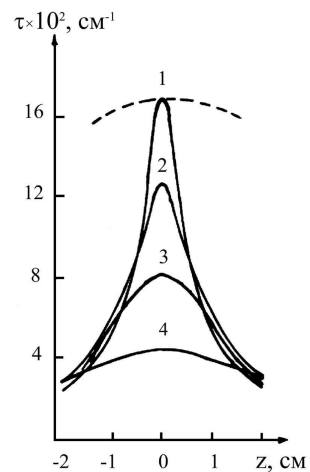


Рис. 6. Висотна залежність коефіцієнта екстинкції фреону-113 при різних температурах  $t$ : 1 —  $1.91 \cdot 10^{-3}$ , 2 —  $2.46 \cdot 10^{-3}$ , 3 —  $3.65 \cdot 10^{-3}$ , 4 —  $5.63 \cdot 10^{-3}$ .

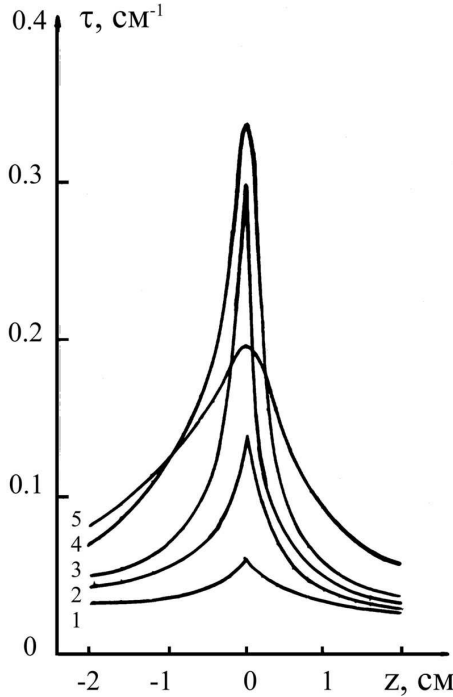


Рис. 7. Висотна залежність коефіцієнта екстинкції в розчині н-пентан-бром-бензол ( $x = 4.2\%$ ) в ділянці температур  $t < 0$ : 1 —  $|t| = 1.7 \cdot 10^{-3}$ ; 2 —  $7.4 \cdot 10^{-4}$ ; 3 —  $3.8 \cdot 10^{-4}$ ; і  $t > 0$ : 4 —  $t = 8 \cdot 10^{-4}$ ; 5 —  $1.5 \cdot 10^{-3}$ .

Як і з праць [76–80], з одержаних даних  $I(z, t)$  випливає, що в індивідуальних речовинах і подвійних розчинах інтенсивність розсіяного світла суттєво змінюється з висотою. При цьому висотна залежність  $I(z, t)$  проявляється в широкому інтервалі температур щодо критичної ( $|t| \leq 10^{-2}$ ). Особливо різку висотну залежність  $I(z)$  спостерігаємо поблизу  $T_k$ . Так, при  $t \approx 10^{-4} - 10^{-5}$  в інтервалі висот  $z = (0 \div 2)$  см  $I(z)$  змінюється майже на два порядки. Така різка висотна залежність інтенсивності розсіяного світла є прямим свідченням значної просторової неоднорідності флюктуаційної структури середовища поблизу КТ.

Аналіз цих і первинних даних з гравітаційного ефекту [31–34], проведений у [81, 82, 105, 106], уперше показав, що такі значні висотні зміни густини  $\rho(z)$ , градієнта густини  $d\rho/dz(z)$  й інтенсивності розсіяного світла  $I(z)$  в об'єктах з високими критичними температурами  $T_k = 300 \div 500$  К можуть бути викликані лише полями  $\Delta\mu(h)$ , які значно перевищують зміну гравітаційного поля  $h$  ( $\Delta\mu(h) \geq h$ ). На рис. 4, 6 для ілюстрації цього твердження штриховою лінією показано розраховані нами висотні зміни інтенсивності розсіяного світла у випадку слабкої просторової неоднорідності системи за умови  $|\Delta\mu| = |h|$ .

Аналіз висотних залежностей  $I_1(z)$  [76–80] (рис. 4–7) виявив суттєву висотну асиметрію інтенсивності розсіяного світла та стисливості речовини  $I(z) \sim \beta_T(z)$ . В індивідуальних рідинах і подвійних розчинах на висотах  $|z| \approx 1$  см  $I(\rho > \rho_k, z < 0)$  на 10 ÷ 15% перевищує  $I(\rho < \rho_k, z > 0)$ .

Паралельно з вивченням  $I(z, t)$  рефрактометричним методом досліджувалась також висотна та темпе-

ратурна залежність градієнта показника заломлення  $dn/dz(z, t)$  [81–83] вказаних вище об'єктів при температурах  $T > T_k$  і  $T < T_k$ . Одержані висотні залежності  $dn/dz(z)$  (рис. 8) аналогічні висотним залежностям  $I(z) \sim d\rho/d\mu \sim (d\rho/dh)/(d\mu/dh)$ .

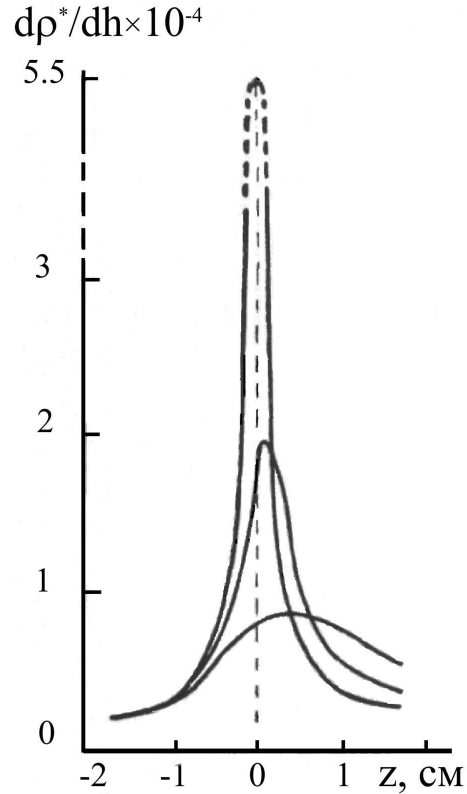


Рис. 8. Висотні залежності градієнта густини фреону-113 в ділянці температур  $t > 0$ : 1 —  $t = 0.575 \cdot 10^{-3}$ , 2 —  $1.91 \cdot 10^{-3}$ , 3 —  $3.65 \cdot 10^{-3}$ .

Однак уперше було показано, що висотна асиметрія похідної  $dn/dz(z) \sim d\rho/dh$  діаметрально протилежна висотній асиметрії інтенсивності розсіяного світла  $I(z) \sim d\rho/d\mu$ . Виявилось, що на висотах  $z > 0$  ( $\rho < \rho_k, n < n_k$ ), на відміну від  $I(z)$ , значення  $dn/dz(z)$  перевищують значення  $dn/dz(z)$  на висотах  $z < 0$  ( $\rho > \rho_k, n > n_k$ ). У роботах [83–84] вперше було показано, що зміна знака висотної асиметрії при переході від стисливості  $d\rho/d\mu$  до градієнта густини  $d\rho/dh = (d\rho/d\mu) \cdot (d\mu/dh)$  визначається знаком висотної асиметрії хемічного потенціалу  $\Delta\mu(h) = A_1 h + A_2 h^2$  і похідної  $d\mu/dh(h)$ .

У статтях [85–89] при дослідженні гравітаційного ефекту в індивідуальних системах  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  і подвійних розчинах  ${}^3\text{He} + \text{CO}_2$ ,  ${}^{10}\text{BF}_3 + \text{CO}_2$  та ін. Л. А. Булавін уперше використав метод проходження повільних нейтронів.

Для прикладу, графіки висотних залежностей чисельної густини в  $\text{CO}_2$  і подвійних розчинах  ${}^3\text{He} + \text{CO}_2$  та  ${}^{10}\text{BF}_3 + \text{CO}_2$  показано на рис. 9–11.

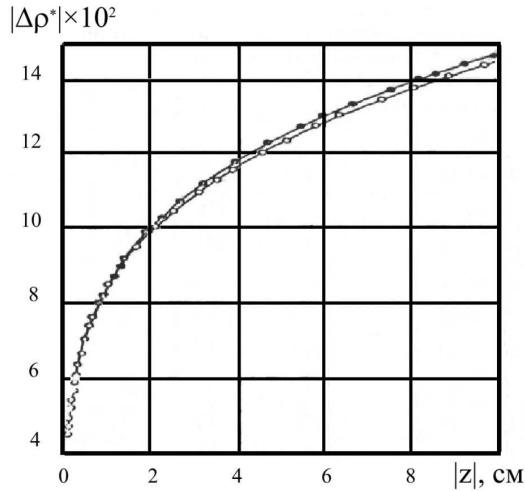


Рис. 9. Критична ізотерма висотної залежності безрозмірної густини CO<sub>2</sub>.

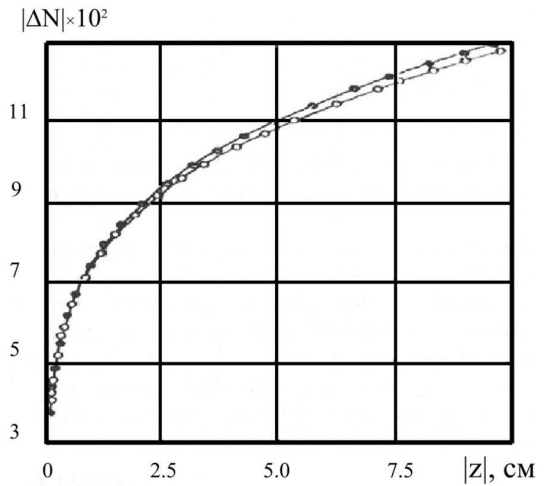


Рис. 11. Критична ізотерма висотної залежності чисельної густини <sup>10</sup>BF<sub>3</sub> у суміші 94.81%CO<sub>2</sub>+5.19% <sup>10</sup>BF<sub>3</sub> : ● – ΔN<sub>1</sub><sup>+</sup>, ○ – ΔN<sub>1</sub><sup>-</sup>.

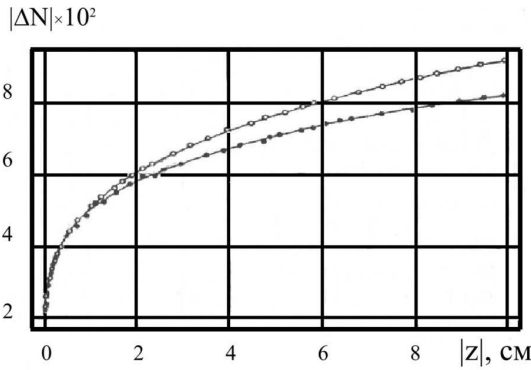


Рис. 10. Критична ізотерма висотної залежності чисельної густини <sup>3</sup>He у суміші 97,54%CO<sub>2</sub>+2,46%<sup>3</sup>He : ● – ΔN<sub>1</sub><sup>+</sup>, ○ – ΔN<sub>1</sub><sup>-</sup>.

Ці результати нейтронних досліджень гравітаційного ефекту узгоджуються з даними оптичних вимірювань гравітаційного ефекту рефрактометричними методами [31–34].

Як було показано вище, використання рівнянь ФТФП [2] (1.2)–(1.4) при умові  $\Delta\mu \sim h$  [1] дозволяє зробити перехід від рівнянь стану однорідної системи до рівнянь гравітаційного ефекту (1.5)–(1.7). Виходячи з цього, дані гравітаційного ефекту: висотні профілі густини  $\Delta\rho(h, t)$ , градієнта густини  $d\rho/dh(h, t)$ , інтенсивності розсіяного світла,  $I(h, t) \sim \beta_T$ , стисливості  $\beta_T = d\rho/d\mu(h, t)$  речовини вздовж граничних термодинамічних напрямків – критичної ізохори, критичної ізотерми, межі поділу фаз можна представити відповідно у вигляді:

$$(t > 0, z = 0) \quad \frac{d\rho}{d\mu} = \Gamma_1^{(+)}t^{-\gamma}; \quad \frac{d\rho}{dh} = \Gamma_2^{(+)}t^{-\gamma}, \quad (2.1a)$$

$$(t = 0) \quad \Delta\mu = \frac{d\mu}{dh}h = D_1\Delta\rho^\delta; \quad h = \frac{dh}{d\mu}D_1\Delta\rho^\delta = D_2\Delta\rho^\delta, \quad (2.1b)$$

$$(t < 0, z = 0) \quad \Delta\rho = B_0t^\beta, \quad \frac{d\rho}{d\mu} = \Gamma_1^{(-)}t^{-\gamma}; \quad \frac{d\rho}{dh} = \Gamma_2^{(-)}t^{-\gamma}. \quad (2.1c)$$

Звідси виходить, що використання явища гравітаційного ефекту дає змогу визначити критичні індекси  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  та амплітуди показаних степеневих співвідношень (2.1), що впливають з флуктуаційної теорії фазових переходів однорідних систем [2].

Значення критичних індексів  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ , які одержані

за даними гравітаційного ефекту оптичними й нейтронними методами, наведено в таблиці 1. Як видно, у межах похибок експерименту вони збігаються для всіх досліджених неоднорідних об'єктів й угоджуються з їхніми значеннями для однорідних систем [10, 90] поблизу КТ рідина–пара.

Речовина	$\gamma^+$	$\gamma^-$	$\delta$	$\beta$
<i>Рефрактометричний метод [50, 72-75]</i>				
Бензол	1.30±0.05			0.35±0.02
Пентан	1.25±0.05	1.25±0.05	5.00±0.18	0.35±0.02
Гептан	1.29±0.04	1.29±0.06	4.62±0.16	0.361±0.008
<i>Розсіяння світла [76-80]</i>				
Н-пентан	1.25±0.05	1.2±0.1	4.9±0.3	
Циклопентан	1.23±0.05	1.2±0.1	5.0±0.3	
Діетиловий ефір	1.23±0.05	1.22±0.08	4.8±0.3	
Фреон-113	1.25±0.05	1.22±0.08	4.7±0.3	
Н-пентан–циклопентан 18.2 %	1.24±0.05	1.2±0.05	5.0±0.3	
Н-пентан–бензол 26.8 %	1.26±0.05	1.28±0.06	5.0±0.3	
Н-пентан–бромбензол 4.2 %	1.2±0.05	1.2±0.1	4.8±0.3	
<i>Нейтронний метод [85-89]</i>				
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , густина	1.21±0.03		4.56±0.10	0.338±0.003
CO <sub>2</sub> , густина			4.2±0.10	
2.46% <sup>3</sup> He+CO <sub>2</sub> , густина			4.26±0.12	0.346±0.05
3.30% <sup>3</sup> He+CO <sub>2</sub> , густина			4.25±0.12	0.344±0.05
2.46% <sup>3</sup> He+CO <sub>2</sub> , парц. густина			4.19±0.12	0.345±0.05
3.30% <sup>3</sup> He+CO <sub>2</sub> , парц. густина			4.20±0.11	0.346±0.05
2.46% <sup>3</sup> He+CO <sub>2</sub> , концентрація				0.348±0.06
полістирол–дейтероциклогексан				0.33±0.008
ТМП–D <sub>2</sub> O	1.22±0.03			

Таблиця 1.

### III. РАДІУС КОРЕЛЯЦІЇ Й МАСШТАБНЕ РІВНЯННЯ СТАНУ НЕОДНОРІДНОЇ РІДИНИ В ГРАВИТАЦІЙНОМУ ПОЛІ

На основі флюктуаційної теорії фазових переходів [2] всі термодинамічні властивості рідинної системи поблизу КТ визначаються флюктуаційною частиною вільної енергії  $F_\Phi = C_0 R_c^{-3}$  (1.1), що є основою для знаходження масштабних рівнянь стану речовини: густини  $\Delta\rho = dF_\Phi/d\mu$ , стисливості  $\beta_T = d^2 F_\Phi/d\mu^2$  і т. і. Як видно з (1.1), для знаходження  $F_\Phi$  потрібні експериментальні дані температурних і польових залежностей радіуса кореляції  $R_c(\Delta\mu, t)$ . На сьогодні, в основному, обмежуються дослідженнями лише температурних залежностей  $R_c(t)$  уздовж напрямків критичної ізохори та межі поділу фаз [91, 92 та ін.].

Слід відзначити, що саме використання явища гравітаційного ефекту дало змогу в одному експерименті дослідити не тільки температурні залежності  $R_c(t)$ , але також і польові висотні залежності радіуса кореляції  $R_c(t, \Delta\mu)$  в широкому околі критичної точки в неоднорідних індивідуальних рідинах та подвійних розчинах [93–95 та ін.]. У цих працях інформацію про поведінку радіуса кореляції  $R_c(z, t)$  одержано з даних про висотну та температурну залежність інтенсивності розсіяного світла  $I(z, t)$  (рис. 4–7). На основі цих даних величину радіуса кореляції, згідно з [96, 97], розраховували за формулою [93]

$$R_c(z, t) = \frac{1}{q} \left[ \left( \frac{I}{I(z, t)} \right)^{1+\frac{\eta}{2}} - 1 \right]^{-\frac{1}{2}}. \quad (3.1)$$

Тут  $I_{кр}$  — інтенсивність розсіяного світла під кутом  $90^\circ$  у критичній точці ( $t = 0, z = 0$ );  $q = 4\pi/\lambda \sin(\theta/2)$  — переданий хвильовий вектор;  $\eta = 0.06$  — критичний індекс флюктуаційної теорії фазових переходів [2].

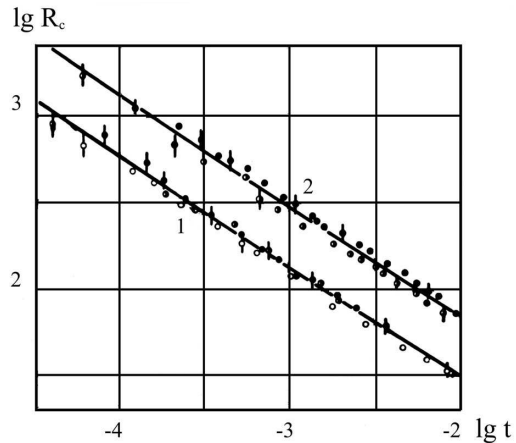


Рис. 12. Поведінка радіуса кореляції на критичній ізохорі (2) та межі поділу фаз (1): | — н-пентан; ● — розчин 38.3% бензолу в н-пентані; ○ — розчин 26.8 % бензолу в н-пентані.



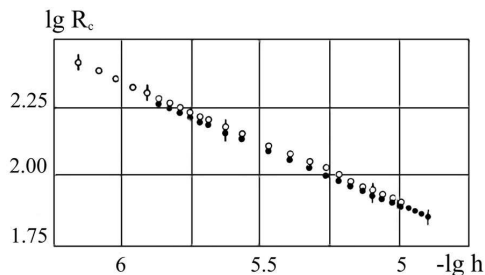


Рис. 13. Польова залежність радіуса кореляції в н-пентані: ● —  $\lambda_1 = 546.1$  нм; ○ —  $\lambda_2 = 435.8$  нм вздовж напрямку критичної ізотерми ( $t=0$ ).

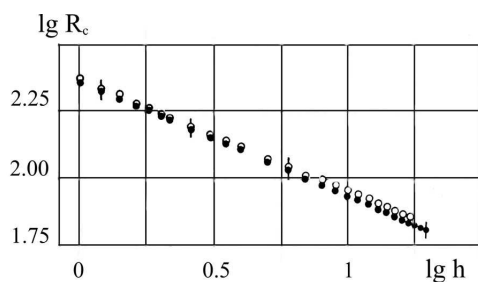


Рис. 14. Польові залежності радіуса кореляції розчинів: ● — 26.8% бензолу в н-пентані; ○ — 38.3% бензолу в н-пентані ( $\lambda = 546.1$  нм) вздовж напрямку критичної ізотерми ( $t = 0$ ).

Розраховані висотні та температурні залежності радіуса кореляції  $R_c(h, t)$  вздовж напрямків - критичної ізохори, межі поділу фаз, критичної ізотерми — показані на рис. 12–14.

Ці дані описано співвідношеннями

$$\begin{aligned} R_{c1} &= r_1 \cdot t^{-\nu^+}; & R_{c2} &= r_2 \cdot |t < 0|^{-\nu^-}; \\ R_{c3} &= r_3 \cdot h^{-\xi}. \end{aligned} \tag{3.2}$$

Критичні показники (3.2) для досліджених об'єктів наведено в таблиці 2.

Як видно, критичні показники  $\nu$  і  $\xi$  для всіх досліджених неоднорідних індивідуальних рідин і подвійних розчинів у гравітаційному полі в межах похибок експерименту збігаються між собою й узгоджуються з літературними даними поведінки  $R_c(h, t)$  вздовж напрямків критичної ізохори й межі поділу фаз [91, 92].

Доповнюючи дослідження радіуса кореляції вздовж граничних критичних напрямків у працях [93–95], за даними висотних і температурних залежностей інтенсивності розсіяного світла (рис. 15) вивчено тривимірну поверхню радіуса кореляції  $R_c(h, t)$  як функцію висоти й температури (рис. 16) та поверхню флюктуаційної частини вільної енергії системи  $F_\Phi = C_0 R_c^{-3}(h, t)$  (рис. 17) [98].

Речовина	$\nu^+$	$\nu^-$	$\xi$
[76–80]			
Н-пентан	$0.64 \pm 0.03$	$0.64 \pm 0.03$	$0.41 \pm 0.02$
Циклопентан	$0.62 \pm 0.03$	$0.63 \pm 0.03$	$0.4 \pm 0.02$
Діетиловий ефір	$0.63 \pm 0.03$	$0.63 \pm 0.03$	$0.41 \pm 0.02$
Фреон-113	$0.62 \pm 0.02$	$0.62 \pm 0.02$	$0.41 \pm 0.02$
<i>Розчини:</i>			
Н-пентан–циклопентан (18.2%)	$0.62 \pm 0.02$	$0.62 \pm 0.02$	$0.4 \pm 0.02$
Н-пентан–бензол (26.8%)	$0.64 \pm 0.02$	$0.64 \pm 0.02$	$0.41 \pm 0.02$
Н-пентан–фреон-113 (50%)			$0.4 \pm 0.03$
Н-пентан–бромбензол (4.2%)			$0.4 \pm 0.03$

Таблиця 2.

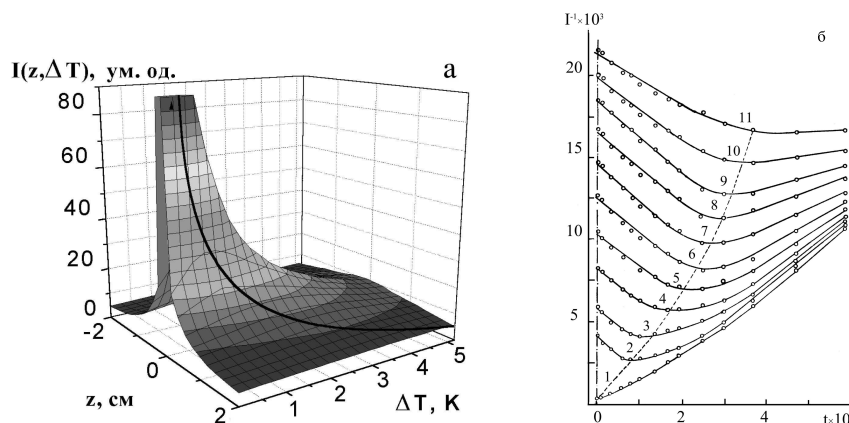


Рис. 15. Поверхня  $I-z-\Delta T$  висотних та температурних залежностей інтенсивності розсіяного світла фреону-113 — а); температурні залежності оберненої інтенсивності розсіяного світла фреону-113 на фіксованих висотах  $z = 2(n - 1)$  мм, де  $n = 1, 2, \dots, 11 (t > 0)$  — б).

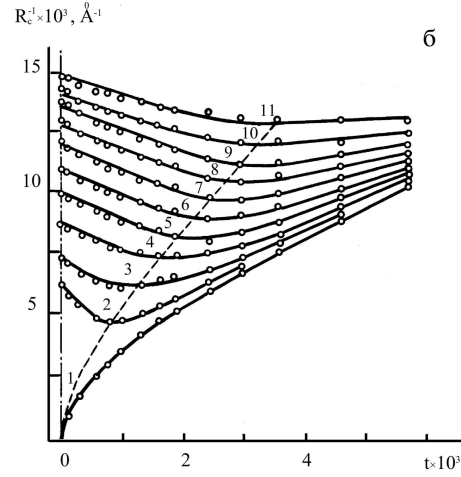
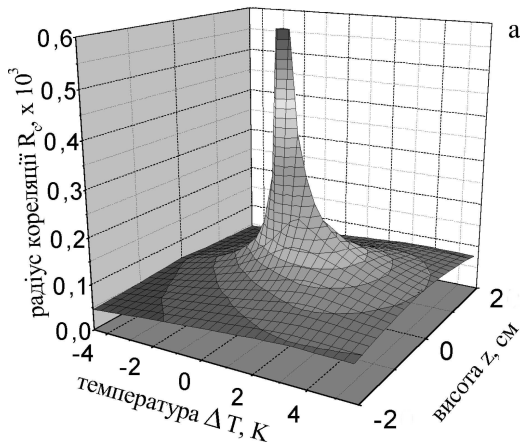


Рис. 16. Поверхня  $R_c$ – $z$ – $\Delta T$  висотних та температурних залежностей радіуса кореляції фреону-113 — а); температурні залежності оберненого радіуса кореляції  $R_c^{-1}$  фреону-113 на фіксованих висотах  $z = 2(n-1)$  мм, де  $n = 1, 2, \dots, 11$  ( $t > 0$ ) — б).

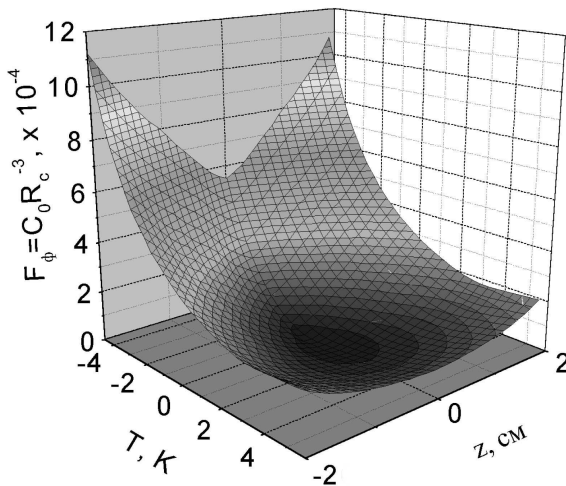


Рис. 17. Поверхня  $F_\phi$ – $z$ – $\Delta T$  висотних та температурних залежностей флюктуаційної частини вільної енергії фреону-113.

Одержані результати  $R_c(h, t)$  (рис. 16) вперше використано для побудови масштабної функції радіуса кореляції неоднорідної рідини в гравітаційному полі поблизу КТ [99–101]

$$R_c^{-1} = t^\nu \cdot \Psi_1(Z_1^*) = \Delta\mu^\xi \cdot \Psi_2(Z_2^*). \quad (3.3)$$

(Тут  $(Z_1^*) = (Z_2^*)^{-1/\beta\delta} = h \cdot t^{-\beta\delta}$  — масштабні параметри).

Згідно з ФТФП [2], перехід від звичайних змінних  $\Delta\mu \sim h$ ,  $\Delta\rho$ ,  $t$  до масштабних параметрів  $Z_1^*$  чи  $Z_2^*$  повинен трансформувати поверхню  $R_c^{-1}(h, t)$  (рис. 16) в лінію  $\Psi_1(Z_1^*)$  чи  $\Psi_2(Z_2^*)$ . На рис. 18 показано вигляд масштабної функції  $\Psi_1(Z_1^*)$ , побудованої за експериментальними даними  $R_c(h, t)$  в однофазній ділянці температур ( $t > 0$ ).

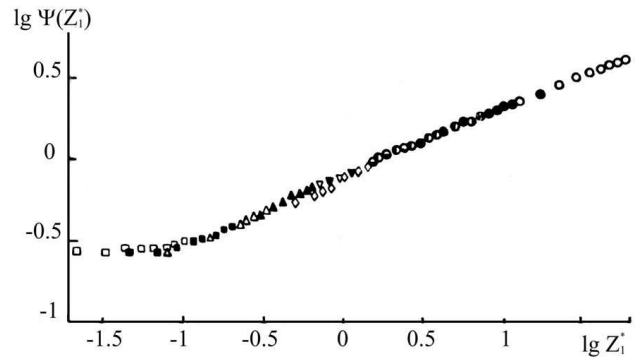


Рис. 18. Масштабна функція радіуса кореляції в неоднорідному фреоні-113 у гравітаційному полі в ділянці температур  $T > T_k$ .

Як видно, у всьому інтервалі значень параметра  $Z_1^*$  експериментальні точки справді лягають на єдину лінію, що і є підтвердженням справедливості масштабної гіпотези [2] для суттєво неоднорідних систем у гравітаційному полі. Одержані дані вперше використано також [99–101] і для перевірки вигляду масштабних функцій  $\Psi_1(Z_1^*)$  і  $\Psi_2(Z_2^*)$  неоднорідної речовини в гравітаційному полі вздовж граничних критичних напрямків — критичної ізохори  $\Psi_1(Z_1^*) = \sum_{n=0} a_{2n} \cdot (Z_1^*)^{2n}$ ; межі поділу фаз  $\Psi_1(Z_1^*) = \sum_{n=0} b_n \cdot (Z_1^*)^n$ ; критичної ізохори  $\Psi_2(Z_2^*) = \sum_{n=0} d_n \cdot (Z_2^*)^n$ . Наші дослідження підтвердили, що ці розклади ФТФП [2] однорідних систем повністю описують просторово неоднорідні системи.

Як видно, проведені експериментальні дослідження дали змогу нам кількісно оцінити як температурні, так і висотні залежності радіусів кореляції неоднорідних рідин у гравітаційному полі не тільки вздовж різноманітних граничних критичних напрямків — кри-

тичної ізохори, критичної ізотерми, межі поділу фаз, але й у широкій ділянці зміни термодинамічних параметрів поблизу КТ. Це дало змогу кількісно розрахувати величину флюктуаційної частини вільної енергії системи  $F_{\Phi} = C_0 R_c (h, t)^{-3}$  ( $C_0 = 10^{-22} \text{ см}^{-3}$ ), що визначає роботу утворення флюктуацій поблизу КТ. Цей результат за своєю величиною узгоджується з теоретичними розрахунками І. Р. Юхновського та його учнів на основі методу колективних змінних [9 та ін.].

За даними гравітаційного ефекту оптичними методами в роботах [80, 100 та ін.] вперше також проведено перевірку придатності термічного масштабного рівняння стану однорідних систем [2],

$$\Delta\mu = dF/d\rho = t^{\beta\delta} \cdot G(y) = \Delta\rho^{\delta} \cdot f(x) \sim h, \quad (3.4)$$

для неоднорідних індивідуальних рідин і подвійних розчинів у гравітаційному полі. Тут  $y = \Delta\rho/t^{\beta}$ ,  $x = t/\Delta\rho^{1/\beta}$  масштабні параметри ФТФП [2].

Для цієї перевірки в [80, 100 та ін.] використано висотні залежності інтенсивності релеєвського розсіяння світла  $I(z) \sim d\rho/d\mu \sim d\rho/dz$  та градієнта показника заломлення  $dn/dz(z) \sim d\rho/dz(z)$ . Інтегруючи ці дані вздовж висоти системи, можна одержати з точністю до постійного множника  $\mathbf{k}$  залежності густини  $\mathbf{k} \cdot \Delta\rho \sim \int I_{\text{pe}} dz \sim \int (d\rho/dz) \cdot dz$  від висоти  $\Delta z$ . Висотну зміну хемічного потенціалу  $\Delta\mu(\Delta z) \sim h(\Delta z)$  ми визначали теж до постійного множника як висоту  $\Delta z$ , відраховану від рівня з критичною густиною, де інтенсивність розсіяного світла приймала максимальне значення.

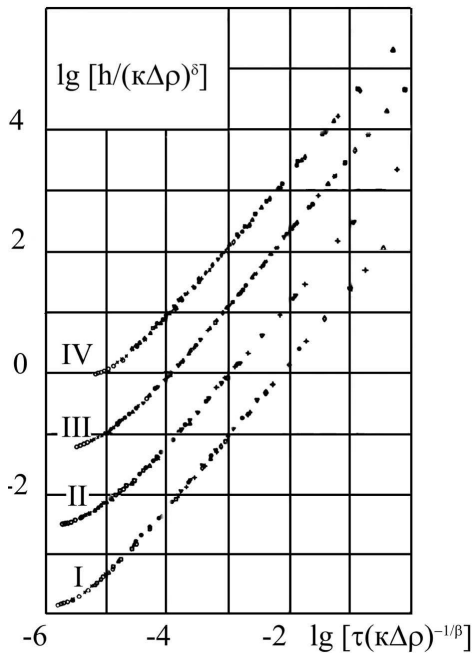


Рис. 19. Видяг масштабного рівняння стану неоднорідних індивідуальних речовин — н-пентану (IV) та циклопентану (I), подвійних розчинів н-пентан–циклопентан (II, III) в гравітаційному полі поблизу критичної точки рідина–пара при  $t > 0$ .

На рис. 19 показано залежності масштабної функції  $f(x) = h/(\mathbf{k} \cdot \Delta\rho)^{\delta}$  від масштабного аргументу  $x = t/(\mathbf{k} \cdot \Delta\rho)^{1/\beta}$  для неоднорідних індивідуальних рідин — циклопентану (I), н-пентану (IV) та розчинів н-пентан–циклопентан ( $c_1 = 38.6\%$  — II,  $c_2 = 18.2\%$  — III). Як видно, у повному узгодженні з масштабним рівнянням (4) всі досліджені ізотерми  $\mathbf{k} \cdot \Delta\rho(z, t)$  в масштабних координатах збігаються, утворюючи в широкому інтервалі значень аргументу  $x$  єдині масштабні криві  $f(x)$ . Подібні масштабні функції були побудовані для неоднорідних циклопентану [102] та розчинів н-пентан–бензол різних концентрацій [100].

Пізніше термічне масштабне рівняння гравітаційного ефекту в неоднорідній системі (4) було побудоване також і за даними проходження повільних нейтронів [103].

Таким чином, проведені дослідження показали, що просторово неоднорідні системи поблизу КТ описуються масштабними рівняннями стану однорідних систем, що підтверджує вигляд рівнянь гравітаційного ефекту (3.2)–(3.3).

#### IV. ГРАДІЄНТ ХЕМІЧНОГО ПОТЕНЦІАЛУ В НЕОДНОРІДНІЙ РЕЧОВИНІ ПОБЛИЗУ КТ ЗА ДАНИМИ ІНТЕНСИВНОСТІ РОЗСІЯНОГО СВІТЛА

Раніше вже наголошувалось, що, згідно з теорією гравітаційного ефекту [1, 20], поблизу КТ для нестисливих рідин, у яких відсутні флюктуації, висотна зміна хемічного потенціалу  $\Delta\mu^* = (\mu - \mu_k)/\mu_k$ , а також стисливість речовини  $d\rho^*/d\mu^*$  записуються у вигляді [1]

$$|\Delta\mu^*(h)| = |h|; \quad \frac{d\rho^*}{d\mu^*} = \frac{d\rho^*}{dh}. \quad (4.1)$$

Водночас, згідно з сучасними теоріями фазових переходів [2], всі термодинамічні властивості речовини поблизу КТ визначаються саме флюктуаційною частиною вільної енергії системи  $F_{\Phi} = C_0 R_c^{-3}$ . Тобто висотні зміни різних фізичних властивостей рідини пов'язані з висотною зміною саме флюктуаційної частини хемічного потенціалу  $\Delta\mu_{\Phi}(h) = dF_{\Phi}/d\rho$ . Унаслідок цього твердження, що в неоднорідній речовині з великими флюктуаціями виконуються рівняння (4.1), є передчасним і вимагає експериментальної перевірки.

Для проведення такої об'єктивної перевірки треба одночасно дослідити стисливість  $d\rho^*/d\mu^*$  та градієнт густини  $d\rho^*/dh$  в одній неоднорідній рідині на одній експериментальній установці в однакових умовах. Такі дослідження вперше проведено на кафедрі молекулярної фізики Київського університету імені Тараса Шевченка одночасно двома оптичними методами — розсіяння світла та рефрактометричним [104–106]. Об'єктами дослідження були н-пентан, діетиловий ефір, фреон-113. Стисливість цих рідин розра-

ховано за експериментальними даними для коефіцієнта екстинкції  $\tau(z, t)$  в релєєвській гідродинамічній ділянці ( $I \sim \tau \sim \lambda^{-4}$ ,  $qR_c \ll 1$ ) за формулою

$$d\rho/d\mu(z, t) = \tau(z, t) \left[ \frac{8 \pi^3}{3 \lambda^4} k_B T_k \left( 2n_k \frac{dn}{d\rho} \right)^2 \right]^{-1}. \quad (4.2)$$

Уздовж напрямків критичної ізохори ( $h = 0$ ) і критичної ізотерми ( $t = 0$ ) одержані дані були апроксимовані степеневими співвідношеннями відповідно

$$\begin{aligned} P_k \beta_T &= \frac{d\rho^*}{d\mu^*} = \Gamma_1 t^{-\gamma_1}; \\ \Gamma_1 &= (5 \pm 0.5) \cdot 10^{-2}; \\ \gamma_1 &= 1.25 \pm 0.05, \end{aligned} \quad (4.3)$$

i

$$\begin{aligned} P_k \beta_T &= \frac{d\rho^*}{d\mu^*} = D_1 h^{1/\delta-1}; \\ D_1 &= (5 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}; \\ \delta &= 4.8 \pm 0.2. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Градiєнт густини  $d\rho^*/dh$  розраховано за даними градiєнта показника заломлення  $dn/dz$  [104–106]. Ці дані вздовж напрямків критичної ізохори і критичної ізотерми зображено у вигляді

$$\frac{d\rho^*}{dh} = \frac{d\rho^*}{dn} \frac{dn}{dh} = \Gamma_2 t^{-\gamma_2}, \quad (4.5)$$

$$\Gamma_2 = 7 \pm 0.5, \gamma_2 = 1.15 \pm 0.05;$$

$$\frac{d\rho^*}{dh} = D_2 h^{1/\delta-1}, \quad (4.6)$$

$$D_2 = (5 \pm 0.5) \cdot 10^{-1}, \delta = 4.8 \pm 0.2.$$

Одержані дані  $d\rho/dh(h, t)$  і  $d\rho/d\mu(h, t)$  показано на рис. 20, 21.

Як видно з отриманих результатів, значення стисливості  $d\rho^*/d\mu^*$  і градiєнта густини  $d\rho^*/dh$  при однакових значеннях  $h$  і  $t$ , визначені незалежно з двох серій експериментів, згідно з формулами (4.5)–(4.6), відрізняються між собою на два порядки.

Звідси було знайдено висотну зміну хемічного потенціалу неоднорідної рідини в гравітаційному полі полі вздовж напрямків критичної ізохори і критичної ізотерми відповідно.

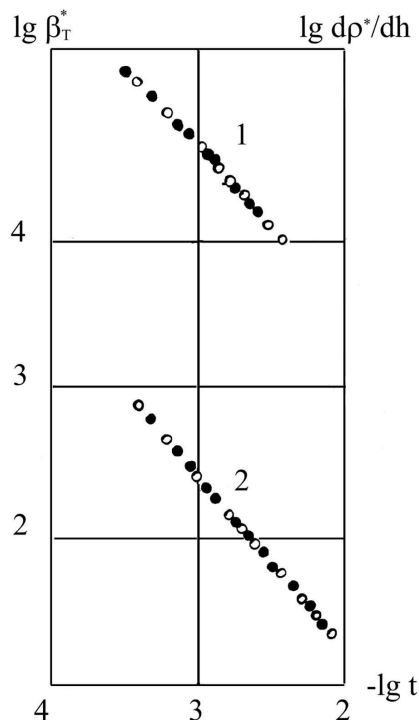


Рис. 20. Температурні залежності стисливості  $\beta_T(h) = d\rho^*/d\mu^*(h) - 2$  та градiєнта густини  $d\rho^*/dh^*(h) - 1$  н-пентану — ● та фреону-113 — ○ вздовж напрямку критичної ізохори.

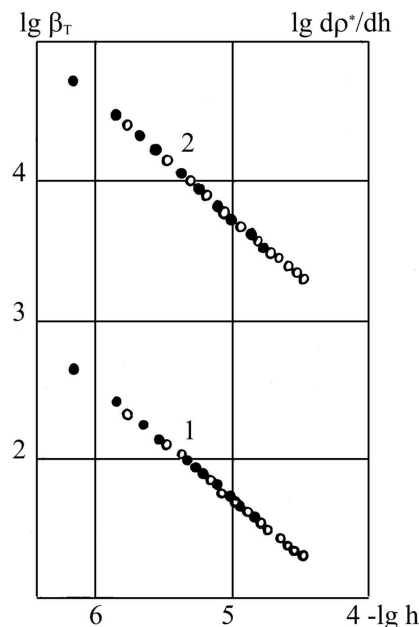


Рис. 21. Польові залежності стисливості  $\beta_T(h) = d\rho^*/d\mu^*(h) - 1$  та градiєнта густини  $d\rho^*/dh^*(h) - 2$  н-пентану — ● та фреону-113 — ○ вздовж напрямку критичної ізотерми.

$$\begin{aligned} (d\rho^*/dh)/(d\rho^*/d\mu^*) &= d\mu/dh(h=0) \\ &= \Gamma_2/\Gamma_1 \approx 140, \end{aligned} \quad (4.7a)$$

$$d\mu/dh(t=0) = D_2/D_1 \approx 10^2. \quad (4.7b)$$

На основі цих експериментальних результатів зроблено висновок, що в неоднорідному середовищі поблизу КТ, де визначну роль відіграє флюктуаційна частина вільної енергії системи  $F_{\Phi} = C_0 R_c^{-3}$ , величина хемічного потенціалу  $\Delta\mu_{\Phi}(h) = dF_{\Phi}/d\rho$  значно перевищує польову змінну гравітаційного поля  $h$ . На основі одержаного результату  $\Delta\mu_{\Phi}(h) = 10^2 h \gg h$  в працях [104–106] зроблено висновок, що в неоднорідному середовищі з великими флюктуаціями поблизу КТ під дією гравітаційного поля виникає внутрішнє неоднорідне поле  $\Delta U(h)$ , зміна якого на два порядки перевищує зміну гравітаційного поля.

$$U(h) = \Delta\mu_{\Phi}(h) \approx 10^2 h \gg h. \quad (4.8)$$

Отриманий результат, що  $\Delta\mu_{\Phi}(h) \gg h$ , підтверджуються також аналізом багатьох експериментальних даних [27–34, 84–88, 107 та ін.] з гравітаційного ефекту. Цей аналіз, проведений в [108, 109], показав (рис. 22), що зміна хемічного потенціалу залежить від критичної температури речовини й описується емпіричним співвідношенням

$$d\mu/dh = 1 + \alpha T_k^3, \quad \alpha \approx 5 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-3}. \quad (4.9)$$

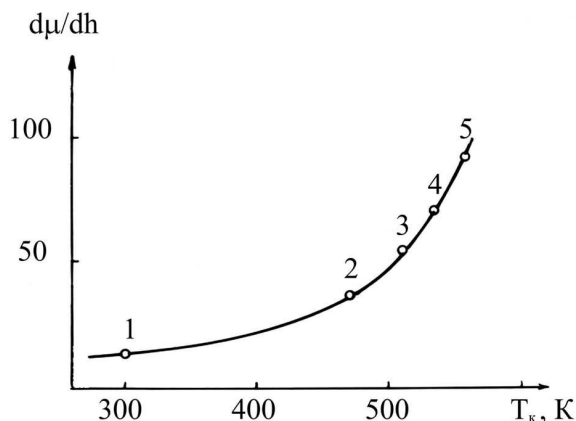


Рис. 22. Залежність похідної  $d\mu/dh$  від критичної температури індивідуальних речовин: 1 —  $\text{CO}_2$ ; 2 — н-пентан; 3 — гексан; 4 — гептан; 5 — бензол.

Для перевірки наведених вище висновків продовжено аналіз сучасних експериментальних даних явища гравітаційного ефекту поблизу критичної точки; запропоновано новий метод визначення похідної  $d\mu/dh$  — за даними руху межі поділу фаз; проведено розрахунки градієнта внутрішнього поля  $dU/dh = d\mu/dh$  на основі моделі газу флюктуацій у зовнішньому полі.

### V. ВИЗНАЧЕННЯ ГРАДІЄНТА ХЕМІЧНОГО ПОТЕНЦІАЛУ В НЕОДНОРІДНІЙ РЕЧОВИНІ ПОБЛИЗУ КТ ЗА ДАНИМИ РЕФРАКТОМЕТРИЧНИХ І НЕЙТРОННИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для подальшого аналізу висотної зміни  $\Delta\mu(h)$  в неоднорідній рідині використано сучасні експериментальні дані гравітаційного ефекту, що одержані на основі рефрактометричних вимірювань, а також методом пропускання повільних нейтронів в індивідуальних системах  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  та подвійних розчинах. Нейтронні та рефрактометричні методики вивчення гравітаційного ефекту докладно описані в працях [75, 103].

Дослідження гравітаційного ефекту  $\Delta\rho(h)$  високотемпературних об'єктів гептану, бензолу (рис. 24) та ін. [50, 75, 110 та ін.] проведено в працях Ю. І. Шиманського, О. Т. Шиманської, Л. М. Артюховської [50, 75] за допомогою трьох методик: оптичного методу Теллера, методу опорних призм та методу вільних мікроплавнів (флотаційний).

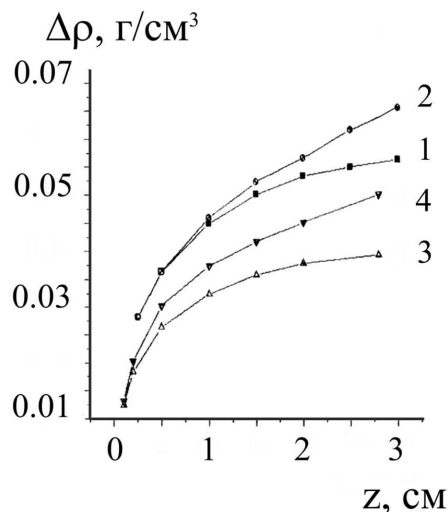


Рис. 23. Висотні залежності густини при критичній температурі бензолу (1 —  $(\rho > \rho_k)$ , 2 —  $(\rho < \rho_k)$ ) та гептану (3 —  $(\rho > \rho_k)$ , 4 —  $(\rho < \rho_k)$ ).

На основі з цих даних (рис. 23) коефіцієнти  $D$  рівняння критичної ізотерми  $h = D|\Delta\rho|^\delta$  гептану й бензолу, розраховані за даними [50, 75, 110 та ін.], відповідно дорівнюють: для гептану  $D = 0.077$ , для бензолу  $D = 0.034$ .

Водночас за даними  $P$ - $V$ - $T$ -вимірювань [90], в рівнянні критичної ізотерми  $\Delta\mu = d\mu/dh \cdot h = D_0 \Delta\rho^\delta$  коефіцієнт  $D_0 \approx 2$ . Звідси знаходимо величину похідної  $d\mu^*/dh = D_0/D$ : для гептану  $d\mu^*/dh \approx 26$  та для бензолу  $d\mu^*/dh \approx 59$ . Як бачимо, для досліджених високотемпературних об'єктів  $d\mu^*/dh \gg 1$ .

Для кількісних оцінок величини зміни хемічного потенціалу ми проаналізували поведінку градієнта густини  $d\rho^*/dh = \Gamma_1 \cdot t^{-\gamma}$  цих речовин для напрямку

критичної ізохори [50, 75, 110 та ін.]. За цими даними розраховано величини амплітуд  $\Gamma_1$ . Ці розрахунки дають: для гептану  $\Gamma_2 = 2.4$ , для бензолу  $\Gamma_2 = 6.7$ . Водночас для стисливості речовини  $d\rho^*/d\mu^* = \Gamma_2 \cdot t^{-\gamma}$ , за даними  $P$ - $V$ - $T$ -вимірювань [90], значення амплітуд  $\Gamma_1 \approx 5 \cdot 10^{-2}$ . Звідси випливає, що похідна  $d\mu^*/dh \approx 48$  для гептану та  $d\mu^*/dh \approx 134$  для бензолу. Тобто це приводить до такого саме висновку  $d\mu^*/dh \gg h$ , що й у випадку критичної ізотерми.

Нейтронні дослідження гравітаційного ефекту в етані  $C_2H_6$  та вуглекислому газі  $CO_2$  [85, 87, 89] дали змогу проаналізувати поведінку градієнта густини  $d\rho/dh$  вздовж критичної ізохори вказаних об'єктів (рис. 24). Значення цієї похідної визначено методом чисельного диференціювання кривих профілю густини  $\Delta\rho(h)$  за висотою при  $T > T_k$  поблизу  $\rho_k$  ( $h = 0$ ).

$$\frac{d\rho^*}{dh} = \frac{\Delta\rho}{\Delta h} = \Gamma_2 t^{-\gamma},$$

$$\Gamma_2 = 0.5 \pm 0.1, \quad \gamma = 1.21 \pm 0.1. \quad (5.1)$$

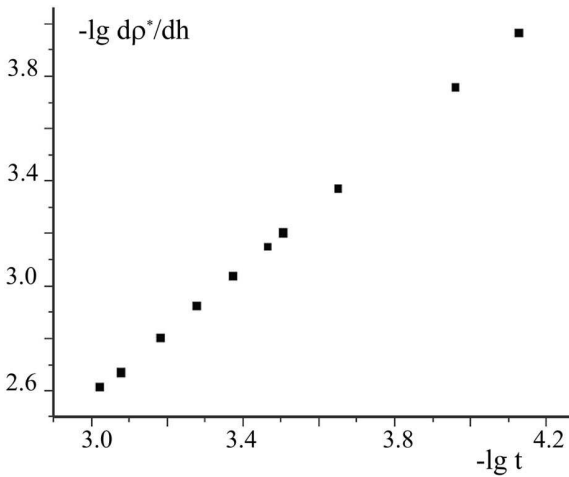


Рис. 24. Температурна залежність оберненого градієнта густини етану вздовж критичної ізохори ( $h = 0$ ).

Отримане значення похідної  $d\rho^*/dh$  узгоджується з даними оптичних вимірювань гравітаційного ефекту рефрактометричними методами [31–34 та ін.].

З іншого боку, аналіз літературних даних  $P$ - $V$ - $T$ -вимірювань [90] та розсіяння світла у вказаних об'єктах показує, що стисливість  $CO_2$  описується співвідношенням  $d\rho^*/d\mu^* = \Delta\rho/\Delta\mu = \Gamma_1 t^{-\gamma}$ , де  $\Gamma_1 \approx 5 \cdot 10^{-2}$ ,  $\gamma \approx 5/4$ . З нього випливає, що похідна  $d\mu/dh = \Gamma_2/\Gamma_1 \approx 10$ . Тобто в гравітаційному полі поблизу рівня  $h = 0$  зміна хемічного потенціалу  $\Delta\mu \approx 10 \cdot h$  на порядок перевищує зміну гідростатичного тиску  $h$ .

Висотні профілі густин  $\Delta\rho(h)$  індивідуальних речовин  $CO_2$  і  $C_2H_6$  уздовж напрямку критичної ізотерми, одержані нейтронним методом [85, 87, 89] (рис. 9), були описані степеневим співвідношенням  $h = D|\Delta\rho|^\delta$ . Параметри асимптотичного рівняння критичної ізо-

терми  $\Delta\rho(h)$  мають значення  $\delta = 4.54 \pm 0.04$  та  $D = 0.157 \pm 0.022$  для  $C_2H_6$  та  $\delta = 4.2 \pm 0.1$ ,  $D = 0.2 \pm 0.03$  для  $CO_2$ . З іншого боку, форма критичної ізотерми вказаних об'єктів, за даними  $P$ - $V$ - $T$ -вимірювань [90], описується співвідношенням  $\Delta\mu = D_0|\Delta\rho|^\delta$ , де параметри цього рівняння лежать у межах  $D_0 = 1.7 \div 2$ ,  $\delta \approx 4.2 \div 4.5$ . Як показано в [109], із цих даних випливає, що відношення  $\Delta\mu/h = D_0/D \approx 10$ . Тобто, як і у випадку критичної ізохори ( $z = 0$ ), при критичній температурі речовини вздовж усієї висоти гравітаційної кривої  $\rho(h)$  зміна хемічного потенціалу на порядок перевищує польову змінну гідростатичного тиску ( $\Delta\mu(h) \approx 10 \cdot h$ ).

Для подвійних розчинів  $^3He+CO_2$  [88] параметри асимптотичних рівнянь для парціальної чисельної густини гелію на критичній ізотермі мають такі значення: для  $2.46\%^3He+CO_2$   $D = -1.85 \pm 0.10$  (рис. 10); для подвійних розчинів  $^{10}BF_3+CO_2$  [86] параметри рівняння для парціальної чисельної густини  $^{10}BF_3$ : при  $3.56\%^{10}BF_3 + CO_2$   $D = 0.32 \pm 0.03$  (рис. 11).

Порівняння експериментальних даних [85–89], проведене в [109 та ін.] показує, що для  $CO_2$  та  $C_6H_6$  відношення  $\Delta\mu/h \approx 10$ , для  $BF_3$   $\Delta\mu/h \approx 6$ , для  $He$   $\Delta\mu/h \approx 1$ . Отож, ці результати узгоджуються з висновками роботи [107] про зв'язок величини внутрішнього поля з критичною температурою речовини та із силами міжмолекулярної взаємодії.

Таким чином, проведені розрахунки також підтверджують раніше зроблені висновки [104–106, 108, 109 та ін.] про те, що величина зміни хемічного потенціалу в неоднорідній речовині поблизу критичної точки значно перевищує польову змінну гравітаційного поля. Лише для гелію зміна хемічного потенціалу в системі збігається зі зміною гідростатичного тиску відповідно до класичної теорії гравітаційного ефекту ( $\Delta\mu/h \approx 1$ ) [1].

## VI. ГРАДІЄНТ ХЕМІЧНОГО ПОТЕНЦІАЛУ РЕЧОВИНИ В ГРАВІТАЦІЙНОМУ ПОЛІ ЗА ДАНИМИ МЕТОДУ РУХУ МЕЖІ ПОДІЛУ ФАЗ

Докладний опис цього методу викладено в роботах [111–114].

У цьому методі камера заповнювалася речовиною з різними середніми густинами  $\bar{\rho}$ . Кожному значенню  $\bar{\rho}_i$  при критичній температурі речовини відповідало певне положення по висоті камери рівня  $z_i$  з критичною густиною. Якщо середня густина заповнення камери  $\bar{\rho}_i < \rho_k$ , рівень  $z_i$  зміщується вниз, якщо  $\bar{\rho}_i > \rho_k$  — зсувається вверх.

За допомогою цього методу, згідно з теорією гравітаційного ефекту [21], можна визначити середню густину заповнення камери речовиною у випадках  $\bar{\rho}_H < \rho_k$  і  $\bar{\rho}_B > \rho_k$ , коли межа поділу при критичній температурі речовини зникає відповідно внизу та вгорі камери [109]:

$$\bar{\rho}_H = \rho_k - \frac{\delta D_1}{\delta + 1} L^{\frac{1}{\delta}}, \quad \bar{\rho}_B = \rho_k + \frac{\delta D_1}{\delta + 1} L^{\frac{1}{\delta}}. \quad (6.1)$$

Виходячи з (6.1) і співвідношень  $\Delta\rho = D_1 h^{1/\delta}$ ,  $\Delta\mu = D_0 |\Delta\rho|^\delta$ , знаходимо, що

$$\frac{\bar{\rho}_B - \bar{\rho}_H}{\rho_k} = \frac{2\delta}{\delta + 1} \frac{D_1}{\rho_k} L^{\frac{1}{\delta}}, \quad (6.2)$$

де

$$D_1 = \rho_k \left( \frac{1}{D_0} \right)^{\frac{1}{\delta}} \left( \frac{\partial\mu}{\partial h} \right)^{\frac{1}{\delta}} \left( \frac{\rho_k g}{P_k} \right)^{\frac{1}{\delta}}.$$

Звідси на підставі (6.2) похідна  $d\mu/dh$  має вигляд:

$$\frac{d\mu}{dh} = \left( \frac{\bar{\rho}_B - \bar{\rho}_H}{\rho_k} \right)^\delta \left( \frac{\delta + 1}{2\delta} \right)^\delta D_0 \frac{P_k}{\rho_k g} L^{-1}. \quad (6.3)$$

Для розрахунку  $d\mu/dh$  у праці [114] проведено експериментальні дослідження висотної залежності положення межі поділу фаз неоднорідних речовин н-пентану та фреону-113 ( $F_3Cl_3C_2$  — трифтортрихлоретан) при критичних температурах для різних середніх густин заповнення оптичної камери висотою  $L = 4$  см, яка описана в роботі [82].

Експерименти показали, що межа поділу фаз зникає в цих об'єктах внизу камери для н-пентану при  $\bar{\rho}_H = 0.195$  г/см<sup>3</sup>, для фреону-113 — при  $\bar{\rho}_H = 0.45$  г/см<sup>3</sup>. Зверху камери межа поділу фаз зникає в н-пентані при  $\bar{\rho}_B = 0.29$  г/см<sup>3</sup>, у фреоні-113 — при  $\bar{\rho}_B = 0.73$  г/см<sup>3</sup>. Одержані результати показані на рис. 25, 26.

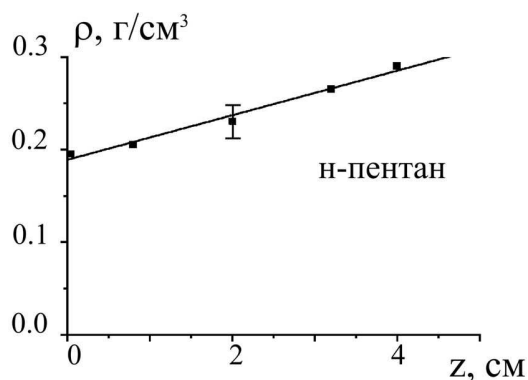


Рис. 25. Висотні залежності положення межі поділу фаз неоднорідної речовини при критичній температурі та різних середніх густинах заповнення оптичної комірки висотою  $L = 4$  см для н-пентану.

Виходячи з отриманих результатів, а також використовуючи  $P$ - $V$ - $T$ -дані вздовж критичної ізотерми ( $\Delta\mu = D_0(\Delta\rho)^\delta$ ,  $D_0 = 1,7 \div 2$ ,  $\delta \approx 4.5$ ) [90], на основі (6.2) знаходимо величину похідної  $d\mu/dh$  (6.3) вздовж висоти гравітаційної кривої  $\rho(h)$ . Виконані розрахунки показали, що в досліджуваних речовинах (н-пентані та фреоні-113) величина  $d\mu/dh \approx 10^2$ . Отже, вздовж висоти камери з неоднорідною речовиною величина хемічного потенціалу  $\Delta\mu(h)$  змінюється значно сильніше, ніж гідростатичний тиск ( $\Delta\mu(h) \approx 10^2 h$ ). Цей результат повністю підтверджує висновки, зроблені в попередніх дослідженнях [104–106, 108, 109 та ін.] про зміну хемічного потенціалу в гравітаційному полі  $\Delta\mu(h)$ .

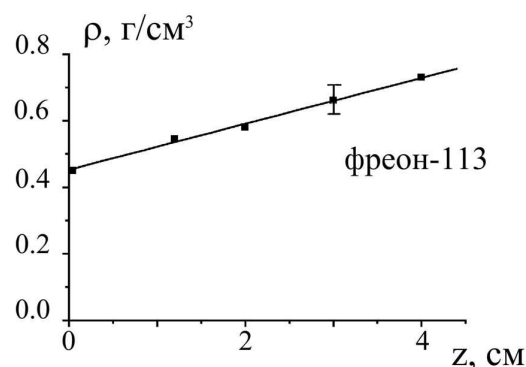


Рис. 26. Висотні залежності положення межі поділу фаз неоднорідної речовини при критичній температурі та різних середніх густинах заповнення оптичної комірки висотою  $L = 4$  см для фреону-113.

## VII. ЗМІНА ВНУТРІШНЬОГО ПОЛЯ РЕЧОВИНИ У ГРАВИТАЦІЙНОМУ ПОЛІ В МОДЕЛІ ГАЗУ ФЛЮКТУАЦІЙ [115]

Висотну зміну величини внутрішнього неоднорідного поля в речовині проаналізуємо на базі моделі газу флюктуацій, що впливає з флюктуаційної теорії фазових переходів [1, 2]. Згідно з цією моделлю речовина поблизу КТ являє собою газ кластерів флюктуацій, розмір яких визначається радіусом кореляції системи. Флюктуаційна частина вільної енергії такої системи поблизу КТ записується в такому самому вигляді, як і енергія ідеального газу [1, 2]

$$\Delta F_\Phi = N k_B T_k = C R_c^{-3}. \quad (7.1)$$

Але тут  $N \approx V/v_\Phi$  — не число молекул речовини, а число кластерів флюктуацій у досліджуваному об'ємі  $V$ ;  $v_\Phi = (4/3)\pi R_c^3$  — об'єм однієї флюктуації густини,  $R_c$  — радіус кореляції.

Цей газ флюктуацій перебуває у внутрішньому неоднорідному полі  $\Delta U(z)$ . Явище гравітаційного ефекту спостерігаємо в тому випадку, коли зміна потенційної енергії флюктуацій у полі  $\Delta U(\Delta z)$  на відрізку висот  $\Delta z$  перевищуватиме теплову енергію  $k_B T_k$  кластерів флюктуацій ( $\Delta U(\Delta z) \gg k_B T_k$ ).

Величину зміни поля  $\Delta U(\Delta z)$  будемо розраховувати в одиницях зміни гравітаційного поля  $\Delta G = m_\Phi g \Delta z$ . Тобто

$$\begin{aligned} \Delta U(\Delta z) &= dU/dG \Delta G = C_0 \Delta G(\Delta z) \\ &= C_0 m_\Phi g \Delta z. \end{aligned} \quad (7.2)$$

Тут  $C_0 = dU/dG$  — константа, яку необхідно визначити;  $m_\Phi = V_\Phi \cdot \rho_\Phi$  — маса однієї флюктуації густини;  $\rho_\Phi = (2 \div 3) \rho_k$  — густина речовини всередині флюктуації густини [10, 116]. Поблизу напрямку критичної ізохори величина радіуса кореляції  $R_c(t) = r_1 t^{-\nu}$  ( $r_1 \approx 3 \text{ \AA}$ ,  $\nu = 2/3$ ) [93, 95, 116]. Розрахуймо величину зміни поля  $\Delta U(z)$  (7.2) в конкретній речовині *n*-пентані ( $T_k = 469.6 \text{ K}$ ,  $\rho_k = 0.232 \text{ г/см}^3$ ,  $k_B T \approx 6.5 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$ ). Для того, щоб у такій системі спостерігалось явище гравітаційного ефекту, потрібно, щоб зміна внутрішнього поля  $\Delta U(z)$  при зміні висоти  $\Delta z$  значно перевищувала теплову енергію  $k_B T \approx 10^{-20} \text{ Дж}$ , тобто

$$\begin{aligned} \Delta U(z) &= C_0 (4/3) \pi r_1^3 t^{-3\nu} \rho_\Phi g \Delta z \\ &\approx 10^{-19} \text{ Дж} \gg k_B T_k. \end{aligned} \quad (7.3)$$

На основі багатьох експериментальних даних [31–34, 50, 76, 105, 106 та ін.] явище гравітаційного ефекту у високотемпературних об'єктах (*n*-пентан, гексан, бензол та ін.) у камерах висотою  $\Delta z \approx 10 \text{ см}$  спостерігається в ділянці температур  $\Delta T = T - T_k = (2 \div 3) \text{ K}$  ( $t \approx 10^{-2}$ ). Тоді, згідно з (7.3), градієнт внутрішнього поля повинен досягати величини  $d\mu/dh = C_0 \approx 10^2 \gg 1$ . Одержаний результат свідчить про те, що зміна внутрішнього поля за висотою неоднорідної системи поблизу КТ на два порядки перевищує зміну гравітаційного поля. Цей результат повністю підтверджує наші висновки, зроблені раніше на основі різних методів — молекулярного розсіяння світла, рефрактометричного, розсіяння повільних нейтронів та руху межі поділу фаз.

Розгляньмо тепер просторову неоднорідність системи для критичної температури речовини ( $t = 0$ ), коли висотний розподіл радіуса кореляції записується як [95, 116]  $R_c(h) = r_2 h^{-\xi}$  ( $r_2 = 1 \text{ \AA}$ ,  $\xi = 0.4$ ). Величина зміни внутрішнього поля  $\Delta U(z)$  в цьому випадку має вигляд

$$\begin{aligned} \Delta U(z) &= C_0 (4/3) \pi r_2^3 h^{-3\xi} \rho_\Phi g \Delta z \\ &\approx 10^{-19} \text{ Дж} \gg k_B T_k. \end{aligned} \quad (7.4)$$

Аналіз наявних експериментальних даних [50, 105, 106] свідчить про те, що при критичній температурі

речовини явище гравітаційного ефекту  $\rho(z)$  чітко спостерігається в ділянці висот  $\Delta z \leq 10 \text{ см}$ . Тоді на основі (7.4) знаходимо, що величина  $C_0 \approx (10^2 \div 10^3) \gg 1$ , що також підтверджує вище отриманий результат та висновки робіт [76, 82, 105–106].

Перейдімо тепер до аналізу поведінки низькотемпературних об'єктів (*He*, *O*<sub>2</sub>, *H*<sub>2</sub>;  $T_k = (5 \div 20) \text{ K}$ ) у гравітаційному полі поблизу КТ. Виходячи з величини теплової енергії  $k_B T_k = 10^{-23} \text{ Дж}$ , на основі (7.3), (7.4) знаходимо, що зміна величини внутрішнього поля  $\Delta U(\Delta z)$  визначається градієнтом  $C_0 \approx dU/dz = d\mu/dh \approx 1$ . Тобто в цих низькотемпературних рідинах зміна внутрішнього поля  $\Delta U(\Delta z)$  збігається зі зміною гравітаційного поля  $\Delta G(z)$ .

Таким чином, проведені розрахунки довели, що висотна зміна величини внутрішнього неоднорідного поля в рідині поблизу КТ, а отже, і величина просторової неоднорідності речовини (величина “гравітаційного ефекту”) залежать від критичної температури речовини. При зміні критичної температури речовини від  $T_k \approx 500 \text{ K}$  до  $T_k \approx 5 \text{ K}$  похідна  $\Delta U(\Delta z)/\Delta G(\Delta z) = d\mu/dh$  змінюється від  $10^2$  до 1. Проведені розрахунки повністю підтверджують результати п. 4, 5, 6 і висновки, зроблені раніше в працях [76, 104, 105, 106, 108].

Так, у високомолекулярних рідинах (бензол, *n*-пентан, гептан, діетиловий ефір, фреон-113 [104–106 та ін.]  $T_k \approx 500 \text{ K}$ )  $d\mu/dh = 50 \div 100$ . У *CO*<sub>2</sub>, *C*<sub>2</sub>*H*<sub>6</sub>, *He*, *SF*<sub>6</sub> ( $T_k \approx 300 \text{ K}$ )  $d\mu/dh \approx 10$  [85, 87, 89 та ін.] Для *He* ( $T_k \approx 1 \div 5 \text{ K}$ ) [88 та ін.]  $d\mu/dh \approx 1$ . Наш аналіз підтверджує також зроблений раніше висновок [108, 115], що величина зміни хемічного потенціалу  $\Delta\mu \sim \alpha T_k^3$ .

Таким чином, дослідження, представлені в п.п. 4–7., показали, що в неоднорідному середовищі з великими флюктуаціями поблизу критичної точки, внаслідок необмеженого зростання стисливості речовини, дія гравітаційного поля приводить до зміни внутрішнього міжмолекулярного поля в напрямку дії поля тяжіння. Як показали численні експериментальні дослідження, величина зміни цього поля залежить від критичної температури речовини, тобто від сил міжмолекулярної взаємодії, і значно перевищує польову змінну гравітаційного поля  $\Delta G(z) = \rho_k g \Delta z / P_k$ .

## ВИСНОВКИ

Аналіз даних з гравітаційного ефекту поблизу КТ дає змогу зробити такі висновки.

1. Явище гравітаційного ефекту являє собою надійний інструмент для прецизійних досліджень різноманітних властивостей неоднорідних рідин у близькому околі критичної точки. Саме використання явища гравітаційного ефекту дає змогу лише при одному заповненні камери речовиною вивчити властивості рідинних систем уздовж трьох критичних напрямків: критичної ізохори, критичної ізотерми, межі поділу фаз. Тобто в одному експерименті визначаються критичні індекси  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\beta$  й амплітуди рівнянь стану вздовж цих критичних напрямків.



2. Використання явища гравітаційного ефекту дало змогу вперше побудувати масштабне рівняння стану неоднорідної рідини в близькому околі критичної точки; дослідити не тільки температурні, але й польові залежності радіуса кореляції та побудувати масштабну функцію радіуса кореляції.

3. Одночасне застосування двох оптичних методів — розсіяння світла та рефрактометричного — дало змогу за даними гравітаційного ефекту дослідити висотну зміну хемічного потенціалу  $\Delta\mu(h)$  в гравітаційному полі  $h$ . Виявлено, що похідна  $d\mu/dh$  залежить від критичної температури речовини ( $d\mu/dh \sim T_k^3$ ) і змінюється при переході від низькотемпературних об'єктів (He, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) до високотемпературних (CO<sub>2</sub>, Xe, алкани, бензол і т.ін.) у межах величин  $d\mu/dh = 1 \div 10^2$ .

Подальші дослідження цих суттєво просторово неоднорідних високотемпературних рідин ( $T_k \geq 500$  К,  $\Delta\mu = 10^2 h$ ) вперше виявили цілу низку нових особливостей поведінки таких неоднорідних систем [51, 104, 117–121], які не спостерігаються в системах однорідних і не передбачаються сучасними флюктуаційними теоріями фазових переходів, а саме:

1). При підході до критичної температури на висотах ( $z \neq 0$ ,  $\rho \neq \rho_k$ ) виявлено немонотонну температурну залежність інтенсивності розсіяного світла  $I \sim \beta_t(t, z \neq 0)$  і стисливості рідини  $\beta_t(t, z)$ , градієнта густини  $d\rho/dh$ . Максимальні значення  $I(t, z)$ ,  $\beta_t(t, z)$ ,  $d\rho/dh$  відповідають не критичній температурі  $T_k$ , а температурі  $T > T_k$  [51, 104, 117].

2). Виявлено немонотонну температурну залежність часу встановлення рівноваги  $t_p(\Delta T)$  у неоднорідній системі у гравітаційному полі. Максимальне значення  $t_p$  відповідає не критичній температурі  $T_k$ , а температурам  $T > T_k$  [118, 119].

3). Виявлено немонотонну висотну залежність часу релаксації  $\tau(z)$  градієнта густини, стисливості неоднорідної рідини при прямуванні системи до стану рівноваги [120, 121]. Максимальне значення  $\tau_{\max}$  відповідає не рівню з критичною густиною ( $z = 0$ ), а висотам  $z \sim \Delta T^{\beta\delta} \geq 0$  і т.ін.

Універсальність поведінки певних класів систем різної природи поблизу точок фазового переходу II роду може надати можливість застосувати виявлені особливості поведінки неоднорідних систем у зовнішньому полі [51, 104, 117–121] до якісно інших систем, таких, як магнетики, сегнетоелектрики та ін. в неоднорідних магнетних та електричних полях поблизу точок Кюрі та Нееля, де проведення подібних експериментів дуже ускладнене.

Виявлені особливості поведінки неоднорідних систем знайдуть своє застосування і при аналізі сучасних експериментальних даних [23–26], одержаних при дослідженні критичних явищ у рідинах в умовах мікрогравітації космічного польоту.

У теоретичному плані ці особливості можна використати для розширення сучасних теорій критичних явищ для суттєво неоднорідних систем у зовнішніх неоднорідних полях.

- 
- [1] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика* (Наука, Москва, 1976).
- [2] А. З. Пагашинский, В. Л. Покровский, *Флюктуационная теория фазовых переходов* (Наука, Москва, 1982).
- [3] М. Фишер, *Природа критического состояния* (Мир, Москва, 1968).
- [4] Г. Стенли, *Фазовые переходы и критические явления* (Мир, Москва, 1973).
- [5] К. Вильсон, Дж. Когут, *Ренормализационная группа и  $\epsilon$ -разложение. Новости фундаментальной физики, вып. 5* (Мир, Москва, 1975).
- [6] Л. Каданов, *Критические явления, капельная модель, гипотеза универсальности и скейлинг. Квантовая теория поля и физика фазовых переходов* (Мир, Москва, 1975).
- [7] Ш. Ма, *Современная теория критических явлений* (Мир, Москва, 1980).
- [8] Я. Г. Синай, *Фазовые переходы: точные результаты* (Научно-издательский центр, Москва, 1980).
- [9] И. Р. Юхновский, *Фазовые переходы второго рода. Метод коллективных переменных* (Наукова думка, Киев, 1985).
- [10] М. А. Анисимов, *Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах* (Наука, Москва, 1987).
- [11] М. McHugh, V. Krukoni, *Supercritical Fluid Extraction* (Butterworth-Heinemann, 1994).
- [12] А. Р. Базаев, А. Э. Рамазанова, в *Труды ИПГ Даг. ФАН СССР, Геотермия. Геологические и теплофизические задачи* (Махачкала, 1992), с. 113.
- [13] И. М. Абдулагатов, У. Б. Магомедов, в *Международная конференция по проблемам газоконденсатных месторождений: Труды* (Краснодар, 1990), с. 230.
- [14] А. Н. Степанов, В. А. Мирская, И. К. Карпов, в *Тез. докл. Моделирование критических явлений в нефтегазоносных бассейнах. Фазовые переходы и критические явления в конденсированных средах. Международная конференция, Махачкала, Республика Дагестан, 1998*, с. 161.
- [15] Р. Смит, *Сверхкритическая флюидная хроматография* (Мир, Москва, 1991).
- [16] Г. Хакен, *Синергетика* (Мир, Москва, 1980).
- [17] Р. Гилмор, *Теория катастроф для ученых и инженеров. В 2-х т.* (Мир, Москва, 1984).
- [18] Дж. М. Т. Томпсон, *Неустойчивости и катастрофы в науке и технике* (Мир, Москва, 1985).
- [19] А. В. Чальый, *Неравновесные процессы в физике и биологии* (Наукова думка, Киев, 1997).
- [20] И. Д. Ван-дер-Ваальс, Ф. Констамм, *Курс термостатики. Т. 2* (ОНТИ, Москва, 1936).
- [21] А. З. Голик, Ю. И. Шиманский в сб.: *Уравнение состояния газов и жидкостей. К 100-летию уравнения Ван-дер-Ваальса* (Наука, Москва, 1975), с. 189.
- [22] В. С. Земсков, И. Л. Шульгина, А. Н. Титков, Физ.

- тверд. тела. Вып. 4, 987 (1989).
- [23] D. Beysens, J. Straub, D. J. Turner, in *Fluid Sciences and Materials in Space*, edited by H. U. Walter (Springer Verlag, Berlin, 1987), p. 222.
- [24] H. Klein, K. Wanders, *Naturwissenschaften* **73**, 374 (1986).
- [25] K. Nitsche, J. Straub, in *Proceedings of the Norderney Symposium on Scientific Results of the German Space-lab Mission D1* (Norderney, Germany, 1986), p. 188.
- [26] D. A. Beysens, Y. Garrabos, *Physica A* **281**, 361 (2000).
- [27] О. Т. Шиманська, Укр. фіз. журн. **3**, 542 (1958).
- [28] А. З. Голик, Е. Т. Шиманская, Ю. И. Шиманский, в сб. *Критические явления и флуктуации в растворах* (Из-во АН СССР, Москва, 1960), с. 171.
- [29] Е. Т. Шиманская, Ю. И. Шиманский, *Критическое состояние чистых веществ* (Изд-во Киев. ун-та, Киев, 1961).
- [30] О. Т. Шиманська, Укр. фіз. журн. **5**, 549 (1960).
- [31] H. B. Palmer, *J. Chem. Phys.* **22**, 625 (1954).
- [32] K. Traube, in *VDI-Forschungsheft 487. Beilage zu "Forschung auf dem Gebiete des ingenieur wessens"* (Ausgabe B. Band, 1961), p. 1.
- [33] H. L. Lorenzen, *Acta Chem. Scandinavica* **7**, 1335 (1953).
- [34] E. Schmidt, W. Thomas, *Forsch. Geb. Ingen.* **20**, 161 (1954).
- [35] А. В. Воронель, М. Ш. Гитерман, *Журн. эксп. теор. физ.* **39**, 1162 (1960).
- [36] А. В. Воронель, М. Ш. Гитерман, *Журн. эксп. теор. физ.* **48**, 1433 (1965).
- [37] М. Ш. Гитерман, М. Ш. Малышенко *Журн. эксп. теор. физ.* **53**, 2079 (1967).
- [38] С. П. Малышенко, В. Н. Мике, *Теплофиз. выс. темп.* **12**, 735 (1974).
- [39] M. R. Moldover, J. V. Sengers, R. W. Gammon, R. J. Hocken, *Rev. Mod. Phys.* **51**, 79 (1979).
- [40] А. З. Голик, А. Д. Алехин, И. П. Крупский, А. В. Чалый, Ю. И. Шиманский, *Укр. физ. журн.* **14**, 472 (1969).
- [41] А. Д. Алехин, А. З. Голик, Н. П. Крупский, в сб. *Современные проблемы физической химии. Т. 5* (МГУ, Москва, 1970), с. 372.
- [42] Ю. И. Шиманский, *Исследование квазистатистических превращений однокомпонентных и бинарных систем вблизи критической точки жидкость-пар и квазистатистических переходов жидкость-пар в индивидуальных веществах и растворах. Диссертация докт. физ.-мат. наук* (Киев, 1968).
- [43] А. В. Чалый, *Особенности термодинамических и корреляционных свойств неоднородной жидкости вблизи критической точки. Диссертация докт. физ.-мат. наук* (Ленинград, 1978).
- [44] А. Д. Алехин, Ю. И. Шиманский, *Укр. физ. журн.* **14**, 1506 (1969).
- [45] А. Д. Алехин, Ю. И. Шиманский, *Укр. физ. журн.* **25**, 989 (1980).
- [46] Ю. П. Красный, Ю. П. Шиманский, *Укр. физ. журн.* **14**, 257 (1969).
- [47] Н. П. Крупский, А. З. Голик, *Укр. физ. журн.* **15**, 162 (1971).
- [48] Н. П. Крупский, А. В. Чалый, Ю. И. Шиманский, *Инж. физ. журн.* **21**, 438 (1971).
- [49] А. В. Чалый, А. Д. Алехин, *Журн. эксп. теор. физ.* **59**, 337 (1970).
- [50] Л. М. Артюховская, Е. Т. Шиманская, Ю. И. Шиманский, *Журн. эксп. теор. физ.* **59**, 688 (1970).
- [51] А. Д. Алехин, Н. П. Крупский, А. В. Чалый, *Журн. эксп. теор. физ.* **63**, 1417 (1972).
- [52] Н. П. Крупский, Ю. И. Шиманский, *Журн. эксп. теор. физ.* **62**, 1062 (1972).
- [53] В. Н. Бугаев, Н. П. Крупский, А. В. Чалый, *Опт. спектроскоп.* **49**, 336 (1980).
- [54] P. Schofield, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 606 (1969).
- [55] B. D. Josephson, *J. Phys.* **2**, 1113 (1969).
- [56] P. Schofield, J. D. Lister, J. T. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 1098 (1969).
- [57] M. Barmatz, P. C. Hugenberg, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 1225 (1982).
- [58] G. Flossmann, R. Folk, G. Moser, *Phys. Rev. E.* **57**, 683 (1998); **57**, 705 (1998); **60**, 12 (1999).
- [59] J. N. Sengers, J. M. J. van Leeuwen, *J. Phys. Chem.* **88**, 6479 (1984).
- [60] J. N. Sengers, J. M. J. van Leeuwen, *Int. J. Thermophys.* **6**, 545 (1985).
- [61] J. M. J. van Leeuwen, J. N. Sengers, *Physica A* **132**, 207 (1985).
- [62] J. W. Cahn, J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.* **28**, 258 (1958).
- [63] Е. Л. Лакоза, В. М. Сысоев, А. В. Чалый, *Журн. эксп. теор. физ.* **62**, 605 (1973).
- [64] Е. Л. Лакоза, А. В. Чалый, *Опт. спектроскоп.* **37**, 44 (1973).
- [65] В. М. Сысоев, А. В. Чалый, *Теор. мат. физ.* **18**, 410 (1974).
- [66] И. А. Фахретдинов, А. В. Чалый, *Журн. физ. хим.* **50**, 2199 (1976).
- [67] О. М. Васильев, О. В. Чалый, *Вісн. Київ. ун-ту., сер. фіз. вип. 1*, 435 (2000).
- [68] А. В. Чалый, Л. Н. Черненко, *Сб.: Физика жидкого состояния вып. 3* (1975).
- [69] А. В. Чалый, Л. Н. Черненко, *Теор. мат. физ.* **22**, 135 (1975).
- [70] А. В. Чалый, Л. Н. Черненко, *Изв. вузов, физика вып. 3*, 31 (1981).
- [71] А. Д. Алехин, *Изв. вузов, физика вып. 3*, 134 (1981).
- [72] Л. М. Артюховская, Е. Т. Шиманская, Ю. И. Шиманский, *Журн. эксп. теор. физ.* **59**, 688 (1970).
- [73] Л. М. Артюховская, Е. Т. Шиманская, Ю. И. Шиманский, *Журн. эксп. теор. физ.* **68**, 2159 (1972).
- [74] Л. М. Артюховская, Е. Т. Шиманская, Ю. И. Шиманский, *Журн. эксп. теор. физ.* **64**, 1679 (1973).
- [75] Л. М. Артюховская, *Исследование поведения некоторых термодинамических функций индивидуальных веществ вблизи критической точки жидкость-пар на основе измерений гравитационного эффекта. Диссертация канд. физ.-мат. наук* (Киев, 1973).
- [76] А. Д. Алехин, *Изв. вузов, физика вып. 4*, 39 (1983).
- [77] А. Д. Алехин, А. З. Голик, Н. П. Крупский, А. В. Чалый, Ю. И. Шиманский, *Сб.: Физика жидкого состояния №1*, 65 (1973).
- [78] А. Д. Алехин, Н. П. Крупский, *Сб.: Физика жидкого состояния вып. 3*, 48 (1975).
- [79] А. Д. Алехин, *Опт. спектроскоп.* **47**, 788 (1979).
- [80] А. Д. Алехин, Н. П. Крупский, Ю. И. Шиманский, *Сб.: Физика жидкого состояния вып. 4*, 70 (1976).

- [81] А. Д. Алехин, Укр. физ. журн. **26**, 1817 (1981).
- [82] А. Д. Алехин, В. Н. Будник, Сб.: Физика жидкого состояния вып. 16, 94 (1988).
- [83] А. Д. Алехин, Изв. вузов, физика вып. 1, 78 (1986).
- [84] О. Д. Альохін, Є. Г. Рудніков, К. Ю. Телеховський, Вісн. Київ. ун-ту, Сер. фіз. вип. 1, 15 (2000).
- [85] Л. А. Булавин, Ю. И. Останевич, А. П. Симкина, Укр. физ. журн. **15**, 91 (1971).
- [86] Л. А. Булавин, В. В. Литвиненко, Ю. И. Шиманский и др., Вест. Киев. ун-та., сер. физ. №27, 23 (1986).
- [87] Л. А. Булавин, Ю. Б. Мельниченко, Ю. И. Шиманский, Сб.: Физика жидкого состояния вып. 10, 136 (1982).
- [88] Л. А. Булавин, Ю. Б. Мельниченко, Ю. И. Шиманский, Вест. Киев. ун-та., сер. физ. № 26, 41 (1985).
- [89] Л. А. Булавин, Ю. Б. Мельниченко, Журн. эксп. теор. физ. **81**, 910 (1985).
- [90] М. А. Анисимов, В. А. Рабинович, В. В. Сычев, *Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ* (Энергоиздат, Москва, 1990).
- [91] I. W. Smith, M. Giglio, G. V. Benedek, Phys. Rev. Lett. **27**, 1556 (1971).
- [92] Joseph H. Lunacek, David S. Cannell, Phys. Rev. Lett. **27**, 841 (1971).
- [93] А. Д. Алехин, Журн. эксп. теор. физ. **72**, 1880 (1977).
- [94] А. Д. Алехин, Опт. спектроскоп. **44**, 673 (1978).
- [95] А. Д. Алехин, Сб.: Физика жидкого состояния вып. 9, 19 (1978).
- [96] М. Фишер, *Природа критического состояния* (Мир, Москва, 1968).
- [97] M. E. Fisher, J. Math. Phys. **5**, 944 (1964).
- [98] О. Д. Альохін, Є. Г. Рудніков, Укр. фіз. журн. **47**, 745 (2002).
- [99] А. Д. Алехин, Ю. И. Шиманский, Изв. вузов, физика вып. 11, 82 (1976).
- [100] А. Д. Алехин, А. В. Цебенко, Ю. И. Шиманский, Сб.: Физика жидкого состояния вып. 7, 97 (1979).
- [101] А. Д. Алехин, Ю. И. Шиманский, Инж. физ. журн. **39**, 1084 (1980).
- [102] А. Д. Алехин, Н. П. Крупский, Письма журн. эксп. теор. физ. **14**, 581 (1971).
- [103] Л. А. Булавин, Ю. И. Шиманский, Изв. вузов, физика № 4, 57 (1982).
- [104] А. Д. Алехин, *Критические явления жидкость-пар в гравитационном поле. Диссертация докт. физ.-мат. наук* (Киев, 1994).
- [105] А. Д. Алехин, Укр. физ. журн. **28**, 1261 (1983).
- [106] А. Д. Алехин, Изв. вузов, физика № 7, 104 (1985).
- [107] Л. М. Артюховская, Е. Т. Шиманская, Ю. И. Шиманский, Укр. физ. журн. **15**, 1974 (1981).
- [108] А. Д. Алехин, Укр. физ. журн. **33**, 152 (1988).
- [109] О. Д. Альохін, Л. А. Булавин, Є. Г. Рудніков, Укр. физ. журн. **41**, 1059 (1996).
- [110] Л. М. Артюховская, Е. Т. Шиманская, Ю. И. Шиманский, Укр. физ. журн. **15**, 1974 (1981).
- [111] А. Т. Берестов, М. Ш. Гитерман, С. П. Малышенко, Ротапринт ВНИИФТРИ Т12419, 6/VIII-68, 1968.
- [112] Л. А. Булавин, Ю. М. Останевич, А. П. Симкина, препринт ОИЯИ, Р.-14-4830, Дубна (1969).
- [113] Л. А. Булавин, А. П. Симкина, А. В. Чалый, Ю. И. Шиманский, Изв. вузов, физика вып. 12, 93 (1976).
- [114] А. Д. Алехин, Сб.: Физика жидкого состояния вып. 10, 12 (1982).
- [115] О. Д. Альохін, Б. Ж. Абдикаримов, Є. Г. Рудніков, Укр. фіз. журн. **45**, 1181 (2000).
- [116] А. Д. Алехин, Изв. вузов, физика вып. 3, 103 (1983).
- [117] О. Д. Альохін, Є. Г. Рудніков, Укр. физ. журн. **40**, 941 (1995).
- [118] А. Д. Алехин, Укр. физ. журн. **31**, 720 (1986).
- [119] А. Д. Алехин, Б. Ж. Абдикаримов, Л. А. Булавин, Укр. физ. журн. **36**, 387 (1991).
- [120] О. Д. Альохін, Д. І. Малярєнко, Вісн. Київ. ун-ту, сер. фіз. вип. 2, 184 (1996).
- [121] О. Д. Альохін, Д. І. Малярєнко, Ю. Л. Остапчук, Укр. физ. журн. **42**, 314 (1997).

## EFFECT OF GRAVITY IN HIGH-TEMPERATURE LIQUIDS NEAR THE CRITICAL POINT

A. D. Alekhin, E. G. Rudnikov  
*Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics,  
 2 Glushkov Pr, Kyiv, UA-03022, Ukraine*

Experimental and theoretical investigations of spatially inhomogeneous systems under gravity near the critical point have been reviewed in the work. The main attention has been concentrated on the liquid systems with high critical temperatures, in which the phenomenon of gravitational effect is the most highly expressed. The presence of gravity effect gives a possibility for a complex study of different thermodynamic and correlation characteristics for inhomogeneous system in one experiment in a wide range of the thermodynamic parameters (including the critical point); as well as to build the scale equations of state of substance.

Special attention in the work has been paid to different experimental methods for establishing the change of the value of inhomogeneous molecular field in the substance near the critical point. It has been concluded that this change of the inhomogeneous molecular field is caused by the action of the field of the Earth's gravity and it can considerably exceed the gravitational field variable.