

О. БАКАЙ, М. БРАТЧЕНКО, С. ДЮЛЬДЯ

Національний науковий центр “Харківський фізико-технічний інститут”  
(Вул. Академічна, 1, Харків 61108; e-mail: bakai@kipt.kharkov.ua)

## ПРО СИНГУЛЯРНІСТЬ ДІАМЕТРА КРИВОЇ СПІВІСНУВАННЯ РІДИНА–ГАЗ<sup>1</sup>

УДК 538.911

*Метод спрощеного “повного” скейлінгу Анісімова–Ванга дозволяє знайти амплітуди сингулярностей діаметра кривої співіснування (КС) фаз за коефіцієнтами розкладання середньопольової вільної енергії за ступенями приведених температури і густини в околі критичної точки. Цей метод застосовано при визначенні амплітуд головних критичних сингулярностей діаметра КС для плинну, що описується мезоскопічною теорією. Згідно з одержаними результатами, амплітуди головних сингулярностей діаметра КС визначаються мезоскопічними параметрами асиметрії гетерофазного плинну.*

*Ключові слова:* сингулярність діаметра кривої співіснування газ–рідина, сильні гетерофазні флуктуації, мезоскопічна модель гетерофазного плинну, мезоскопічні параметри асиметрії, амплітуди сингулярних складових діаметра.

### 1. Вступ

Експериментальні дослідження [1–5] показують, що крива співіснування (КС) газу і рідини на площині густина–температура (( $\rho, T$ )-площині) не є симетричною, а її діаметр

$$\rho_d = \frac{\rho_v^{KC} + \rho_l^{KC}}{2\rho_c} \quad (1)$$

є сингулярним у критичній точці ( $\rho_c, T_c$ ). Тут  $\rho_v^{KC}$  і  $\rho_l^{KC}$  позначають густину пари (“v”) і рідини (“l”) на КС (індекс КС), а індекс “c” позначає значення величин в критичній точці.

Теорія критичної точки, що побудована методом ренормгрупи Каданова–Вільсона [5–7], застосованим до моделі Ізинга чи ефективного гамільтоніана Гінзбурга–Ландау, [6–8], дозволяє з високою точністю вирахувати критичні показники параметра порядку та кореляційної довжини. Подібні результати одержані й методом колективних змінних [9].

Модель гратчастого газу Лі і Янга [10] зводить теорію критичної точки “газ–рідина” до моделі Ізинга зі скалярним чи векторним параметром порядку, а отже вказує на те, що критична точка плинну належить до ізингівського класу універсальності. Оскільки КС моделі Ізинга є симетричною, її діаметр не є сингулярним. Сингуляр-

ність діаметра завдячує своєю появою наявності в ефективному гамільтоніані асиметричних складових, а це вимагає перегляду методу масштабних перетворень і ренормгрупи.

Сформульований Фішером зі співавторами [11, 12] метод “повного” скейлінгу (ПС) є істотним кроком у дослідженні критичності плиннів, а метод спрощеного “повного” скейлінгу (СПС) Анісімова–Ванга [13, 14] зводить оцінювання амплітуди провідних сингулярних членів діаметра до знаходження лише двох з дев’яти коефіцієнтів лінійного змішування фізичних полів за підходом ПС. В роботі [14] значення цих двох коефіцієнтів виражені через коефіцієнти розкладання середньопольового хімічного потенціалу плинну в подвійний ряд Тейлора за відхиленнями температури  $T$  і густини  $\rho$  від їх значень  $T_c$  і  $\rho_c$  в критичній точці. Саме цей підхід ми й застосуємо до мезоскопічної середньопольової моделі плинну [15].

В наступному розділі 2 коротко наведені результати щодо діаметра КС, які були встановлені в моделях повного [11, 12] та спрощеного повного [13, 14] скейлінгу. В розділі 3 викладено основні положення середньопольової мезоскопічної теорії плинну [15]. Далі ми в термінах мезоскопічної теорії плинну знаходимо визначальні параметри спрощеного повного скейлінгу та упорядковуємо одержані

<sup>1</sup> Стаття присвячена 75-річному ювілею академіка Л.А. Булавина.

в роботі [14] результати (розділ 4). Обговорення і висновки завершують повідомлення.

## 2. Метод спрощеного повного скейлінгу для визначення амплітуд головних сингулярностей КС

В підході ПС [11, 12] три ізингівських скейлінгових поля розглядаються, як лінійні функції приведених хімічного потенціалу  $\hat{\mu}$ , температури  $\tau$  і тиску  $\pi$ ,

$$\hat{\mu} = \frac{\mu - \mu_c}{k_B T_c}, \quad \tau = \frac{T - T_c}{T_c}, \quad \pi = \frac{P - P_c}{P_c}, \quad (2)$$

де  $k_B$  – константа Больцмана.

В межах цього підходу одержано такий вираз для діаметра КС,

$$\rho_d = 1 + D_{2\beta} |\tau|^{2\beta} + D_{1-\alpha} |\tau|^{1-\alpha} + D_1 |\tau| + \dots \quad (3)$$

Тут  $\beta \approx 0,326$  і  $\alpha \approx 0,109$  – універсальні критичні показники. Амплітуди  $D_{2\beta}$ ,  $D_{1-\alpha}$  і  $D_1$  залежать від дев'яти коефіцієнтів лінійного змішування фізичних полів  $\hat{\mu}$ ,  $\tau$ ,  $\pi$ . Ці коефіцієнти не є універсальними і мають бути знайденими з аналізу експериментальних даних.

Анісімов і Ванг [13, 14] встановили сумісність підходу ПС та середньопольового наближення і запропонували метод СПС, в рамках якого обґрунтовано можливість визначення амплітуд сингулярних і лінійного членів в (3) лише через два коефіцієнти змішування полів,  $a_3$  і  $b_2$ . В термінах цих коефіцієнтів вираз для діаметра КС набуває такого вигляду:

$$\rho_d = 1 + \frac{a_3}{1 + a_3} B_0^2 |\tau|^{2\beta} - b_2 \left( \frac{A_0^-}{1 - \alpha} |\tau|^{1-\alpha} + B_{cr} |\tau| \right) + \dots \quad (4)$$

Параметр  $B_0$  визначається по експериментально встановленій КС поблизу критичної точки:

$$\hat{\rho}_{КС} = \frac{\rho_{КС} - \rho_c}{\rho_c} = \pm B_0 |\tau|^\beta + \dots \quad (5)$$

Від параметрів  $A_0^-$  і  $B_{cr}$  залежить критична питома (на молекулу) теплоємність при сталому об'ємі,  $C_V$ , в двофазній області:

$$\frac{C_V}{k_b} = A_0^- |\tau|^{-\alpha} - B_{cr} + \dots \quad (6)$$

Їх визначають за експериментальними даними. Коефіцієнти  $a_3$  і  $b_2$  залишаються вільними параметрами, які знаходять методом підгонки експериментально виміряної залежності діаметра КС від  $\tau$  за допомогою виразу (4).

Зважаючи на те, що асиметрія КС і сингулярність її діаметра визначаються взаємодією молекул, коефіцієнти  $a_3$  та  $b_2$  упорядковують за параметром “об’єм взаємодії”,  $\varpi^* = (2\xi_0^+)^3 \rho_c$ , де  $\xi_0^+$  – амплітуда кореляційної довжини густини в однофазній області вище критичної температури [14, 16]. Анісімов і Ванг показали, що значення  $a_3$  і  $b_2$  розташовуються вздовж деяких майстер-кривих  $a_3(\varpi^*)$ ,  $b_2(\varpi^*)$  з прийнятними відхиленнями від останніх. Характерні довжини  $2\xi_0^+$  співставні з розміром молекули, а значення параметра  $\varpi^*$  становлять  $\sim 10^{-1}$ . Отже,  $\varpi^*$  є осередненим мікроскопічним параметром молекулярних взаємодій.

В середньопольовій моделі плинну асиметрія КС породжується тими доданками в ефективному гамільтоніані, які порушують його симетрію. У випадку гамільтоніанів ізингівського типу з однокомпонентним скалярним параметром порядку хімічний потенціал можна представити у вигляді подвійного ряду Тейлора за ступенями  $\hat{\rho}$  і  $\tau$ :

$$\hat{\mu}(\hat{\rho}, \tau) = \sum_{m,n=0}^{\infty} \frac{1}{m!n!} \mu_{mn} \hat{\rho}^m \tau^n, \quad (7)$$

$$\mu_{mn} = \left( \frac{\partial^{m+n} \hat{\mu}}{\partial^m \hat{\rho} \partial^n \tau} \right)_{\rho_c, T_c}.$$

В роботах [13, 14] знайдено такі представлення параметрів  $a_3$  і  $b_2$  через коефіцієнти  $\mu_{mn}$ :

$$\frac{a_3}{1 + a_3} = \frac{2\mu_{21}}{3\mu_{11}} - \frac{\mu_{40}}{5\mu_{30}}, \quad b_2 = \frac{1}{\mu_{11}} \left( \frac{\mu_{21}}{\mu_{11}} - \frac{\mu_{40}}{5\mu_{30}} \right). \quad (8)$$

Коефіцієнти  $a_3$  і  $b_2$ , які були знайдені в роботі [14] для низки середньопольових моделей, розташовуються поблизу майстер-кривих  $a_3(\varpi^*)$ ,  $b_2(\varpi^*)$ .

Переходячи до розгляду середньопольової мезоскопічної моделі гетерофазного плинну [15], зазначимо, що в ній коефіцієнти ряду (7), які породжують сингулярність діаметра КС, є функціями параметрів асиметрії. Це дозволяє пов’язати і упорядковувати амплітуди сингулярних складових діаметра КС в термінах цих параметрів.

### 3. Мезоскопічна теорія гетерофазного плин

З теорії Френкеля [17, 18]<sup>2</sup> випливає, що частка молекул, які належать гетерофазним флуктуаціям (бульбашкам пари в рідині і краплям у парі), є малою в двофазній області подалі від критичної точки (приблизно при  $\tau < \tau_{\text{cross}} \approx -0,18$ ). При  $\tau > \tau_{\text{cross}}$  поблизу критичної точки існує область на  $(P, T)$ -площині, в якій газоподібна і рідиноподібна фракції плин утворюють взаємно-протікаючі (перколюючі) нескінченні кластери. Це область сильних гетерофазних флуктуацій (ОСГФ). Вона містить в собі і область критичних флуктуацій, температурна ширина якої становить  $\sim 10^{-2}T_c$ .

Гіпотезу масштабної інваріантності і метод спіноблочних перетворень Каданов застосував до ізінгівського ефективного гамільтоніана [6]. Пізніше, обґрунтовуючи придатність своєї теорії для опису критичної точки газ-рідина, він звернув увагу на те, що в критичній області плин є гетерофазним:

*“По сусідству з критичною точкою плин демонструє дуже специфічну поведінку. При наближенні до критичної точки флуктуації стають майже, хоч і не цілковито, такими, як в області кипіння при переході першого роду. (...) Плин містить краплі рідини всередині бульбашок пари, які самі знаходяться всередині крапель, майже до нескінченності. Розмір найменших крапельок і бульбашок є зазвичай співрозмірним з радіусом дії міжмолекулярних сил або з відстанню між молекулами” [20].*

Як бачимо, Каданов вважав, що розміри найменших бульбашок і крапель мають бути мезоскопічними, оскільки окремо взяту молекулу не можна ідентифікувати як таку, що належить бульбашці чи крапельці. Щодо ефективного гамільтоніана для плин, Каданов вбачає його прототип в моделі ґратчастого газу [10] Лі і Янга, які таким шляхом звели теорію критичної точки газ-рідина до гамільтоніана моделі Ізинга. Очевидно, пропонуючи замінити атоми і порожнини в теорії Лі і Янга крапельками і бульбашками, Каданов наголосив на необхідності зберегти придатність спіноблочних перетворень біля критичної точки пар-рідина, залишивши поза увагою перехід до мезоскопічних спіноблочних перетворень і відсутність асиметрій КС в моделі Ізинга.

<sup>2</sup> Див. також огляд [19].

Мезоскопічну середньопольову теорію гетерофазного плин в ОСГФ сформульовано в роботі [15]. Мезоскопічним узагальненням моделі ґратчастого газу Лі-Янга є ґратка, в комірках якої розташовані “елементарні” (найменших допустимих розмірів) краплі й бульбашки, які названі  $l$ - і  $g$ -флуктуонами. Лінійний розмір комірки оцінюється подвоєною кореляційною довжиною прямої кореляційної функції, введеної Орнштейном і Церніке [20]. Флуктуони мають короткий середній термін життя і взаємно перетворюються. Множини флуктуонів одного типу утворюють рідиноподібну та газоподібну фракції плин ( $l$ - та  $g$ -фракцію відповідно). Суміжні різнорідні флуктуони під дією сил поверхневого натягу відштовхуються.

Вважаючи флуктуони статистично незалежними утвореннями, хімічний потенціал  $\mu$  гетерофазного плин представимо таким чином [15]:

$$\begin{aligned} \mu(\sigma^{(l)}, P, T) &= \frac{1}{N} G(\sigma^{(l)}, P, T) = c^{(l)} \mu^{(l)}(P, T) + \\ &+ (1 - c^{(l)}) \mu^{(g)}(P, T) + \mu_{\text{mix}}(\sigma^{(l)}, P, T), \quad (9) \\ \mu_{\text{mix}}(\sigma^{(l)}) &= g_2 \cdot \sigma^{(l)} (1 - \sigma^{(l)}) + \\ &+ T \cdot [\sigma^{(l)} \ln \sigma^{(l)} + (1 - \sigma^{(l)}) \ln(1 - \sigma^{(l)})]. \quad (10) \end{aligned}$$

Тут індексами “ $l$ ” і “ $g$ ” позначено величини, що відносяться до рідиноподібної і газоподібної фракцій,  $N$  – число молекул,  $G$  – вільна енергія Гіббса,  $N^{(l,g)}$ ,  $c^{(l,g)} = N^{(l,g)} / N$  і  $\mu^{(l,g)}$  – числа, концентрації і хімічні потенціали молекул, що належать рідиноподібній і газоподібній фракціям, відповідно. Передбачається, що флуктуони  $(l, g)$ -го типу містять  $k^{(l,g)}$  молекул, а величини  $\sigma^{(l,g)}$  є їх концентраціями  $\sigma^{(l,g)} = N_f^{(l,g)} / N_f$ , де  $N_f^{(l,g)} = N^{(l,g)} / k^{(l,g)}$ ,  $N_f = N_f^{(l)} + N_f^{(g)}$ . Параметр  $g_2$  є константою взаємодії між флуктуонами різних типів.

Як видно, частина хімічного потенціалу  $\mu_{\text{mix}}(\sigma^{(l)})$  (10), яка описує внесок взаємодії і ентропії змішування флуктуонів у хімічний потенціал (9) плин, є ізінгівською. Вона, внаслідок спіноблочних масштабних перетворень, призводить до скейлінгових законів ізінгівського класу універсальності для плин. Перші два доданки в правій частині рівняння (9), які описують внески в  $\mu$  молекул рідиноподібної і газоподібної фракцій, є регулярними у флуктуаційній області.

Переходячи до змінної  $\alpha = \sigma^{(l)} - 1/2$  у рівнянні (9), можна зазначити, що гілки КС  $\alpha_{\text{КС}}(\tau)$ , яка

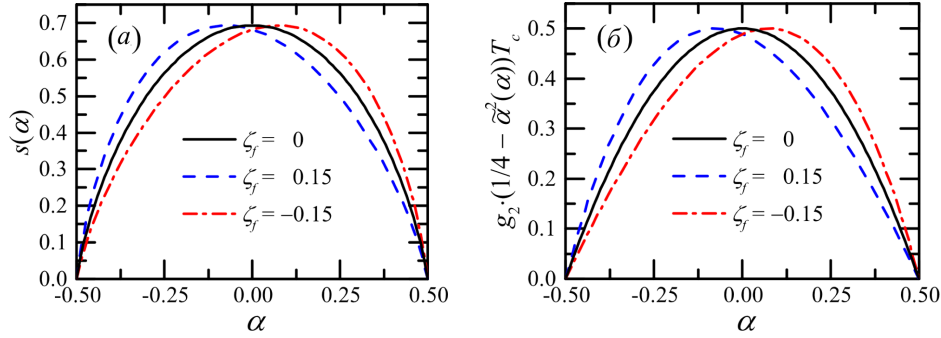


Рис. 1. Залежність ентропії змішування (а) і парної взаємодії флуктуонів (б) від параметра  $\alpha$  для деяких значень параметра асиметрії  $\zeta_f$

визначається стійкими розв'язками рівняння стану  $\partial\mu(\alpha, P, \tau)/\partial\alpha = 0$ , є симетричними,  $\alpha_{\text{КС}}^{(l)}(\tau) = -\alpha_{\text{КС}}^{(g)}(\tau)$ , і в критичній точці  $\alpha_c = 0$ . Цей результат є наслідком того, що усі комірки ґратки мають однаковий об'єм. В роботі [15] мезоскопічну ґратчасту модель узагальнено, беручи до уваги те, що насправді в гетерофазному плинні об'єми  $l$ - і  $g$ -флуктуонів різні. Перехід до випадку “розплавленої” ґратки здійснено за допомогою такої нелінійної заміни  $\sigma$  на  $\tilde{\sigma}$ :

$$\tilde{\sigma}^{(i)} = \frac{\sigma^{(i)}w^{(i)}}{\sigma^{(l)}w^{(l)} + \sigma^{(g)}w^{(g)}} \quad (i = l, g), \quad (11)$$

$$w^{(l)} + w^{(g)} = 1.$$

Такою заміною усувається симетрія КС  $\alpha_{\text{КС}}(\tau)$ . При цьому вираз для хімічного потенціалу набуває вигляду

$$\begin{aligned} \mu(\tilde{\alpha}, P, T) &= \bar{\mu}(P, T) - \frac{4\tilde{\alpha} + \tilde{\zeta}}{4(1 + \tilde{\alpha}\tilde{\zeta})} \Delta\mu(P, T) + \\ &+ \frac{T_c}{\bar{k}} \frac{2 - \zeta_f \tilde{\zeta}}{2(1 - \zeta_f^2)} \frac{1 + 2\zeta_f \tilde{\alpha}}{1 + \tilde{\alpha}\tilde{\zeta}} \times \left[ \frac{1}{2} - 2\tilde{\alpha}^2 + (1 + \tau) \times \right. \\ &\left. \times \left( \frac{1}{2} \ln \left( \frac{1}{4} - \tilde{\alpha}^2 \right) - \tilde{\alpha} \ln \left( \frac{1 - 2\tilde{\alpha}}{1 + 2\tilde{\alpha}} \right) \right) \right], \quad (12) \end{aligned}$$

де враховано, що для цього хімічного потенціалу  $g_2 = 2T_c$ , та введені позначення

$$\begin{aligned} \bar{\mu} &= \frac{\mu^{(g)} + \mu^{(l)}}{2}, \quad \Delta\mu = \mu^{(g)} - \mu^{(l)}, \\ \bar{k} &= \frac{k^{(l)} + k^{(g)}}{2}, \quad \zeta = \frac{k^{(l)} - k^{(g)}}{\bar{k}}, \\ \tilde{\zeta} &= \frac{2(\zeta + 2\zeta_f)}{2 + \zeta\zeta_f}, \quad \tilde{\alpha} = \tilde{\sigma}^{(l)} - \frac{1}{2}. \end{aligned} \quad (13)$$

Різниця

$$\zeta_f = w^{(g)} - w^{(l)} \quad (14)$$

є параметром асиметрії.

Зауважимо, що зазначений спосіб порушення симетрії  $\alpha_{\text{КС}}(\tau)$  є лише одним з можливих.

На рис. 1 показано, як залежить ентропія змішування і парна взаємодія флуктуонів від параметра  $\alpha$  при різних значеннях параметра асиметрії  $\zeta_f$ .

Попри незначні кількісні зміни у термодинаміці плинну, ця асиметрія, як буде видно, відіграє ключову роль при визначенні коефіцієнта  $b_2$  і амплітуди  $D_{1-\alpha}$ .

#### 4. Амплітуди $D_{2\beta}$ і $D_{1-\alpha}$ в термінах мезоскопічних параметрів асиметрії

У Додатку наведено знайдені в [15] коефіцієнти ряду (7), що представлені в термінах мезоскопічних коефіцієнтів асиметрії  $\zeta_f$ ,  $\zeta$  та  $\tilde{\zeta}$ . За формулами СПС (8) і (Д.1)–(Д.4) знаходимо вирази для коефіцієнтів  $a_3$  і  $b_2$ :

$$\frac{a_3}{1 + a_3} = -\frac{4(\zeta - \zeta_{vc})}{\zeta_{vc}(4 - \tilde{\zeta}\zeta)} + \frac{16}{3} \frac{(\zeta - \zeta_{vc})^2}{\zeta_{vc}^2(4 - \tilde{\zeta}^2)^2} D_0, \quad (15)$$

$$b_2 = 2\bar{k} \frac{1 - \zeta_f^2}{2 - \zeta_f \tilde{\zeta}} \left( \zeta_f \zeta_{vc} \frac{4 - \tilde{\zeta}^2}{4 - \zeta_{vc} \tilde{\zeta}} + D_0 \right). \quad (16)$$

Параметром  $D_0$ , який пов'язаний з не сингулярними в критичній області коефіцієнтами лінійного теплового розширення і стисливості  $l$ - і  $g$ -флуктуонів, можемо знехтувати при оцінці величин  $a_3$  і  $b_2$ . В результаті маємо

$$\frac{a_3}{1 + a_3} \cong -\frac{4(\zeta - \zeta_{vc})}{\zeta_{vc}(4 - \tilde{\zeta}\zeta)},$$

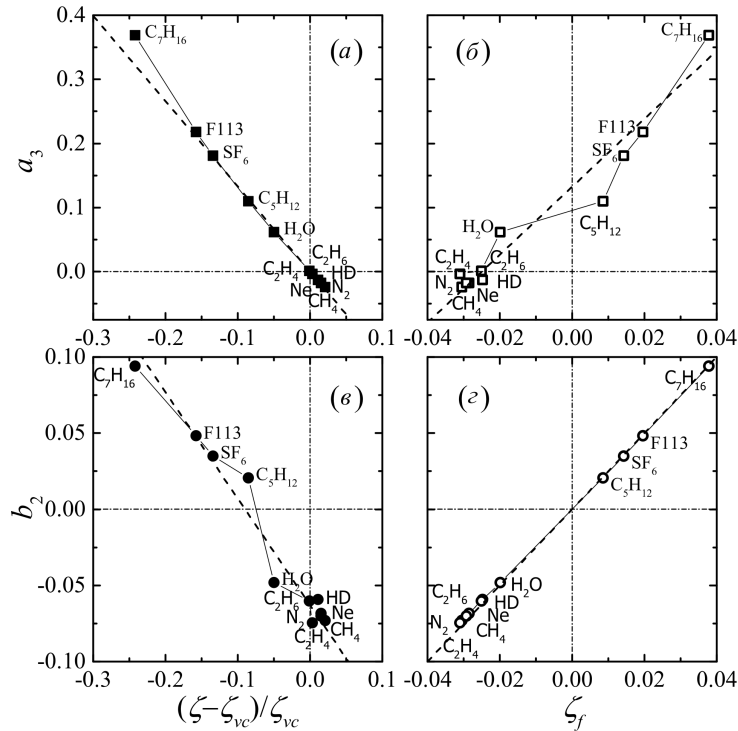


Рис. 2. Залежність параметрів  $a_3$  (а, б) і  $b_2$  (в, г) від мезоскопічних параметрів асиметрії  $\zeta$  і  $\zeta_f$ , що відтворена за даними роботи [14]. У розрахунках приймалось, що  $\zeta_{vc} = 0,8$  і  $\bar{k} = 3$

$$b_2 \cong 2\bar{k}\zeta_f\zeta_{vc} \frac{1 - \zeta_f^2}{2 - \zeta_f\tilde{\zeta}} \left( \frac{4 - \tilde{\zeta}^2}{4 - \zeta_{vc}\tilde{\zeta}} \right). \quad (17)$$

В цьому наближенні параметр  $b_2$  є пропорційним до параметра асиметрії  $\zeta_f$ . Можемо бачити, що параметри  $a_3$  і  $b_2$  істотно залежать від мезоскопічних коефіцієнтів асиметрії  $\zeta$  і  $\zeta_f$ .

Для амплітуд  $D_{2\beta}$  і  $D_{1-\alpha}$  отримуємо вирази

$$D_{1-\alpha} \cong -\zeta_f \frac{3\zeta_{vc}}{2} \frac{4 - \tilde{\zeta}^2}{4 - \tilde{\zeta}\zeta_{vc}}, \quad (18)$$

$$D_{2\beta} \cong -\frac{3\zeta_{vc}(4 - \tilde{\zeta}^2)(\tilde{\zeta} - \zeta_{vc})}{(4 - \tilde{\zeta}\zeta_{vc})^2} + \zeta_f \frac{3\zeta_{vc}}{2} \frac{4 - \tilde{\zeta}^2}{4 - \tilde{\zeta}\zeta_{vc}}. \quad (19)$$

Становить інтерес питання про наявність майстер-кривих для параметрів  $a_3$  і  $b_2$  в термінах мезоскопічних параметрів асиметрії. За знайденими в роботі [14] значеннями цих величин для низки плиннів ми методом підгонки визначили параметри  $\zeta$  і  $\zeta_f$  при фіксованих значеннях параметрів  $\bar{k}$  і  $\zeta_{vc}$ . При цьому для величини  $\bar{k}$  ми взяли  $\bar{k} = 3$ , скориставшись її оцінками для

простих рідин [22]. Параметр  $\zeta_{vc}$  взято рівним 0,8. Це відповідає відношенню густин рідиноподібних і газоподібних фракцій приблизно у 2,5:1.

Графічні зображення на рис. 2 встановлюють зв'язок експериментальних даних для параметрів  $a_3$  і  $b_2$  з мезоскопічними параметрами асиметрії  $\zeta$  і  $\zeta_f$ . Найвиразнішими майстер-кривими є пряма лінія  $a_3 \approx -1,33 \cdot (\zeta - \zeta_{vc}) / \zeta_{vc}$ , що встановлює залежність параметра  $a_3$  від  $\zeta$  (рис. 2, а), та пряма лінія  $b_2 \approx 2,5 \cdot \zeta_f$ , яка визначає залежність параметра  $b_2$  від  $\zeta_f$  (рис. 2, г). Звернемо увагу на те, що залежності  $a_3(\zeta_f)$  і  $b_2(\zeta)$  також є приблизно лінійними.

### 5. Обговорення і висновки

В тій чи іншій формі внесок гетерофазних флуктуацій в термодинаміку критичного плинну розглядався в низці робіт (окрім цитованих вище, див. також [23–25]) в наближенні Френкеля, де зародки співіснуючої фази не взаємодіють між собою.

Слід зазначити, що ван дер Ваальсу належить здогадка про те, що саме поява неоднорідних нестійких молекулярних утворень (названих ним

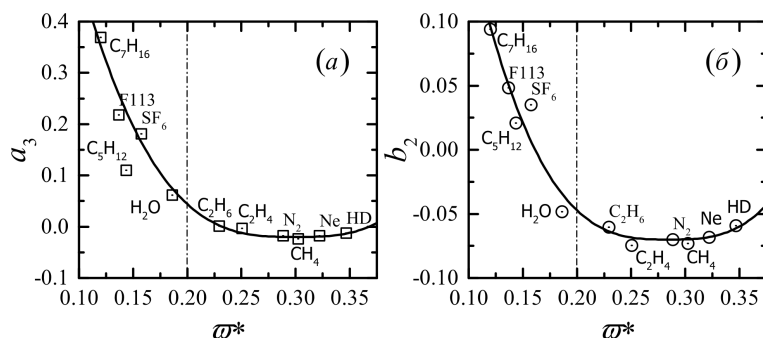


Рис. 3. Коефіцієнти асиметрії  $a_3$  і  $b_2$  моделі повного скейлінгу як функції “об’єму взаємодії”  $w^*$ . Дані роботи [13, 14]

псевдоасоціатами) в плинні поблизу критичної точки призводить до відхилення критичного фактора стисливості,  $Z_c = P_c v_c / T_c$ , від універсального значення 0,75, яке мало б бути згідно з рівнянням відповідних станів. В Нобелівській лекції [26] він приділив висвітленню природи і ролі псевдоасоціатів (об’єднань молекул без хімічних зв’язків) значну увагу на якісному рівні, зазначивши, що псевдоасоціат, будучи тимчасовим утворенням, містить щільні молекулярні комплекси:

“Нехай число об’єднаних в комплекс молекул буде настільки великим, що можна говорити про молекулу в центрі, оточену шаром, який одночасно містить майже стільки інших молекул, скільки тільки є можливим. Тоді, для оточуючих молекул притягання спрямоване всередину діє лише щоб утримувати комплекс; і ця частина її притягання є втраченою для поверхневого тиску. Лише дія зовнішніх сил може зробити внесок в формування внутрішнього тиску. Але, звичайно, в псевдоасоціаті, як і в справжньому асоціаті, число утворених комплексів збільшується при зменшенні температури і об’єму. Я вимушений дійти висновку про те, що в критичній точці лише незначна частина ваги належить комплексам. Якщо псевдоасоціат існує в речовині, то вона містить щонайменше два типи молекул, а саме поодинокі і ті, що належать комплексам”.

Послідовного розгляду рівняння стану плинну за наявності псевдоасоціатів і їх внеску в критичний фактор стисливості ван дер Ваальс не провів. Деякою мірою це зроблено в роботі [22]. Псевдоасоціати ван дер Ваальса можна вважати прообразом гетерофазних флуктуацій Френкеля. Що ж до його припущення про те, що поблизу критичної то-

чки лише незначна частина молекул належить до молекулярних комплексів, то воно не виправдовується, бо критична точка лежить в області сильних гетерофазних флуктуацій.

Каданов [20] вказав на те, що розмір блоків при масштабних перетвореннях має бути обмеженим знизу розміром області ближніх кореляцій молекул, в якій втрачається однорідність масштабних перетворень. “Об’єм взаємодії”  $w^*$ , що був використаний в роботах [13, 14] при упорядкуванні параметрів  $a_3$  і  $b_2$ , є середньою мікроскопічною величиною, яка характеризує локальну взаємодію однієї молекули з оточенням. Натомість об’єми флуктуонів є мезоскопічними параметрами. Та обставина, що в загальному випадку ці об’єми не однакові, зумовлює змішування  $\sigma^{(l)}$  і  $\sigma^{(g)}$  (11) і появу параметра асиметрії  $\zeta_f$ .

Експерименти засвідчують, що головні сингулярні складові діаметрів КС у рідин різної природи мають універсальну форму (3). Це стосується і речовин, у яких співіснує два або більше типів ближнього порядку в рідині, а перетворення газ–рідина супроводжується перетвореннями, пов’язаними з еволюцією ближнього упорядкування молекул. До таких речовин, зокрема, належить ртуть, у якій рідиноподібна фракція являє собою суміш металевих та напівпровідникових флуктуонів, тож перетворення газ–рідина супроводжується перетвореннями діелектрик–напівпровідник–метал [27]. Очевидно, число мезоскопічних параметрів асиметрії ефективного гамільтоніана в цьому випадку збільшується разом з числом значущих типів ближнього порядку.

Питання про те, якою мірою підхід СПС є ефективним при пошуках амплітуд  $D_{2\beta}$  і  $D_{1-\alpha}$  в разі

збільшення числа параметрів асиметрії зводиться до знаходження коефіцієнтів ряду  $\mu_{mn}$ , які визначають параметри  $a_3$  і  $b_2$  в формулах (8). В роботі [27] одержано оцінки найбільш імовірних величин параметрів  $a_3$  і  $b_2$  методом підгонки амплітуд  $D_{2\beta}$  і  $D_{1-\alpha}$  шляхом варіації “ефективних” значень параметрів асиметрії  $\zeta$  і  $\zeta_f$ , але питання про знаходження коефіцієнтів  $\mu_{mn}$  для складних рідин залишається відкритим.

Щоб порівняти на якісному рівні наші результати упорядкування параметрів  $a_3$  і  $b_2$  із запропонованими в [13, 14], наведемо на рис. 3 зображення майстер-кривих  $a_3(\varpi^*)$ ,  $b_2(\varpi^*)$  з робіт [13, 14] і порівняємо рис. 3 з рис. 2. Бачимо, що зв'язок параметрів  $a_3$  і  $b_2$  з  $\varpi^*$  є доволі однозначним за величин  $\varpi^* < 0,2$ , які відповідають плинам з великою молекулярною вагою. При  $\varpi^* > 0,2$  однозначність втрачається. Натомість, лінійні майстер-криві рис. 2,  $a$ ,  $g$  прийнятно упорядковують знайдені при аналізі експериментальних даних параметри  $a_3$  і  $b_2$ .

Це дає нам підставу дійти висновку, що мезоскопічні параметри асиметрії визначають амплітуди головних сингулярних складових діаметра  $D_{2\beta}$  і  $D_{1-\alpha}$ .

Як приклад, наведемо значення мезоскопічних параметрів асиметрії  $\zeta$  і  $\zeta_f$ , визначених за допомогою лінійних майстер-кривих (рис. 2) для етану:  $\zeta = 0,788$ ,  $\zeta_f = -0,025$ .

*Автори вдячні Л.А. Булавину за цінне обговорення.*

## ДОДАТОК

Вирази для  $\mu_{mn}$  через параметри мезоскопічної моделі [15]:

$$\mu_{11} = \frac{2}{k\zeta_{vc}^2} \frac{2 - \tilde{\zeta}\zeta_f}{1 - \zeta_f^2} \left( \frac{4 - \tilde{\zeta}\zeta_{vc}}{4 - \tilde{\zeta}^2} \right)^2 + O(\bar{k}^{-2}), \quad (Д.1)$$

$$\mu_{21} = \frac{4}{k\zeta_{vc}^3} \frac{2 - \tilde{\zeta}\zeta_f}{1 - \zeta_f^2} \left( \frac{4 - \tilde{\zeta}\zeta_{vc}}{4 - \tilde{\zeta}^2} \right)^3 \times \\ \times \left( 3\zeta_f + 6 \frac{\tilde{\zeta} - \zeta_{vc}}{4 - \tilde{\zeta}\zeta_{vc}} + \frac{4}{\zeta_{vc}} \frac{4 - \tilde{\zeta}\zeta_{vc}}{4 - \tilde{\zeta}^2} D_0 \right) + O(\bar{k}^{-2}), \quad (Д.2)$$

$$\mu_{30} = \frac{16}{k\zeta_{vc}^4} \frac{2 - \tilde{\zeta}\zeta_f}{1 - \zeta_f^2} \left( \frac{4 - \tilde{\zeta}\zeta_{vc}}{4 - \tilde{\zeta}^2} \right)^4 + O(\bar{k}^{-2}), \quad (Д.3)$$

$$\mu_{40} = \frac{160}{k\zeta_{vc}^5} \frac{2 - \tilde{\zeta}\zeta_f}{1 - \zeta_f^2} \left( \frac{4 - \tilde{\zeta}\zeta_{vc}}{4 - \tilde{\zeta}^2} \right)^4 \times \\ \times \frac{6(\tilde{\zeta} - \zeta_{vc}) + \zeta_f(4 - \tilde{\zeta}\zeta_{vc})}{4 - \tilde{\zeta}^2} + O(\bar{k}^{-2}), \quad (Д.4)$$

де

$$D_0 = T_c \left( \bar{\kappa}_c - \frac{\tilde{\zeta} - \zeta_{vc}}{4 - \tilde{\zeta}\zeta_{vc}} \Delta\kappa_c \right) - \\ - \frac{4 - \tilde{\zeta}\zeta_{vc}}{4\zeta_{vc}} \frac{\Delta s_c P_c}{Z_c} \left( \bar{\beta}_c - \frac{\tilde{\zeta} - \zeta_{vc}}{4 - \tilde{\zeta}\zeta_{vc}} \Delta\beta_c \right), \quad (Д.5)$$

$$\bar{\kappa}_c = \frac{\kappa_c^{(g)} + \kappa_c^{(l)}}{2}, \quad \Delta\kappa_c = \kappa_c^{(g)} - \kappa_c^{(l)}, \\ \Delta s_c = s_c^{(g)} - s_c^{(l)}, \quad (Д.6) \\ \bar{\beta}_c = \frac{\beta_c^{(g)} + \beta_c^{(l)}}{2}, \quad \Delta\beta_c = \beta_c^{(g)} - \beta_c^{(l)}.$$

Тут  $s_c^{(g,l)}$ ,  $\kappa_c^{(g,l)}$  і  $\beta_c^{(g,l)}$  – це відповідно питома ентропія, коефіцієнт теплового розширювання та стисливість газоподібних і рідиноподібних фракції плин у критичній точці.

1. J. Weiner, K.H. Langley, N.C. Ford, Jr. Experimental evidence for a departure from the law of the rectilinear diameter. *Phys. Rev. Lett.* **32**, 879 (1974).
2. M. Ley-Koo, M. S. Green. Revised and extended scaling for coexisting densities of SF<sub>6</sub>. *Phys. Rev. A* **16**, 2483 (1977).
3. L. Bulavin, Yu. Shimanskii, Singularity of the diameter of the coexistence curve of ethane. *JETP Lett.* **29**, 438 (1979).
4. E.T. Shimanskaya, I.V. Bezruchko, V.I. Basok, Yu.I. Shimanskii. Experimental determination of the critical exponent and of the asymmetric and nonasymptotic corrections to the equation of the coexistence curve of Freon-113. *Sov. Phys. JETP* **53**, 139 (1981).
5. S. Jünger, B. Knuth, F. Hensel. Observation of singular diameters in the coexistence curves of metals. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2160 (1985).
6. L.P. Kadanoff. Scaling laws for Ising models near  $T_c$ . *Physics* **2**, 263 (1966).
7. K.G. Wilson, J. Kogut. The renormalization group and the  $\epsilon$  expansion. *Phys. Rep.* **12**, 75 (1974).
8. K.G. Wilson. The renormalization group: Critical phenomena and the Kondo problem. *Rev. Mod. Phys.* **47**, 773 (1975).
9. И.Р. Юхновский, М.Ф. Головки. *Статистическая теория классических равновесных систем* (Наукова думка, 1980).
10. T.D. Lee, C.N. Yang. Statistical theory of equations of state and phase transitions. II. Lattice gas and Ising model. *Phys. Rev.* **87**, 410 (1952).
11. M.E. Fisher, G. Orkoulas. The Yang-Yang anomaly in fluid criticality: experiment and scaling theory. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 696 (2000).
12. Y.C. Kim, M.E. Fisher, G. Orkoulas. Asymmetric fluid criticality. I. Scaling with pressure mixing. *Phys. Rev. E* **67**, 061506 (2003).
13. M.A. Anisimov, J. Wang. Nature of asymmetry in fluid criticality. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 025703 (2006).
14. J. Wang, M.A. Anisimov. Nature of vapor-liquid asymmetry in fluid criticality. *Phys. Rev. E* **75**, 051107 (2007).

15. O. Bakai. Mesoscopic equation of state of the heterophase fluid and its application to description of the liquid-gas asymmetry. *J. Mol. Liq.* **235**, 135 (2017).
16. R.A. Perkins, J.V. Sengers, I.M. Abdulagatov, M.L. Huber. Simplified model for the critical thermal-conductivity enhancement in molecular fluids. *Int. J. Thermophys.* **34**, 191 (2013).
17. J. Frenkel. A general theory of heterophase fluctuations and pretransition phenomena. *J. Chem. Phys.* **7**, 538 (1939).
18. J.I. Frenkel. *Kinetic Theory of Liquids* (Oxford Univ. Press, 1946).
19. V.I. Yukalov. Phase transitions and heterophase fluctuations. *Phys. Rep.* **208**, 395 (1991).
20. L.P. Kadanoff. Relating theories via renormalization. *Stud. Hist. Philos. Sci. B* **44**, 22 (2013).
21. L.S. Ornstein, F. Zernike. Accidental deviations of density and opalescence at the critical point of a single substance. *Proc. Sect. Sci. K. Ned. Akad. Wet.* **17**, 793 (1914).
22. O. Bakai. The van der Waals idea of pseudo associations and the critical compressibility factor. *Cond. Mat. Phys.* **23**, 13603 (2020).
23. M.E. Fisher. The theory of condensation and the critical point. *Physics* **3**, 255 (1967).
24. K.S. Kiang, D. Stauffer. Application of Fisher's droplet model for liquid-gas transition near  $T_c$ . *Z. Phys. A* **235**, 130 (1970).
25. І.Р. Юхновський. Фазові переходи в околі критичної точки газ–рідина. *УФЖ. Огляди* **10**, 33 (2015).
26. J.D. van der Waals. The equation of state for gases and liquids. In: *Nobel Lectures, Physics 1901–1921* (Elsevier, 1967), p. 254.
27. O. Bakai, M. Bratchenko, S. Dyuldy. Three-state mesoscopic model of a heterophase fluid in application to the gas-liquid and dielectric-semiconductor-metal transformations in expanded mercury. *J. Mol. Liq.* **260**, 245 (2018).

Одержано 13.04.20

*O. Bakai, M. Bratchenko, S. Dyuldy*

ON THE SINGULARITY OF THE LIQUID-GAS COEXISTENCE CURVE DIAMETER

S u m m a r y

A simplified Anisimov–Wang variant of the complete scaling approach makes it possible to determine the amplitudes of singularities for the diameter of the phase coexistence curve (CXC) on the basis of the coefficients in the power series expansion of the mean-field free energy in the reduced temperature and pressure near the critical point. This method is applied to obtain the amplitudes for the leading critical singularities of the CXC diameter in the case of a fluid described in the framework of the mesoscopic mean-field model. The results obtained demonstrate that the amplitudes of leading singularities of the CXC diameter are determined by the mesoscopic asymmetry parameters of the heterophase fluid.