

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ УССР
КИЕВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени Т. Г. ШЕВЧЕНКО

Л. А. РОТТ

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Киев 1965 г.

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ УССР
КИЕВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени Т. Г. ШЕВЧЕНКО

Л. А. РОТТ

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Киев 1965 г.

Защита диссертации состоится в 1965 г.

Дата рассылки автореферата 1965 г.

Ваши отзывы просим прислать в двух экземплярах по адресу.
г. Киев, Владимирская 64, научный отдел КГУ.

Изучение природы конденсированного состояния вещества связано с широким фронтом экспериментальных и теоретических работ. Достижения последних опираются равно как на статистические (классические и квантовые), так и на феноменологические (термодинамические) методы исследования. Наглядным подтверждением тому служит современное состояние теории молекулярных конденсированных систем, которым и посвящена реферируемая диссертация.

Под молекулярной конденсированной системой следует понимать совокупность нейтральных частиц, образующих твердое тело, жидкость или сильно сжатый газ. Общее, что объединяет указанные системы, столь же сильно выражено, как и то, что дифференцирует их, расширяя представления о специфических особенностях каждого агрегатного состояния.

Общей тенденцией в исследовании конденсированных систем является все возрастающее число работ, посвященных связи физических свойств систем с их внутренней структурой. Такое комплексное исследование в значительной степени определило, например, известные успехи физики жидкого состояния вещества (последнему уделено главное внимание в диссертации, имея в виду также и газовые системы при высоких и сверхвысоких давлениях). В главе I (§§ 1, 2) приведен обзор основных экспериментальных и теоретических достижений в изучении молекулярных систем, а также тех основных методов исследования, которые прямо или косвенно связаны или должны быть сопоставлены с методом, развитым в данной работе.

Работа включает статистические и феноменологические исследования молекулярных конденсированных систем. Такой подход и отражает существующие возможности теории. В более полной мере сочетание этих двух методов исследования проявилось при изучении фазовых равновесий в однокомпонентных и многокомпонентных системах. Статистическому направлению удалось, например, проникнуть в область изучения свойств пограничных кривых многокомпонентных смесей, что до сравнительно недавнего времени было целиком привилегией термодинамики (в частности, фазовые равновесия типа газ-газ). В свою очередь, феноменологические методы довели в области изучения процессов массопереноса. Результаты статистических исследований здесь еще весьма ограничены, хотя возможности их развития весьма перспективны.

Часть работы посвящена критическим явлениям как в однокомпонентных, так и многокомпонентных молекулярных системах. За последние годы возрос экспериментальный и теоретический интерес к критической области. Объясняется это прежде всего тем, что вещество в критическом состоянии приводит к многим «необычным» следствиям.

В первой главе (§ 3) подробно рассматриваются некоторые принципиальные затруднения теории, которые как раз и проявляются в критической области молекулярной системы (имеются в виду критическая область расслаивания и критическая область жидкость-пар). Разрешение этих затруднений связано с преодолением ряда привычных представлений, которые не вызывают никаких сомнений вне области критического состояния.

Ценность изучения критических явлений определяется и тем, что они представляют наилучшие возможности для проверки и обоснования основных положений термодинамики необратимых процессов.

В статистической физике классических систем доминирующими стали методы частичных функций распределения. С ними в значительной мере связаны многие конечные результаты последних двух десятилетий.

Одним из указанных методов является статистическая схема изучения конденсированных систем, использующая в своей основе условные распределения. Общей теории последней посвящена глава II (равновесные

и неравновесные состояния). §§ 1—3 и 5 посвящены однокомпонентным системам, § 4 — многокомпонентным смесям (двойные и тройные системы). Излагаемый в диссертации статистический метод именуется в соответствии со своей основной идеей методом условных распределений.

В отличие от других известных в литературе частичных функций распределения, дающих вероятности конфигураций различных групп молекул и относящихся непосредственно к конфигурационному пространству всей системы, вводится система частичных функций распределения, относящихся к отдельным «ячейкам» конфигурационного пространства. Эта последовательность функций распределения оказывается двойной (двухиндексной, в отличие от одноиндексной последовательности функций распределения в других статистических методах), так как введенные функции учитывают условные вероятности: определенная конфигурация произвольной группы молекул в одной ячейке сопровождается определенным набором конфигураций в других ячейках.

Если весь объем системы разделить на равное число ячеек (по числу молекул в системе), тогда в случае чистого вещества двухиндексные функции распределения $F_{sk}(q^1, \dots, q^s)$ ($s \leq k; s = 0, 1, \dots, n; k = 1, \dots, n$) определяются так, что выражение $F_{sk} dq^1 \dots dq^s$ дает вероятность того, что произвольная группа s молекул находится в бесконечно малых объемах dq^1, \dots, dq^s около точек q^1, \dots, q^s , находящихся в одной из ячеек, и при условии, что остальные молекулы распределены таким образом, что в любой другой ячейке можно встретить не больше k частиц.

Так, например, функции $F_{11}(q)$ соответствуют такие состояния системы, когда в каждой ячейке находится по одной молекуле.

Исходя из конфигурационной части общего гиббсовского распределения равновесного состояния для всей системы, выводятся интегро-дифференциальные уравнения, которым должны подчиняться введенные выше частичные функции условных распределений. В качестве примера приведем определяющее интегро-дифференциальное уравнение для одинарной функции распределения $F_{11}(q)$:

$$\frac{\partial F_{11}(q)}{\partial q^\alpha} + \frac{1}{\Theta} \int_{V-v_1} \frac{\partial \Phi(q-q')}{\partial q^\alpha} F_{11}^{(1)}(q, q') dq' = 0 \quad \alpha = 1, 2, 3$$

Здесь Φ — парный межмолекулярный потенциал, V — объем всей системы, v_1 — избранный молекулярный объем, $\Theta = kT$, T — температура, k — постоянная Больцмана; $F_{11}^{(1)}(q, q')$ означает плотность вероятности того, что произвольные две молекулы будут около координат q и q' , находящихся в двух различных молекулярных ячейках 1 и 2, а остальные молекулы распределены так, что в любой ячейке можно встретить не больше одной молекулы. В общем виде в работе используются функции $F_{sk}^{(p)}(q^1, \dots, q^{s+p})$, где индексы s, k и p ($s \leq k$) принимают любые целые значения. При этом имеется в виду, что в избранном объеме v_1 находятся p частиц, а распределение других частиц по остальным объемам учитывается так же, как и функцией F_{sk} .

Важным преимуществом метода условных распределений является принципиальная возможность вычисления конфигурационного интеграла по известным частичным функциям. Этой возможности лишены другие статистические методы, использующие частичные функции распределения (полные вероятности). Так, например, для системы с высокой плотностью, если учитывать только одинарную функцию распределения F_{11} , конфигурационный интеграл Q_N равен

$$Q_N = \int_0^V F_{11}(q) dq$$

Метод условных распределений обобщается на равновесное состояние многокомпонентных систем. Подробно рассматриваются двойные и тройные системы. Получены интегро-дифференциальные уравнения, определяющие частичные функции распределения разнородных молекул многокомпонентных смесей.

Обобщение метода условных распределений распространяется и на неравновесные состояния. Получены интегро-дифференциальные уравнения для введенных кинетических двухиндексных функций распределения.

Последующие результаты работы связаны с развитием приближенных методов интегрирования основных уравнений теории.

В конденсированном состоянии вещества основной вклад в конфигурационный интеграл вносят те состояния, которым соответствуют одинарные функции распределения. Это основное предположение находит затем свое подтверждение в разнообразных конкретных вычислениях, сверяемых с экспериментальными данными.

Для чистого вещества приближение, именуемое как приближение F_{11} , рассматривается для точечного и дипольного взаимодействия молекул. В этом приближении конфигурационный интеграл вычисляется так, как было приведено выше. Само уравнение, определяющее функцию распределения F_{11} , интегрируем с помощью фурье-преобразования, предварительно представив функцию $F_{11}^{(1)}$ через функцию F_{11} для точечного взаимодействия в виде:

$$F_{11}^{(1)}(q, q') = \frac{1}{v} \varphi(q, q') F_{11}(q')$$

В предположении, что функция φ зависит от расстояния между частицами, получено для функции F_{11} выражение

$$F_{11}(q) = \frac{C}{1 + \frac{1}{\Theta v} M(q)},$$

где

$$M(q) = \int_{V-v_1} \left\{ \int \frac{\partial \varphi}{\partial q^\alpha} \varphi dq^\alpha \right\} dq'$$

Конфигурационный интеграл (заметим, что $C = Q_N^{-1}$) определяется как

$$Q_N = \int_0^V \frac{dq}{1 + \frac{1}{\Theta v} M(q)}$$

Поскольку функция φ входит в окончательное выражение для конфигурационного интеграла и, в конечном счете, в уравнение состояния, то представляется возможным по данным $P-V-T$ (давление, объем и температура) определить характер ее поведения с изменением параметров системы. Выполнению такой программы посвящена значительная часть работы (глава IV), в которой и подтверждается общий характер поведения функ-

ции φ . Последнее обстоятельство особенно ценно тем, что указывает на функцию φ , как на важную характеристику конденсированной системы и в то же время подпадающую весьма детально изучению.

Данное приближение F_{11} развито также для двойных и тройных систем.

Для чистого вещества рассматривается второе приближение, именуемое как приближение F_{12} . В приближении F_{12} , как и в приближении F_{11} , показана возможность вычисления конфигурационного интеграла. В этом случае, важном для систем со сравнительно малой плотностью, задача сводится к отысканию, наряду с функцией F_{11} , также функций распределения F_{12} и F_{22} (отсюда и название рассматриваемого приближения).

Интегро-дифференциальные уравнения, определяющие частичные функции как равновесного, так и неравновесного состояния конденсированных систем, допускают выделение малого параметра. Этот параметр представляет собою отклонение молекулярного объема от некоторого минимального «собственного объема». Отыскание искомых функций условных распределений возможно в виде разложений по малому параметру (§ 4 главы III).

В главе III диссертации (§§ 6, 7) показано, что метод условных распределений может быть распространен и на квантовые конденсированные системы. Наиболее непосредственно достигается это путем введения частичных волновых функций, учитывающих условные распределения частиц системы в ее конфигурационном пространстве.

Исходя далее из уравнения Шредингера, можно получить определяющие дифференциальные уравнения для введенных частичных волновых функций. Используемые в работе аппроксимации позволяют затем искать решения в виде разложений по плотности.

В качестве приложения рассмотрена возможность отыскания функции корреляции плотности. Конкретный вид последней получен в случае, когда ларный потенциал представляет собою прямоугольную яму.

Более полное обобщение классической теории условных распределений представляется в методе вторичного квантования. При этом метод вторичного квантования основывается на введении операторов «рождения»

и «уничтожения» совокупностей частиц, определяемых условным распределением. Гамильтониан системы представляется суммой произведений двух сопряженных операторов с соответствующими весами. Такая запись гамильтониана (соответственно уравнения Шредингера) должна сказаться наиболее приемлемой в сочетании с методом функции Грина, которая конструируется из указанных выше операторов.

Глава IV посвящена приложению общей теории условных распределений применительно к классическим однокомпонентным системам. Наиболее подробно рассматриваются фазовые переходы, являющиеся поистине пробным камнем для любой статистической теории.

Как уже указывалось, теория условных распределений допускает непосредственное вычисление статистического интеграла. Для конденсированных систем достаточно ограничиться первыми тремя функциями F_{11} , F_{12} и F_{22} . Более того, как показано в диссертации, уже функция F_{11} для большинства молекулярных систем дает достаточно широкую информацию о их термодинамических свойствах. Простекает это потому, что, как уже указывалось, функция распределения F_{11} соответствует тем состояниям конденсированной системы, которые вносят основной вклад в конфигурационный интеграл.

Если фазовые переходы связаны с наличием особенностей в статистической сумме, то это непосредственно распространяется и на сами функции распределения. Такая прямая зависимость тем более ценна, что содержит в себе физические представления. Это можно проследить и на обратной зависимости. Если состояния системы не могут быть реализованы, то соответствующие им функции распределения, допустим F_{11} , должны обратиться в нуль, что обращает в бесконечность конфигурационный интеграл.

Практическая ценность метода условных распределений возрастает еще и потому, что позволяет разработать приближенные критерии переходов, не прибегая к вычислению конфигурационного интеграла, а именно позволяет судить о фазовом переходе по младшим функциям распределения.

В указанном выше приближении F_{11} получено условие фазового превращения первого рода. Это условие соответствует тому, что при некоторых значениях темпе-

ратуры и объема не реализуются равновесные состояния системы. Из приведенного выше выражения для функции F_{11} видно, что при некоторых значениях параметров знаменатель обращается в нуль. Если при этом считать, что C отлично от нуля, то все выражение лишено физического смысла. Оно может иметь смысл только, если $C = 0$, т. е. при обращении конфигурационного интеграла в бесконечность.

Возможное возражение могло состоять в том, что знаменатель выражения для F_{11} обращается в нуль при каком-то фиксированном положении частицы в молекулярном объеме v , а при других же положениях знаменатель не равен нулю. Отсюда следовало бы, что C может быть и отличным от нуля, т. е. из факта обращения подинтегральной функции в бесконечность в одной точке пространства не следует, что конфигурационный интеграл окажется расходящимся. Но с этим трудно согласиться. Если бы это было так, то, выходит, система будет существовать, хотя наиболее ожидаемые конфигурации должны быть запрещенными, что кажется совершенно невероятным. Все это означало бы, что конфигурационный интеграл содержит лабильные состояния.

На первый взгляд кажется странным и тот факт, что в условии перехода, содержащем термодинамические величины, входит и микроскопическая величина. Но прежде всего не исключена возможность, — и это действительно имеет место — что при данном значении v M одинаково для всех точек (или области) молекулярного объема, и тогда микроскопическая величина не является выделенной. А если это даже и не так, то наличие координаты частицы лишь подчеркивает приближенный характер условия фазового перехода.

К результатам, полученным с помощью указанного выше условия фазового перехода, следует отнести:

1. Рассмотрен фазовый переход жидкость — пар для чистого вещества. Получено явное выражение для пограничной кривой на плоскости объем — температура. Это позволяет показать, что известное термодинамическое доказательство того, что в окрестности критической точки пограничная кривая парабола четной степени, является утверждением основного приближения искомого выражения кривой. В этом приближении степень параболы равна двум.

Для неполярной системы получено в явном виде значение критической температуры, выраженное через параметры межмолекулярного потенциала. В качестве последнего выбран потенциал Леннарда-Джонса. Формула критической температуры проверена и дает хорошее совпадение с экспериментальными данными для большого числа веществ.

2. Детальному изучению подвергнута пограничная кривая в широких интервалах изменения температуры и объема. Установлен общий характер изменения параметров парной функции φ , определяющей вид принятых аппроксимаций. При этом удается проследить, как по мере понижения температуры и увеличения плотности усиливается «ближний порядок» во взаимном расположении частиц системы.

3. Получено выражение для температуры плавления молекулярных кристаллов кубической структуры. Температура плавления определена через параметры межмолекулярного потенциала. Указана возможность изучения молекулярных кристаллов некубической структуры.

Особенный интерес представляет то, что для образования кубической системы существенное значение имеет функция распределения F_{11} , функции же F_{12} и F_{22} существенны для образования соответствующего класса кубической системы. Для некубической структуры уже в первом рассмотрении, наряду с функцией F_{11} , следует учитывать и следующие две функции распределения F_{12} и F_{22} .

4. Более строгое условие фазового превращения, не содержащее микроскопической величины, связано с прямым вычислением интеграла состояний. Последнее выполнено в приближении F_{11} для систем с точечным взаимодействием.

5. Для чистого вещества рассматривается второе приближение, именуемое как приближение F_{12} . В этом приближении также вычисляется конфигурационный интеграл.

6. С точки зрения развиваемой статистической теории обсуждается фазовый переход второго рода. Последнему, возможно, соответствуют такие распределения, когда часть конфигураций системы оказывается нереализуемой.

7. В качестве дополнительного приложения полученного условия фазового превращения рассмотрено плавление системы с кулоновским взаимодействием частиц. Зависимость температуры плавления от параметров системы прослежена на металлах щелочных и щелочноземельных и правильно отражает факт понижения температуры плавления в данной группе с ростом порядкового номера атома.

8. Развиваемая теория фазовых переходов распространена и на полярные конденсированные системы.

Известно, что вычисление конкретных значений интегральных величин в теории дипольной поляризации молекулярных систем затруднено из-за отсутствия достаточных сведений о частичных функциях распределения. В частности, необходимо знание функции распределения для пространственного положения и ориентации молекулы по отношению к фиксированной молекуле. Отыскание указанной функции составляет актуальную задачу статистической физики. Метод ее решения развивается в диссертации.

Для полярной системы в работе используется потенциал Штокмайера, состоящий из леннард-джонсовой части и части, связанной с угловыми координатами двух молекул. Такое разделение потенциала позволяет оценить гипотетическую температуру фазового перехода для системы будь она с центральным взаимодействием при том же молекулярном объеме. Разница между указанной температурой и действительной температурой фазового перехода полярной системы позволяет оценить ее дипольную поляризацию.

Численные значения диэлектрической постоянной получены для ряда веществ в их критической фазе.

На примере конкретной молекулярной системы показано, как с понижением температуры усиливается корреляционная зависимость между угловыми и пространственными координатами диполей (последние предполагаются жесткими).

Обширной областью применения метода условных распределений являются исследования фазовых равновесий многокомпонентных систем. Последним посвящена глава V диссертации. Здесь подробно рассматриваются двойные и тройные смеси.

Не говоря уже о новом виде фазового равновесия газ — газ, известные ранее виды фазовых равновесий дополняются все новыми сведениями принципиального характера. Это и неудивительно, так как одно многообразие пограничных кривых поистине выглядит необозримым. В работе с единой точки зрения рассматриваются фазовые равновесия жидкость — жидкость, жидкость — газ и газ — газ.

Статистическое изучение многокомпонентных систем сопряжено, в принципе, с теми же трудностями, что и при изучении однокомпонентного вещества. Поэтому в известной мере аналогичны и методы их преодоления. Для двойных и тройных смесей развито соответствующее приближение F_{11} , связанное с интегрированием системы интегро-дифференциальных уравнений.

Для конденсированных двойных систем основной вклад в конфигурационный интеграл вносят состояния системы, которым соответствуют функции распределения F_{11}^a и F_{12}^a (a и b — индексы компонентов системы). Наличие сингулярности в конфигурационном интеграле связано с особенностями указанных функций распределения, а именно с нижеследующим условием:

$$1 + \frac{N_a}{\Theta v} K_{aa} + \frac{N_b}{\Theta v} K_{bb} + \frac{N_a N_b}{\Theta^2 v^2} (K_{aa} K_{bb} - K_{ab}^2) = 0,$$

где N_a и N_b — мольные доли, K — функционалы межмолекулярных потенциалов соответственно однородных и смешанных пар частиц (выражение для K аналогично приведенному выше выражению M для однокомпонентной системы).

При значениях температуры и молекулярного объема, удовлетворяющих последнему уравнению, не реализуются равновесные состояния гомогенной системы. Отсюда и следует условие расслоения двойной смеси. К отдельным результатам, полученным с помощью этого приближенного условия фазового превращения, следует отнести:

1. Установление для двойной системы формы пограничной кривой мольная доля — температура в окрестности критической точки при постоянном молекулярном объеме.

2. Получена зависимость температуры расслоения от концентрации при фиксированном молекулярном объ-

еме, а также получено уравнение критической кривой температура—объем.

Пользуясь уравнением критической кривой, можно оценить парный потенциал молекул разных сортов. Это по своему очень важно, если иметь в виду совершенно небольшой объем экспериментальных данных по смешанным потенциалам.

3. Установлены важные особенности фазового равновесия газ — газ. Открытое сравнительно недавно явление ограниченной взаимной растворимости газов при высоких давлениях значительно расширило термодинамическое учение о фазовых равновесиях. То же относится и к статистической интерпретации экспериментальных данных, приводящей к расширению имеющихся представлений о характере действия межмолекулярных сил.

При изучении фазового равновесия газ — газ было обнаружено, что кривые равновесия давление-молярная доля для систем, содержащих гелий, имеют характерный рог, примыкающий к критической точке чистого наименее летучего компонента. При повышении температуры кривые становятся более симметричными, как это имеет место для других ранее исследованных двойных систем, допускающих расслоение типа газ — газ. Первоначально предполагалось, что отмеченная выше особенность характерна только для систем, содержащих гелий.

Действительно, особенность данного расслоения удается объяснить с помощью приведенного выше статистического условия фазового превращения двойной смеси. При этом дан критерий, позволяющий установить характер ожидаемого расслоения жидкость — пар или газ — газ.

В то же время общее условие расслоения допускает наличие «рога» в окрестности критической точки одного из компонентов (по принятой терминологии расслоение первого типа) и для систем с не столь выраженным энергетическим различием компонентов, как это имеет место в случае гелиевых растворов. Система с указанным свойством была недавно исследована Д. С. Циклисом.

В работе показано, как по характеру межмолекулярного взаимодействия можно предсказать, допускает ли двойная система расслоение первого типа или нет. Составлена сводка систем с положительным и отрицатель-

ным эффектом. Для ряда систем к настоящему времени уже получено экспериментальное подтверждение ожидаемых результатов. К последним следует также отнести предсказание, что кривые фазового равновесия газ — газ должны быть замкнутыми.

Для тройных систем, применяя уже развитый метод интегрирования в данном случае трех уравнений для одинарных функций распределения F_{11}^a , F_{11}^b и F_{11}^c (a, b, c — индексы компонентов), получим их явные выражения в виде:

$$F_{11}^k = C \frac{\Delta_k}{\Delta},$$

где Δ определитель

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1 + \frac{N_a}{\theta v} K_{aa} & \frac{N_b}{\theta v} K_{ab} & \frac{N_c}{\theta v} K_{ac} \\ \frac{N_a}{\theta v} K_{ab} & 1 + \frac{N_b}{\theta v} K_{bb} & \frac{N_c}{\theta v} K_{bc} \\ \frac{N_a}{\theta v} K_{ac} & \frac{N_b}{\theta v} K_{bc} & 1 + \frac{N_c}{\theta v} K_{cc} \end{vmatrix}$$

Здесь все величины имеют прежний смысл. Определители Δ_k образуются из определителя Δ заменой соответственно первого, второго и третьего столбцов единицами.

Условием фазового перехода для тройной системы будет обращение определителя Δ в нуль.

В диссертации подробно рассматриваются два приложения условия расслоения. Если во втором случае речь будет идти о фазовых равновесиях тройной системы в традиционном смысле этого понятия, то в первом случае объектом исследования будет несколько «необычная» система (то же имеет место и для двойной смеси, о чем будет сказано ниже) и «необычность» скорее всего вытекает из нетрадиционности.

В первом случае имеется в виду фотодиссоциация бесконечно разбавленного двойного раствора (диссоциируют молекулы разбавленного вещества) в критической фазе растворителя.

Вне критической области после снятия облучения в результате рекомбинации система довольно быстро возвращается к первоначальному равновесному состоя-

нию. Напротив, в критическом состоянии растворителя процесс рекомбинации значительно удлиняется. Обладая в результате диссоциации большим запасом кинетической энергии (необходимая для фотодиссоциации энергия гораздо меньше энергии света), атомы расходятся настолько, что становятся теми броуновскими частицами, характер движения которых уже не следует известным соотношениям (о последнем речь еще пойдет ниже). Разлету атомов способствует и то, что вязкость в критической фазе на порядок меньше вязкости жидкостей. Макроскопически заметное смещение атомов длительное время не должно наблюдаться в противоположность обычному ожиданию.

Таким образом, в результате фотодиссоциации имеет место переход двойной системы в тройную, находящуюся после облучения в метастабильном состоянии. Свободные атомы находятся в термическом равновесии с молекулами растворителя. Образование новой системы приводит к смещению критической точки, что и измеряется опытным путем.

Пользуясь приведенными представлениями и условием расслоения тройной смеси, включающим в себя и критическую точку, можно дать статистическую оценку указанного сдвига температуры.

Однако дать однозначный ответ о знаке температурного смещения затруднительно без точного вычисления интегралов K , входящих в условие фазового перехода. Иначе обстоит дело с двойной системой, где возможно предсказать по имеющимся данным будет ли сдвиг температуры положительным или отрицательным, т. е. критическая температура смеси молекулярного и атомарного компонентов будет повышаться или понижаться.

Двойная система возникает в результате фотодиссоциации однокомпонентной молекулярной системы в ее критическом состоянии. Объяснение этому аналогично данному выше объяснению в случае перехода двойной смеси в тройную.

Если рассматривать стационарный режим, когда число вновь возникающих радикалов равно числу рекомбинирующих, т. е. когда при постоянной интенсивности источника света устанавливается некоторая стационарная концентрация радикалов (состав смеси постоянен), то обычное феноменологическое предположение о про-

порциональности между концентрацией атомов и изменением критической температуры получает сейчас статистическое подтверждение. И главное, устанавливается значение коэффициента пропорциональности.

В описании кинетики фотодиссоциации полагается, что скорость образования атомов пропорциональна числу поглощенных квантов света. Пользуясь опытным значением сдвига критической температуры, можно статистически оценить число молей света, поглощенных единицей объема и в единицу времени.

Второе приложение общего условия расслоения тройной системы относится к изучению многокомпонентных многофазных равновесий. В тройной системе критические явления могут наблюдаться как для равновесия жидкость-газ, так и для равновесия жидкость-жидкость. При этом критическая фаза, сосуществующая с какой-либо другой фазой, обладает степенью свободы. Не исключена возможность,— и это обнаружено экспериментально — при некотором значении температуры критические явления во всех трех фазах наступают одновременно. В данном случае система обладает двойной критической точкой.

Феноменологически невозможно предсказать точно число сосуществующих фаз при тех или иных значениях параметров, характеризующих смесь в целом. Напротив, в развиваемом статистическом методе кроется возможность описания конкретного состояния гетерогенной системы. В этом описании показано, в каком случае возможно существование критической точки высшего порядка (двойной критической точки).

* * *

Глава VI диссертации посвящена, главным образом, феноменологическим (термодинамическим) исследованиям критических явлений как в чистых, так и в двойных конденсированных системах. К результатам этих исследований относятся:

1. Разрешение имеющей место внутренней противоречивости в термодинамике бесконечно разбавленных растворов. Как показано в диссертации, термодинамические уравнения последних, не вызывающие возражений вне критической области, в ней же приводят к парадок-

сальным выводам. Так, например, оказывается, парциальный мольный объем растворителя в пределе не равен мольному объему чистого растворителя (?!).

Существование же критической фазы (в случае равновесия жидкость-пар) является несомненным экспериментальным фактом. Одной из характерных особенностей критического равновесия жидкость-пар двойной смеси как раз и является то, что оно начинается и заканчивается в критической точке чистого компонента. Каково же происхождение указанного выше противоречия?

Оказывается, что оно чисто математического происхождения и заведомо устраняется, если последовательно учитывать тот факт, что термодинамика растворов имеет дело с функциями, которые не допускают дифференцирования и интегрирования в привычном смысле. Это вызывает необходимость введения в термодинамику критических явлений так называемых обобщенных функций, что обеспечивает математическую корректность и тем самым служит превентивным средством против парадоксальных следствий. В основе исследований области критических явлений должны быть уравнения, записанные в терминах обобщенных функций.

2. Основное внимание в феноменологической части работы уделено связи процессов массопереноса с критическими явлениями. Здесь выделим следующее:

а) Вывод уравнения изотермической молекулярной диффузии в критической области расслаивания двойной жидкой системы должен последовательно основываться на том, что быстрота изменения концентрации одного из компонентов определяется градиентом его химического потенциала. Это и объясняет факт прекращения диффузии в критической точке даже при наличии значительного перепада концентрации. (В критической точке двойной системы производная химического потенциала по мольной доле обращается в нуль, что обращает в нуль термодинамическую движущую силу диффузии).

Обычный переход к градиенту концентрации утрачивает свою правомерность в критической области, что указывает на неприменимость обычного закона диффузии в форме Фика. Таким образом, критическая область выявила наличие нелинейных эффектов в молекулярных системах.

Само исходное уравнение имеет вид:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{D_0}{RT} \operatorname{div}(c \operatorname{grad} \mu),$$

где c и μ — соответственно концентрация и химический потенциал компонента; T — температура; R — газовая постоянная; D_0 — постоянная.

Используя критерий критической точки и независимость для жидкой системы парциальных объемных величин от состава, уравнение удобно переписать относительно мольной доли.

б) Показано, что в отличие от двойных жидких растворов, где оправдано предположение о независимости парциальных мольных объемов компонентов от состава, при протекании диффузии в газах (имеется в виду в дальнейшем критическая область жидкость-пар) необходим учет этой зависимости. При условии сильной зависимости мольного объема от состава молекулярная диффузия сопровождается перемещением всей массы газовой смеси.

3. В прямой связи с диффузионными явлениями проводится изучение релаксационных процессов.

а) Наличие определенной зависимости между диффузией и релаксационным механизмом проявляется при распространении звуковой волны в критическом состоянии вещества. Создающийся при неравновесном состоянии перепад химического потенциала приводит к возникновению молекулярной диффузии, описываемой нелинейным уравнением. Проведенные вычисления показывают, что время релаксации намного больше времени релаксации вне критической области.

в) Преимущество с теорией диффузии выступает непосредственным образом в теории броуновского движения в критическом состоянии вещества. Ввиду того, что в соотношении Эйнштейна, связывающем средний квадрат смещения частицы и время, коэффициент пропорциональности имеет смысл коэффициента диффузии, то в критической точке броуновская частица должна «топтаться» на месте, т. е. практически должен наблюдаться эффект прекращения броуновского движения.

Последний вывод находит свое подтверждение в более детальной стохастической схеме. Так как вне критической области скорость изменения концентрационных флуктуаций велика, можно полагать, что частица пере-

мешается в однородной среде (последнее подразумевает известное усреднение). Однако в критической области скорость флуктуаций резко падает. Устойчивые с сильной корреляционной связью флуктуации плотности определяют и поведение броуновской частицы: в этом случае движение происходит уже в неоднородной среде.

Все это вызывает необходимость известного обобщения определяющего уравнения Смолуховского в теории броуновского движения на область критической точки. Модельные представления в стохастической схеме случайных блужданий указывают на резкое различие вероятностей смещения в однородной и неоднородной средах.

Используя статистическую оценку сдвига критической температуры в результате фотодиссоциации системы, удается непосредственно определить коэффициент диффузии частицы в критической фазе среды. Последний оказывается почти на десять порядков меньше коэффициента диффузии вне критической области, что практически указывает на прекращение диффузии и служит обоснованием основной предпосылки феноменологической теории массопереноса.

Выражением броуновского движения являются и флуктуации числа молекул растворенного вещества в избранном объеме (имеется в виду бесконечно разбавленный раствор). В критической точке эти флуктуации должны быть велики. Но из-за «топтанья» молекул на месте эти флуктуации происходят очень медленно и редко. При этом справедливо общее положение: где возможны большие флуктуации, там они медленно устанавливаются и медленно рассасываются.

Этот вывод может найти еще одно подтверждение в теории теплового шума, вызываемого в проводниках при отсутствии внешней ЭДС флуктуациями потоков зарядов.

Между броуновским движением и тепловым электрическим шумом существует большая аналогия. Механизм обмена энергией сходен в обоих случаях. Критическая точка оказывает резко выраженное влияние на скорости флуктуаций (резко уменьшая их), что и приводит к сильно выраженной временной автокорреляции тепловых флуктуаций (в критическом состоянии среды моле-

кулы обладают сильной «памятью»). Последнее и должно привести к ожидаемому уменьшению теплового шума.

Есть основание полагать, что развитые в диссертации общие статистические и феноменологические методы исследования конденсированных систем найдут и другие приложения. Несомненно и обратное влияние.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. ДАН СССР, 121, 678, 1958; 134, 394, 1960; 136, 1368, 1961 (совместно с И. Р. Кричевским); 160, 1138, 1965; 163, № 3, 1965 (совместно с И. Р. Кричевским и Ю. В. Цеханской).
2. ДАН БССР, 2, 58, 1958.
3. ЖФХ АН СССР, 30, 2827, 1956; 31, 1468, 1957; 32, 1425, 2845, 1958; 35, 2095, 1961; 36, 1546, 2235, 1962; 38, 459, 528, 1964.
4. ФТТ АН СССР, 3, 577, 1962.
5. Изв. ВУЗов, Физика, № 2, 119, 1963.
6. Укр. физ. ж. АН УССР, 7, вып. 7, 1962; 9, вып. 4, 1964.
7. Инж.-физ. ж., 6, № 11, 1963 (совместно с Н. Е. Хазановой); 7, № 3, 1964.
8. Сборники: Критические явления и флуктуации в растворах, изд. АН СССР, 1960, стр. 102. Тепло- и массообмен, т. 5, изд. АН БССР, 1963, стр. 123 (совместно с Н. А. Стодольник).

Материалы диссертации докладывались на Всесоюзных совещаниях:

- 1) по физике жидкого состояния вещества (V совещание, Киев, 1961; VI совещание, Киев, 1963);
- 2) по критическим явлениям и флуктуациям в растворах, Москва, 1960;
- 3) по комплексному исследованию жидкого состояния вещества, Москва, 1963;
- 4) по структуре воды и водных растворов, Минск, 1962;
- 5) по тепло- и массообмену (I совещание, Минск, 1961. Доклад изд. АН БССР, 1961; II совещание, Минск, 1964; Доклад совместно с Н. А. Стодольник и Ж. Н. Горбатович, изд. АН БССР, 1964);
- 6) по свойствам реальных газов, Одесса, 1964.