

СИНГУЛЯРНІСТЬ ДІАМЕТРА БІНОДАЛІ В ТЕРМІНАХ ЕНТРОПІЯ–ТЕМПЕРАТУРА ДЛЯ АТОМАРНИХ ТА МОЛЕКУЛЯРНИХ РІДИН

Л.А. БУЛАВІН,¹ В.Л. КУЛІНСЬКИЙ,² М.П. МАЛОМУЖ²

¹Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
(Просп. Академіка Глушкова, 6, Київ 03022; e-mail: bulavin@uni.kiev.ua)

²Одеський національний університет ім. І.І. Мечнікова
(Вул. Дворянська 2, Одеса 65026; e-mail: kulinskij@onu.edu.ua)

УДК 532.536
©2010

У роботі досліджено поведінку діаметра кривої співіснування атомарних та молекулярних рідин в термінах ентропія–температура у околі критичної точки. Завдяки виділенню регулярної частини виявлено наявність $|\tau|^{2\beta}$ аномалії у температурній залежності діаметра кривої співіснування в термінах ентропія–температура.

1. Вступ

Асиметрія кривої співіснування фаз є характерною властивістю реальних систем, в яких порушено симетрію частинка–дірка. Така симетрія притаманна ґратковим моделям типу моделі Ізінга завдяки відсутності ефекту виключеного об'єму, що пов'язаний із власними розмірами частинок. Характеристикою такої асиметрії може слугувати рівнозважена сума значень будь-якої фізичної величини, що розрізняє співіснуючі фазові стани. Для співіснуючих рідини та пари маємо

$$\varphi_d = \frac{\varphi_l + \varphi_g}{2}, \quad (1)$$

де $\varphi_l - \varphi_g$ і є параметром порядку для даної системи. Зрозуміло, що за відсутності симетрії частинка–дірка адекватною примітивною величиною є густина або кількість частинок в одиниці об'єму. Саме для діаметра кривої співіснування густина–температура виконується класичний закон прямолінійного діаметра [1]:

$$n_d = \frac{\tilde{n}_l + \tilde{n}_g}{2} = 1 + A\tau, \quad \tau = \frac{T - T_c}{T_c} < 0, \quad (2)$$

де $\tilde{n}_i = n_i/n_c$, $i = l, g$, n_l, n_g , відповідно, густини рідкої і газової фаз, які зведені до критичної густини n_c . Зауважимо, що цей закон є наближенням, разом з тим він виконується практично в усьому інтервалі температур від потрійної до критичної точки за

винятком околу критичної точки, де наявність аномальних флуктуацій густини приводить до появи в (2) неаналітичних внесків [2]. Ці внески задаються відповідними внесками в гамільтоніан системи, що порушують ізінгову симетрію гамільтоніана відносно перетворення $h \rightarrow -h$, $\varphi \rightarrow -\varphi$, де h – поле, що спряжене параметру порядку φ . Питання структури сингулярності діаметра параметру порядку має давню історію, але в останні роки ця проблема знову набула актуальності завдяки роботам М. Фішера та інших авторів [3–6]. Тривалий час вважалося, що асимптотика діаметра кривої співіснування має таку структуру:

$$n_d = D_{1-\alpha} |\tau|^{1-\alpha} + D_1 |\tau| + \dots \quad (3)$$

Тому апроксимацію експериментальних даних також за допомогою виразу (3) проводили з метою встановлення саме такої сингулярності [7–9]. Ренормгруповий аналіз підтвердив факт сингулярної поведінки діаметра бінодалі (3) і пов'язав її з наявністю у гамільтоніані доданків непарного порядку φ $(\nabla\varphi)^2 \varphi^5$ [10]. У роботі [10] було показано, що разом з відомою “ $1 - \alpha$ ”-сингулярністю існує ще одна сингулярність. Разом з тим, з огляду на погану збіжність ε -розкладу, обчислити в явному вигляді відповідний показник не вдалося. Слід також зазначити, що раніше у роботах [2, 11] було показано, що сингулярність діаметра кривої співіснування може бути сильнішою, ніж (3), а саме:

$$n_d = D_{2\beta} |\tau|^{2\beta} + D_{1-\alpha} |\tau|^{1-\alpha} + D_1 |\tau| + \dots \quad (4)$$

Характерні значення амплітуд $D_{1-\alpha}$ і $D_{2\beta}$ та їх залежність від параметрів міжчастинкової взаємодії і досі обговорюється [12, 13]. У роботі [14] на основі канонічного підходу [15] показано, що знаки амплітуд при першому та другому доданках (4) є протилежними. У канонічних змінних їх відношення є універсальним. Це відповідає результатам, отриманим

при апроксимації експериментальних даних [16]. Саме ця особливість приводить до того, що величина сингулярності діаметра кривої співіснування в термінах густини–температура для більшості молекулярних рідин досить незначна. Власне саме ця обставина не дозволила раніше однозначно вирішити питання про наявність в (4) більш сингулярного внеску $|\tau|^{2\beta}$. Зрозуміло, що залежно від величини амплітуд в (4) сингулярність може бути слабко вираженою завдяки компенсації доданків різних знаків. Тому отримання апріорних оцінок для амплітуд є важливим з точки зору коректності процедури обробки експериментальних даних. До того ж, величина амплітуд сингулярних внесків залежить від вибору параметра порядку.

Метою роботи є дослідження структури сингулярності діаметра кривої співіснування в термінах густини і ентропії як найбільш природних параметрів порядку для переходу рідина–пара. На основі канонічного підходу [14] покажемо, що завдяки виділенню регулярних внесків, які можна визначити при аналізі поведінки в області, далекої від критичної точки, наявність внеску $|\tau|^{2\beta}$ в сингулярності діаметра кривої співіснування стає очевидною завдяки різним знакам амплітуд відповідних сингулярних внесків.

2. Асиметрія бінодалі і сингулярність діаметра в рамках канонічного підходу

Згідно з [2] виникнення більш сингулярного внеску з показником 2β пов'язано з повною P – μ – T симетрією скейлінгового рівняння стану:

$$\Phi = |A_2|^{2-\alpha} f_s \left(\frac{A_1}{A_2^{\beta+\gamma}} \right) + \dots, \quad (5)$$

де поля Φ , A_1 , A_2 є функціями фізичних полів тиску P , хімічного потенціалу μ та температури T . Саме така форма рівняння стану природно виникає в рамках підходу, заснованого на канонічній формі флуктуаційного гамільтоніана [14, 15, 17]. Суть цього підходу полягає в такому. Ефекти асиметрії кривої співіснування безпосередньо пов'язані із асиметрією мікроскопічного гамільтоніана як функціонала густини. Дійсно, опис рівнянь стану рідини в термінах густини молекул за наявності ефектів власного об'єму порушує симетрію частинка–дірка, що є характерною для моделі Ізінга. З огляду на теорію катастроф [18], асиметричні доданки гамільтоніана можуть бути усунені завдяки нелінійному перетворенню поля параметра

порядку:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \eta(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \Gamma_2 \eta(\mathbf{r})^2 + \dots \quad (6)$$

Тут $\varphi(\mathbf{r})$ – лабораторний параметр порядку, наприклад, густина, $\eta(\mathbf{r})$ – канонічний параметр порядку, в термінах якого гамільтоніан має форму функціонала Гінзбурга–Ландау:

$$\mathcal{H}_{LG}[\eta(\mathbf{r})] = \int \left(A_1 \eta(\mathbf{r}) + \frac{A_2}{2} \eta^2(\mathbf{r}) + \frac{A_4}{4} \eta^4(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} (\nabla \eta(\mathbf{r}))^2 \right) dV. \quad (7)$$

Середнє значення канонічного параметра порядку $\langle \eta \rangle$ згідно з [19] таке:

$$\langle \eta \rangle = - \left. \frac{\partial \Phi}{\partial A_1} \right|_{A_1=0} = \pm |\tilde{\tau}|^\beta g_s(0) + \dots,$$

$$\tilde{\tau} = A_2|_{A_1=0} = a t + o(t), \quad (8)$$

де $g_s(x) = f'_s(x)$. Функція $f_s(x)$ задовольняє умову симетричності $f_s(x) = f_s(-x)$, що еквівалентно відтворенню симетрії рівняння стану.

Оскільки η є симетричним параметром порядку, то для прямолінійного діаметра бінодалі $\varphi^{(d)}$ в термінах канонічного параметра порядку маємо [14]:

$$\varphi^{(d)} = -\frac{1}{2} \tilde{\Gamma}_2 [g_s^2(0) |\tilde{\tau}|^{2\beta} + l_s(0) |\tilde{\tau}|^{1-\alpha}] + \dots, \quad (9)$$

де $\tilde{\Gamma}_2$ визначається як

$$\tilde{\Gamma}_2 = \Gamma_2|_{A_1=0}. \quad (10)$$

У реальних експериментах існує не канонічна температура $\tilde{\tau}$, а реальна температурна змінна τ . Тому для експериментального аналізу сингулярності діаметра отримаємо

$$\varphi^{(d)} = -\frac{1}{2} \tilde{\Gamma}_2 [g_s^2(0) a^{2\beta} |\tau|^{2\beta} + l_s(0) a^{1-\alpha} |\tau|^{1-\alpha}] + \dots \quad (11)$$

Таким чином, амплітуди D_i , які визначають в результаті апроксимації експериментальних даних за допомогою формули (4), даємо такими виразами:

$$D_{1-\alpha} = -\frac{1}{2} \tilde{\Gamma}_2 a^{1-\alpha} l_s(0), \quad D_{2\beta} = -\frac{1}{2} \tilde{\Gamma}_2 a^{2\beta} g_s^2(0). \quad (12)$$

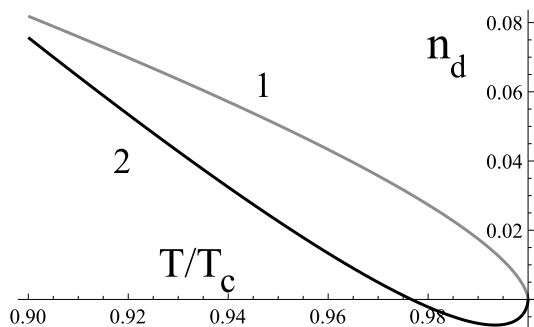


Рис. 1. Можливі сценарії температурної поведінки діаметра кривої співіснування в термінах густина–температура. Сценарій 1: $-D_1 \approx D_{1-\alpha} < 0, D_{2\beta} > 0$; сценарій 2: $D_1 \approx D_{1-\alpha} > 0, D_{2\beta} < 0$

і вони є одночасно ненульовими, якщо $\tilde{\Gamma}_2 \neq 0$. Крім того, оскільки $l_s(0) < 0$, то вказані амплітуди мають протилежні знаки, а їх відношення

$$\frac{D_{2\beta}}{D_{1-\alpha}} = a^{2\beta+\alpha-1} \frac{g_s^2(0)}{l_s(0)} < 0 \quad (13)$$

слабо залежить від типу речовини, який визначається коефіцієнтом a . Таким чином, сингулярні внески в діаметр кривої співіснування в термінах густина–температура мають однакову природу, а тому і повинні розглядатися одночасно. Параметр Γ_2 визначається асиметричною частиною мікроскопічного гамільтоніана і може бути пов'язаний із характеристиками міжчастинкової взаємодії [14].

Слід зазначити, що саме флуктуаційна природа сингулярності діаметра кривої співіснування в термінах густина–температура зумовлює антикореляцію знаків амплітуд $D_{1-\alpha}$ і $D_{2\beta}$ та наближену інваріантність їх відношення. Зазначимо, що в рамках наближення середнього поля аналіз багатьох рівнянь стану, проведений у роботі [13] в рамках підходу, запропонованого у [4, 6, 20], також виявляє таку антикореляцію знаків. Однак слід зазначити, що в такому підході автори розглядають не амплітуди $D_i, i = 2\beta, 1-\alpha$, а їх середньопольові аналоги, які формують коефіцієнт класичного лінійного внеску в діаметр густини $\sim |\tau|$. Такий підхід заснований на тому, що в наближенні середнього поля внески $\sim |\tau|^{2\beta}$ та $\sim |\tau|^{1-\alpha}$ вироджуються у лінійний закон. Як зазначено авторами [13], немає ніяких априорних співвідношень між визначеними таким чином середньопольовими значеннями та реальними флуктуаційними. Тому відношення вказаних амплітуд у роботі [13] не виявляє якоїсь регулярності, подібної до знайденої вище.

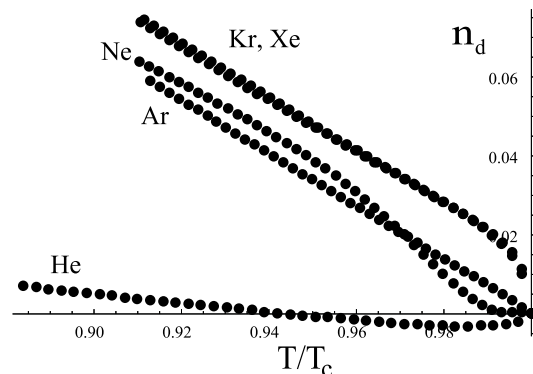


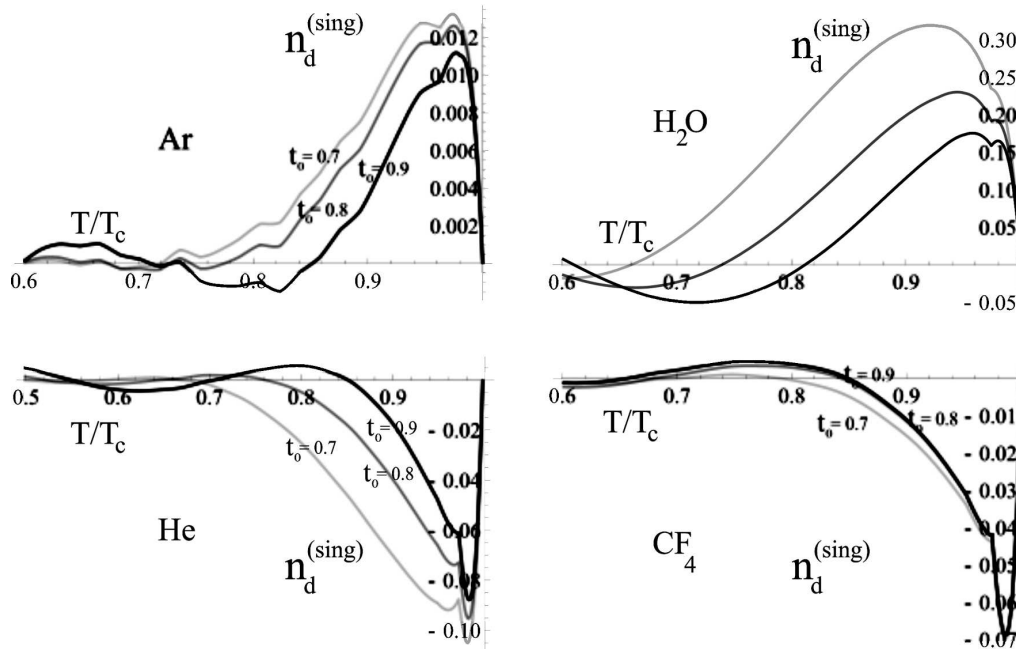
Рис. 2. Температурна залежність діаметра кривої співіснування в термінах густина–температура для різних благородних газів за даними [22]

3. Можливі сценарії температурної поведінки діаметра

Температурна поведінка кривої співіснування діаметра густини (4) суттєво залежить від співвідношення між амплітудами D_i відповідних внесків. Зрозуміло, що $D_1 > 0$. До того ж значення нахилу класичного закону прямолінійного діаметра визначається критичною температурою та температурою Бойля [21]. Оскільки сингулярність $|\tau|^{2\beta}$ є найбільш сильною, немонотонна поведінка діаметра у флуктуаційній області має місце, якщо $D_\alpha > 0, D_{2\beta} < 0$. Для того, щоб така поведінка чітко проявлялась, амплітуди сингулярних внесків повинні задовольняти умову $|D_{1-\alpha}/D_{2\beta}| \lesssim 1$ (див. рис. 1). Якщо ж $D_{2\beta} > 0$, то така сингулярність може маскуватися іншими двома внесками за умови $D_{1-\alpha} < 0, D_1 \approx |D_{1-\alpha}|$, якщо $|D_{2\beta}/|D_{1-\alpha}| \ll 1$. Тому питання обчислення амплітуд діаметра параметра порядку є важливим з точки зору коректності обробки експериментальних даних.

4. Процедура виділення регулярної частини діаметра

Зрозуміло, що випадки $D_{2\beta} > 0$ та $D_{2\beta} < 0$ повинні відповідати різним фізичним ситуаціям. Це наочно видно при порівнянні діаметрів кривих співіснування таких рідин, як гелій та неон з аргоном, криптоном та ксеноном (див. рис. 2). Як бачимо, для легких квантових рідин типу гелію (He) та неону (Ne) має місце випадок $D_{2\beta} < 0$. Для важких (класичних) Ar, Kr, Xe маємо $D_{2\beta} > 0$. Також зрозуміло, що значення амплітуд $D_{2\beta}$ і $D_{1-\alpha}$ збігаються для рідин, які належать до одного класу універсальності. Як показано в [14], амплітуди $D_{2\beta}$ і $D_{1-\alpha}$ повинні мати різні знаки.

Рис. 3. Температурна залежність $n_d^{(\text{sing})}(t, t_0)$ при різних значеннях параметра t_0 для ряду атомарних та молекулярних рідин

Тому флуктуаційна частина діаметра має немонотонну температурну залежність. Для того, аби виділити флуктуаційну частину в n_d , слід відокремити регулярний внесок

$$n_d^{(\text{sing})} = n_d - n_d^{(\text{reg})},$$

де регулярну частину

$$n_d^{(\text{reg})}(t, t_0) = \sum_{k=1}^N a_k(t_0) (1-t)^k$$

можна визначити за поведінкою діаметра n_d в температурному інтервалі $t < t_0 < 1$, далекому від критичної точки ($0,7 \leq t_0 \leq 0,9$). З наближенням до флуктуаційної області відхилення від регулярної залежності завдяки флуктуаційним ефектам зростають. Результати такого відхилення вказано на рис. 3. Сингулярна частина впливає на регулярну поведінку тільки у флуктуаційній області. Зрозуміло, що залежність $n_d^{(\text{sing})}$, яка визначена варіантами на рис. 3, *a* і *b* відповідає випадку $D_{2\beta} > 0, D_{1-\alpha} < 0$ (сценарій 1). Тоді, коли поведінка, яка визначена варіантами, наведеними на рис. 3, *c* і *d*, має місце, якщо $D_{2\beta} < 0, D_{1-\alpha} > 0$ (сценарій 2).

Після визначення величини $n_d^{(\text{sing})}(t, t_0)$ при даному t_0 проведено обробку даних за формулою (4), в якій критичні показники вибирали фіксованими:

$\alpha = 0,11, \beta = 1/3$, а коефіцієнти $D_i, i = 1, 1 - \alpha, 2\beta$ слугували підгоночними параметрами. Відношення $D_{2\beta}/D_{1-\alpha}$ є функцією флуктуаційного інтервалу $0,07 < 1 - t_0 < 0,3$, який відповідає характерним значенням параметра Гінзбурга для молекулярних рідин. Отримані результати (див. рис. 4) свідчать про те, що значення цього відношення дійсно слабо залежить від рідини. На підтвердження цього твердження наведемо результати обчислення величини $D_{2\beta}/D_{1-\alpha}$ для іонно-електронних рідин Cs та Rb, де асиметрія бінодалі більша, ніж у випадку молекулярних рідин. Структуру сингулярності діаметра кривої співіснування для цих систем досліджували в роботах [23]. Зокрема, порівняльний аналіз результатів обробки даних за допомогою виразів (3) і (4) привів до висновку про те, що $|D_{2\beta}/D_{1-\alpha}| \lesssim 1/30$ [23]. Однак той факт, що дані [23] відносяться до досить широкого температурного інтервалу $10^{-3} \lesssim |\tau| \lesssim 10^{-1}$ змушує враховувати внесок регулярної частини $n_d^{(\text{reg})}$. Процедура виділення регулярної частини діаметра суттєво змінює цей результат, який становить $D_{2\beta}/D_{1-\alpha} \approx -0,34$ (див. рис. 5), і корелює з отриманим вище результатом для атомарних та молекулярних рідин.

Отриманий результат добре узгоджується також з висновком про те, що, незважаючи на різну природу мікроскопічної взаємодії в рідких металах та молекулярних рідинах, ці два типи речовин демонстру-

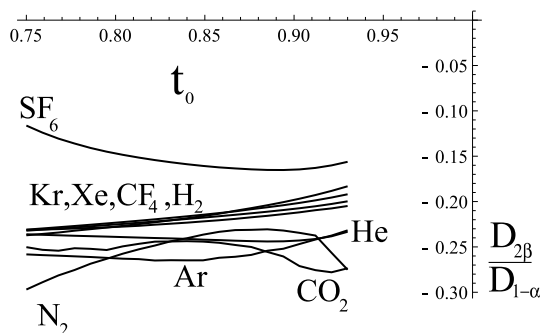


Рис. 4. Залежність відношення амплітуд $D_{2\beta}/D_{1-\alpha}$ від параметра t_0 для ряду атомарних та молекулярних рідин

ють однакову термодинамічну поведінку у критичній області рідина–пар і відносяться до одного класу узагальненої термодинамічної подібності [24]. Це зумовлено короткодієвим характером іон–іонної ефективної взаємодії і дозволяє розглядати лужні метали в рамках глобального ізоморфізму з ґратковим газом (моделлю Ізінга) [21, 25]. Зокрема, це дає пояснення факту, що бінодалі лужних металів, як і атомарних та молекулярних рідин з короткодієвою міжчастинковою взаємодією у нульовому наближенні, добре описується глобальним кубічним законом [26]:

$$n_{liq} - n_{gas} = B_0 |\tau|^\beta, \quad \beta \approx 0,33.$$

5. Діаметр бінодалі в термінах ентропія–температура

Діаметр кривої співіснування в термінах ентропія–температура визначимо способом, подібним до (1):

$$S_d = \frac{S_l + S_g}{2} - S_c, \quad (14)$$

де $S_{l,g}$ – ентропії співіснуючих рідкої та газової фаз, S_c – значення у критичній точці. Як показано в роботі [27], S_d є більш інформативною характеристикою асиметрії фазової рівноваги, ніж діаметр кривої співіснування в термінах густина–температура. Дійсно, на відміну від випадку густини, температурна залежність S_d вздовж бінодалі не є монотонною, суттєво залежить від кількості ступенів вільності молекули та характеру оберտального руху молекул у рідкій фазі, оскільки саму ентропію подано у вигляді

$$S = S_c + S^{(id)} + S^{(ex)}, \quad (15)$$

де S_c – значення ентропії у критичній точці. Тут

$$S^{(id)} = c_v^{(id)} \ln \frac{T}{T_c} - \ln \frac{n}{n_c} \quad (16)$$

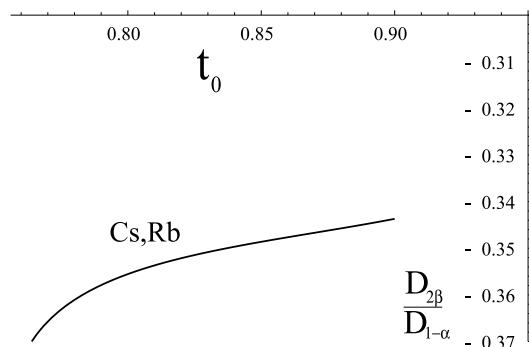


Рис. 5. Залежність відношення амплітуд $D_{2\beta}/D_{1-\alpha}$ від параметра t_0 для Cs і Rb

– частина ентропії, що відповідає ідеальному газу, $c_v^{(id)} = \frac{k}{2}$, k – кількість ступенів вільності молекули,

$$S^{(ex)} = c_v^{(ex)} \ln \frac{T}{T_c} + f(n) \quad (17)$$

є надлишковою частиною ентропії. Характер немонотонної поведінки діаметра визначається конкуренцією внесків ідеально-газової та надлишкової ентропії. Остання пов'язана з кореляційними ефектами міжчастинкової взаємодії. Загальну поведінку S_d для молекулярних та атомарних рідин проаналізовано нами в роботі [27]. У подальшому ми будемо аналізувати поведінку S_d у флуктуаційній області. Той факт, що саме діаметр у термінах ентропія–температура є більш інформативним впливає з того, що сингулярна поведінка діаметра в термінах густини, як відомо, пов'язана з флуктуаціями енергії, і, як наслідок, з сингулярністю питомої теплоємності c_v [19]. Оскільки саме ентропія безпосередньо пов'язана із теплоємністю, то аналіз діаметра бінодалі в термінах ентропія–температура дозволяє виділити додаткову сингулярність 2β поряд з відомою сингулярністю $1 - \alpha$, зумовленою внеском теплоємності.

Спочатку проаналізуємо поведінку S_d в рамках наближення середнього поля. У такому наближенні для густини маємо

$$\delta \tilde{n}_{l,g} = \pm b \sqrt{|\tau|} + a|\tau| + \dots \quad (18)$$

Розкладемо S_d за малим відхиленням густини у критичній точці і з (15) отримаємо

$$S_d = n_c \left. \frac{\partial S}{\partial n} \right|_c n_d + \frac{c_v^{(l)} + c_v^{(g)}}{2} \ln \frac{T}{T_c} + \frac{1}{4} \left. \frac{\partial^2 S}{\partial n^2} \right|_c (\delta n_l^2 + \delta n_g^2) + \dots \quad (19)$$

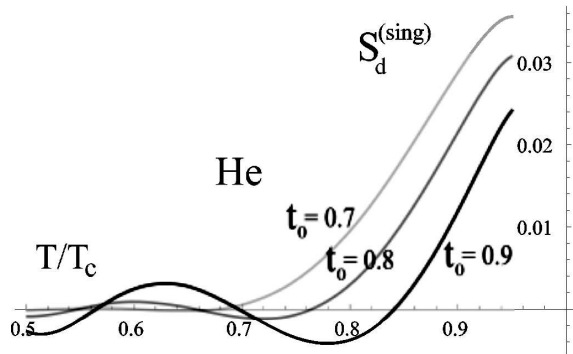


Рис. 6. Температурна поведінка $S_d^{(\text{sing})}(t, t_0)$ при різних значеннях параметра t_0 для He

Враховуючи термодинамічні співвідношення

$$\left. \frac{\partial S}{\partial n} \right|_c = - \frac{1}{n_c^2} \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_c < 0, \quad (20)$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial n^2} = \frac{2}{n^3} \frac{\partial p}{\partial T} - \frac{1}{n^2} \frac{\partial^2 p}{\partial T \partial n} \quad (21)$$

і нехтуючи доданками вищих ступенів за температурою, приходимо до виразу

$$S_d = - \left[\frac{1}{n_c} \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_c (a - b^2) + b^2 \frac{\partial^2 p}{\partial n \partial T} + \frac{c_v^{(l)} + c_v^{(g)}}{2} \right] |\tau| + o(|\tau|). \quad (22)$$

Коефіцієнти a, b визначаються рівнянням стану речовини. Зокрема, для рівняння Ван-дер-Ваальса $a = \frac{2}{5}$, $b = 2$ і $\frac{dS_d}{dT} = 0,6$, для рівняння Бертло $a = \frac{2}{5}$, $b = 2\sqrt{2}$ і $\frac{dS_d}{dT} = 1,35$.

У флуктуаційній області сингулярність S_d визначається відповідними сингулярними внесками теплоємності та густини. Оскільки $\left. \frac{\partial^2 p}{\partial n \partial T} \right|_c = 0$, з (22) маємо

$$S_d = S_{2\beta} |\tau|^{2\beta} + S_{1-\alpha} |\tau|^{1-\alpha} + \dots, \quad (23)$$

де

$$S_{2\beta} = \frac{1}{n_c} \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_c (B_{2\beta}^2 - D_{2\beta}),$$

$$S_{1-\alpha} = -A - D_{1-\alpha} \frac{1}{n_c} \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_c. \quad (24)$$

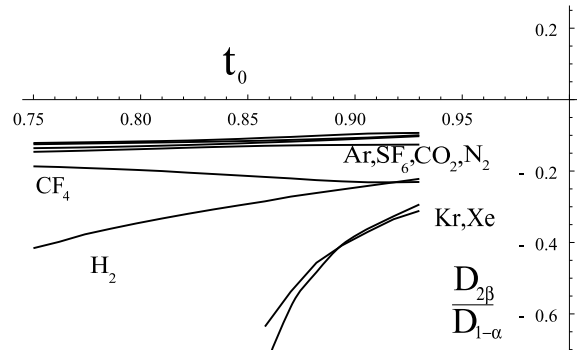


Рис. 7. Відношення амплітуд $D_{2\beta}/D_{1-\alpha}$, що визначено з аналізу сингулярної частини діаметра ентропії для ряду атомарних та молекулярних рідин

Коефіцієнти $A > 0$ та $B_{2\beta} > 0$ є критичними амплітудами теплоємності та густини:

$$c_v = A |\tau|^{-\alpha} + \dots, \quad \delta n_{l,g} = \pm B_{2\beta} |\tau|^\beta + \dots$$

Слід зазначити, що на відміну від випадку густини, коефіцієнт $S_{1-\alpha}$ для діаметра кривої співіснування в термінах ентропія–температура містить частину, що не пов'язана із асиметрією гамільтоніана і визначається виключно сингулярністю теплоємності. Із загального аналізу діаметра кривої співіснування в термінах густина–температура з попереднього розділу маємо, що для молекулярних рідин $|D_{2\beta}/D_{1-\alpha}| \approx 0,15-0,2$ (див. також [16]). Тому слід очікувати, що $S_{2\beta} > 0$ і $S_{1-\alpha} < 0$, та сингулярна частина діаметра у випадку ентропії повинна демонструвати поведінку, яка подібна до тої, що зображена на рис. 3, a, b навіть у тих випадках, коли $|D_{2\beta}| > |D_{1-\alpha}|$. Це дійсно має місце (див. рис. 6). Для того, аби виділити внесок лише сингулярності густини, слід провести аналіз величини

$$\tilde{S} = S - c_v \ln \frac{T}{T_c} + \ln \frac{n}{n_c}.$$

Результати обчислення відношення амплітуд даних з ентропії згідно з формулами (23),(24) наведено на рис. 7. Як видно, отримані значення знаходяться в інтервалі $|D_{2\beta}/D_{1-\alpha}| \approx 0,1-0,2$, що узгоджується з результатами аналізу даних для діаметра кривої співіснування в термінах густина–температура, які були наведені вище у розділі 2. Таким чином, отримані результати свідчать про наявність сингулярності $|\tau|^{2\beta}$ у діаметрі параметра порядку та корелюють з теоретичними висновками щодо амплітуд відповідних сингулярних внесків.

6. Заключення

У роботі розглянуто структуру сингулярності діаметра кривої співіснування в термінах густина–температура та ентропія–температура. Завдяки виділенню регулярних внесків, які визначаються за поведінкою діаметра у термодинамічній області, де флуктуаційні внески відсутні, виявлено наявність сингулярного внеску $|\tau|^{2\beta}$. В рамках канонічного формалізму показано, що відношення амплітуд при сингулярних внесках є універсальним у термінах температурної змінної, що спряжена до канонічного параметра порядку. Цей теоретичний висновок добре узгоджується із аналізом експериментальних даних про поведінку для густини, і для ентропії та кривої співіснування.

1. E.A. Guggenheim, J. Chem. Phys. **13**, 253 (1945).
2. J.J. Rehr and N.D. Mermin, Phys. Rev. A **8**, 472 (1973).
3. M.E. Fisher and G. Orkoulas, Phys. Rev. Lett. **85**, 696 (2000).
4. Y.C. Kim, M.E. Fisher, and G. Orkoulas, Phys. Rev. E **67**, 061506 (2003).
5. Y.C. Kim and M.E. Fisher, Phys. Rev. E **68**, 041506 (2003).
6. J. Wang and M.A. Anisimov, Phys. Rev. E **75**, 051107 (2007).
7. J. Weiner, K.H. Langley, and N.C. Ford, Phys. Rev. Lett. **32**, 879 (1974).
8. Д.Ю. Иванов, Л.А. Макаревич, О.Н. Соколова, Письма в ЖЭТФ **20**, 272 (1974).
9. Л.А. Булавин, Ю.И. Шиманский, Письма в ЖЭТФ **29**, 482 (1979).
10. J.F. Nicoll, Phys. Rev. A **24**, 2203 (1981).
11. R.B. Griffiths and J.C. Wheeler, Phys. Rev. A **2**, 1047 (1970).
12. C. Cerdeirina, M. Anisimov, and J. Sengers, Chem. Phys. Lett. **424**, 414 (2006).
13. V.C. Weiss and W. Schröer, J. Stat. Mech. **2008**, 04020 (2008).
14. V. Kulinskii and N. Malomuzh, Physica A **388**, 621 (2009).
15. V.L. Koulinskii and N. Malomuzh, Cond. Matter Phys. **9**, 29 (1997).
16. Y. Kim and M. Fisher, Chem. Phys. Lett. **414**, 185 (2005).
17. V.L. Kulinskii, J. Mol. Liq. **105**, 273 (2003).
18. В.И. Арнольд, А.Н. Варченко, С.М. Гусейн-Заде, *Особенности дифференцируемых отображений 1* (Наука, Москва, 1982).

19. А.З. Паташинский, В.Л. Покровский, *Флуктуационная теория критических явлений* (Наука, Москва, 1982).
20. M.A. Anisimov and J. Wang, Phys. Rev. Lett. **97**, 025703 (2006).
21. V.L. Kulinskii, J. Phys. Chem. B **114**, 2852 (2010).
22. *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69*, edited by P. Linstrom and W. Mallard (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2005).
23. S. Jünger, B. Knuth, and F. Hensel, Phys. Rev. Lett. **55**, 2160 (1985).
24. E.M. Apfelbaum and V.S. Vorob'ev, J. Phys. Chem. B **113**, 3521 (2009).
25. L.A. Bulavin and V.L. Kulinskii, J. Chem. Phys. **133**, 134101 (2010).
26. F. Hensel, J. Phys.: Condens. Matter **2**, Suppl. A 33 (1990).
27. L.A. Bulavin and V.L. Kulinskii, Ukr. J. Phys. **55**, 685 (2010).

Одержано 01.07.10

СИНГУЛЯРНІСТЬ ДІАМЕТРА БІНОДАЛІ
В ТЕРМІНАХ ЕНТРОПІЯ–ТЕМПЕРАТУРА
ДЛЯ АТОМАРНЫХ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ
ЖИДКОСТЕЙ

Л.А. Булавин, В.Л. Кулинский, Н.П. Маломуж

Резюме

В работе исследовано поведение диаметра кривой сосуществования в терминах энтропия–температура в окрестности критической точки. Благодаря выделению регулярной части, показано наличие $|\tau|^{2\beta}$ аномалии в температурной зависимости диаметра кривой сосуществования в терминах энтропия–температура.

SINGULARITY OF BINODAL
DIAMETER IN ENTROPY–TEMPERATURE
TERMS FOR ATOMIC AND MOLECULAR LIQUIDS

L.A. Bulavin¹, V.L. Kulinskii², N.P. Malomuzh²

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv
(6, Prosp. Academician Glushkov, Kyiv 03022, Ukraine;
e-mail: bulavin@univ.kiev.ua),

²I.I. Mechnikov Odesa National University
(2, Dvoryanska Str., Odesa 65026, Ukraine;
e-mail: kulinskij@onu.edu.ua)

Summary

The behavior of a binodal diameter for atomic and molecular liquids has been studied in the entropy–temperature terms in a vicinity of the critical point. By extracting the regular part in the temperature dependence of the binodal diameter, the existence of the $|\tau|^{2\beta}$ -anomaly has been revealed.